

($R_{\text{int}} = 0.0362$). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-90) [17] und nach dem Kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren gegen F^2 verfeinert [16]. Die Wasserstoffatome, außer denen der Aminogruppen, wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert, in dem die Methylgruppen um ihre lokale Achse rotieren können. Die Wasserstoffatome der Aminogruppen konnten durch Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert und mit Abstands-Restraints verfeinert werden. Das Pentanmolekül ist über die zweizählige Achse fehlgeordnet. Für die abschließende Verfeinerung der 558 Parameter wurden 218 Restraints benutzt. In der letzten Differenz-Fourier-Synthese ergibt sich ein Minimum von -248 und ein Maximum von $+392 \text{ enm}^{-3}$. $R1 = 0.0406$ (für Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$) und $wR2 = 0.1045$ (alle Daten). $R1 = \sum ||F_o|| - |F_c|| / \sum |F_o|$, $wR2 = \{[\sum w(F_c^2 - F_o^2)^2] / [\sum w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$.

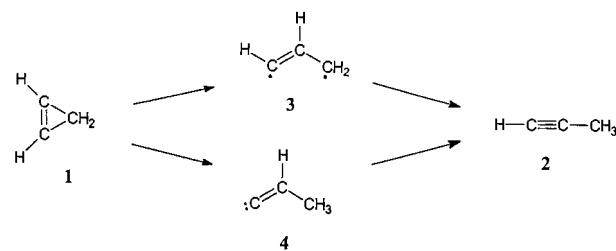
b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100052“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).

[14] Kristallographische Daten von 3: $C_{40}H_{84}Al_4N_8Si_4$, $M_r = 897.43$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 1042.2(3)$, $b = 1164.5(3)$, $c = 1218.6(3)$ pm, $\alpha = 94.67(1)$, $\beta = 107.16(1)$, $\gamma = 104.14(1)$ nm^3 , $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.103 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 488$, $\lambda = 71.073 \text{ pm}$, $T = 193 \text{ K}$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0.209 \text{ mm}^{-1}$. Die Intensitäten wurden auf einem Stoe-Siemens-Huber-Diffraktometer mit Siemens-CCD-Detektor von einem schockgekühlten Kristall im Öltröpfchen [15] mit den Abmessungen $0.9 \times 0.7 \times 0.4 \text{ mm}$ im Bereich $6.36^\circ \leq 2\theta \leq 56.56^\circ$ gesammelt. Von 21086 gesammelten Reflexen waren 6569 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0203$). Alle Daten wurden nach einem semiempirischen Verfahren absorptionskorrigiert. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-90) [17] und nach dem Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren gegen F^2 verfeinert [16]. Die Positionen der Wasserstoffatome von N-H-Bindungen wurden mit Abstands-Restraints verfeinert und die von C-H-Bindungen geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Es wurde eine Extinktionskorrektur durchgeführt. Insgesamt wurden 277 Parameter verfeinert. $R1(I > 2\sigma(I)) = 0.033$, $wR2 = 0.094$ (alle Daten). Die größten Abweichungen in der letzten Differenz-Fourier-Synthese betragen $+714$ und -439 enm^{-3} [13b].

[15] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615.

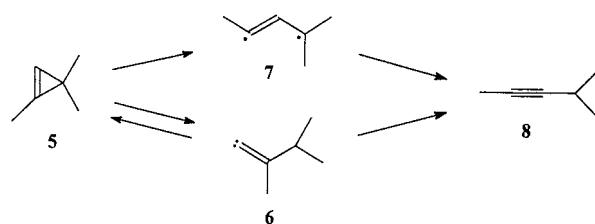
[16] G. M. Sheldrick, SHELXL-96, Universität Göttingen, **1996**.

[17] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.

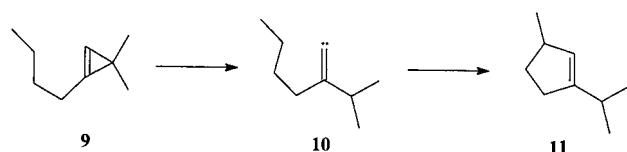


Zu dieser Zeit konnte mit experimentellen Methoden keine Entscheidung zwischen diesen beiden Alternativen getroffen werden. 1992 fanden Walsh et al.^[3] jedoch überraschenderweise, daß die Alkinbildung aus 1,3,3-Trimethylcyclopropen **5** 18mal langsamer erfolgt als aus 3,3-Dimethylcyclopropan. Nach ihrer Ansicht kann dieses Ergebnis am besten analog zur Bildung von **4** aus **1** durch das intermediäre Auftreten von aus **5** gebildetem 2-Methyl-2-isopropenyliden **6** erklärt werden.

Der Grund, warum **6** (und nicht das auf dem alternativen Reaktionspfad entstehende *trans*-4-Methylpent-2-en-2,4-diy **7**) zu einer niedrigeren Reaktionsgeschwindigkeit führen sollte, ist darin zu sehen, daß der zweite Schritt der Isomerisierung

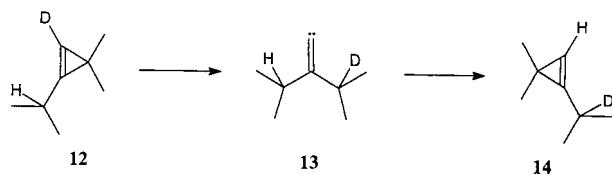


(**6** → **8**) eine Alkylverschiebung der Methyl- oder der Isopropylgruppe und nicht eine Wasserstoffverschiebung erfordert. Die erwartete niedrige Geschwindigkeit dieses Teilschritts würde diesen wahrscheinlich geschwindigkeitsbestimmend machen, zu einer niedrigen Gesamtgeschwindigkeit führen und zudem die Reversibilität des Schritts **5** → **6** implizieren.^[3] Die Hypothese von der Allgemeingültigkeit dieses Mechanismus der Alkinbildung aus Cyclopropanen über ein Vinyliden als Zwischenprodukt konnte vor kurzem durch uns weiter untermauert werden:^[4] Das aus dem Cyclopropen **9** gebildete Alkyvinyliden **10** reagiert in einer intramolekularen Abfangreaktion zum Cyclopenten **11**.



In einer ähnlichen Studie fanden Likhotvorik et al.^[5] in einem eleganten Isotopenverteilungsexperiment Hinweise auf ein Vinyliden-Intermediat.

Ihr Versuch liefert einen direkten Beweis für die Umkehrbarkeit der Ringöffnung des Cyclopropens, die Produkttausbeute war jedoch sehr niedrig (0.5% **14** bei 90% Umsatz von **12**). In



Direkte Beobachtung einer nicht entarteten Cyclopropen-Cyclopropen-Isomerisierung

Henning Hopf,* Wilhelm Graf von der Schulenburg und Robin Walsh*

Bis 1989 wurde angenommen, die thermische Isomerisierung von Cyclopropen **1** zu Propin **2** verlaufe über Propen-1,3-diy **3** als Intermediat, welches durch eine Ringöffnung gebildet werde und sich mit einer 2,3-Wasserstoffverschiebung zu **2** umlagere.^[1] In jenem Jahr schlugen Yoshimine et al.^[2] nach ab-initio-Rechnungen auf SDQCI(DZP)- und MRCl*(DZP)-Niveau einen Mechanismus vor, bei dem durch eine Ringöffnung mit synchroner 1,3-Wasserstoffverschiebung **4** entstehen und anschließend eine 2,1-Wasserstoffverschiebung zu **2** erfolgen solle.

[*] Prof. Dr. H. Hopf, Dipl.-Chem. W. K. Graf von der Schulenburg
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Hagenring 30, D-38106 Braunschweig
Telefax: Int. +531/391-5388
E-mail: H. Hopf@tu-bs.de

Prof. R. Walsh
Department of Chemistry
University of Reading, Whiteknights
GB-Reading RG6 6AD (Großbritannien)
Telefax: Int. +1734/311610
E-mail: R. Walsh@reading.ac.uk

[**] Thermische Isomerisierungen, 26. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Alexander-von-Humboldt-Stiftung gefördert. – 25. Mitteilung: G. Zimmermann, M. Nüchter, H. Hopf, K. Ibrom, L. Ernst, *Liebigs Ann. Chem.* **1996**, 1407.

einer kinetischen Studie der Pyrolyse von 1-Alkyl-3,3-dimethylcyclopropen erhielten wir weitere deutliche Hinweise auf diesen Prozeß,^[6] obwohl die wahrscheinlich isomeren Cyclopropane nur in 2–3% Ausbeute gebildet wurden und unter den Pyrolysebedingungen nicht stabil waren.

Um konkretere Anhaltspunkte für die Reversibilität des Ringöffnungsschritts der 1-Alkylcyclopropene zu erhalten, haben wir versucht, ein Beispiel zu finden, bei dem das alternative Dreiringisomer in besserer Ausbeute entsteht. Wir haben daher 1,3-Dimethylcyclopropen **15** und 1-Ethylcyclopropen **16** nach bekannten Verfahren^[7, 8] synthetisiert und die Kinetik ihres thermischen Zerfalls studiert.

Um Substanzverluste durch Oligomerisation zu vermeiden, wurden beide Verbindungen bis kurz vor Beginn der Messungen bei –26 °C aufbewahrt. Die kinetischen Studien wurden in der Gasphase in einem Pyrex-Gefäß ausgeführt, das zur Thermostatisierung in eine gerührte Salzschmelze eintauchte (statische Methode); die Temperaturschwankungen betrugen ±0.1 K. Die Gasmischungen enthielten 2±0.2% der Reaktanten (**15** oder **16**), Pentan als inneren Standard und Stickstoff. Bei jeder der fünf Meßtemperaturen (Temperaturbereich für **15** 482–522 K, für **16** 472–512 K) wurden bei einem Gesamtdruck von 50 Torr sechs bis acht Messungen nach Reaktionszeiten ausgeführt, nach denen zwischen 10 und 90% Umsatz eingetreten waren. Die Produkte wurden gaschromatisch quantitativ bestimmt (gepackte β,β'-Oxydipropionitril(ODPN)-Säule, 40 °C, FID-Detektor, elektronische Signalintegration), die Substanzen wurden unter diesen Bedingungen vollständig getrennt. Zwei typische Produktchromatogramme sind in Abbildung 1

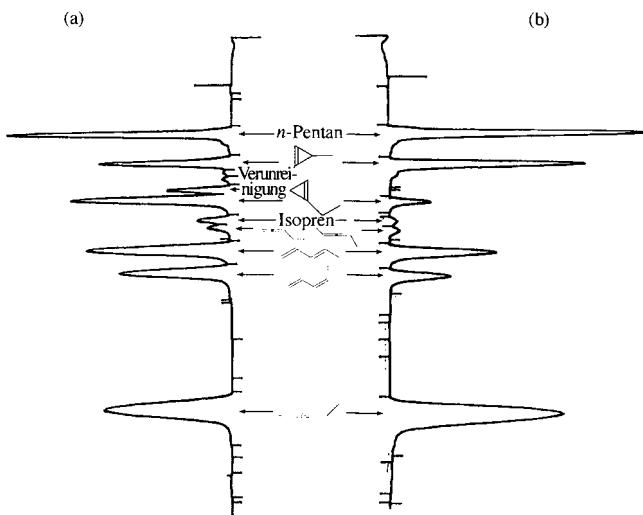


Abb. 1. Gaschromatogramm der Produkte der Cyclopropen-Pyrolyse (β,β'-Oxydipropionitril-Säule, 40 °C): a) Pyrolyseprodukte von **16**, 198.7 °C, 600 min. b) Pyrolyseprodukte von **15**, 208.4 °C, 480 min.

wiedergegeben. Die Produkte 2-Pentin **17**, (E)-1,3-Pentadien **18**, (Z)-1,3-Pentadien **19**, 2,3-Pentadien **20** und 1,2-Pentadien **21** wurden NMR-spektroskopisch identifiziert, ihre Retentionszeiten wurden anschließend mit authentischen Proben verifiziert. Verluste an C₅H₈-Isomeren traten nicht auf, 100±2% der Edukte (bezogen auf die Menge an *n*-Pantan) wurden wiedergefunden. Abbildung 2 zeigt die zeitliche Entwicklung des Zerfalls von **16**, eine ähnliche Kurve wurde bei der Pyrolyse von **15** erhalten.

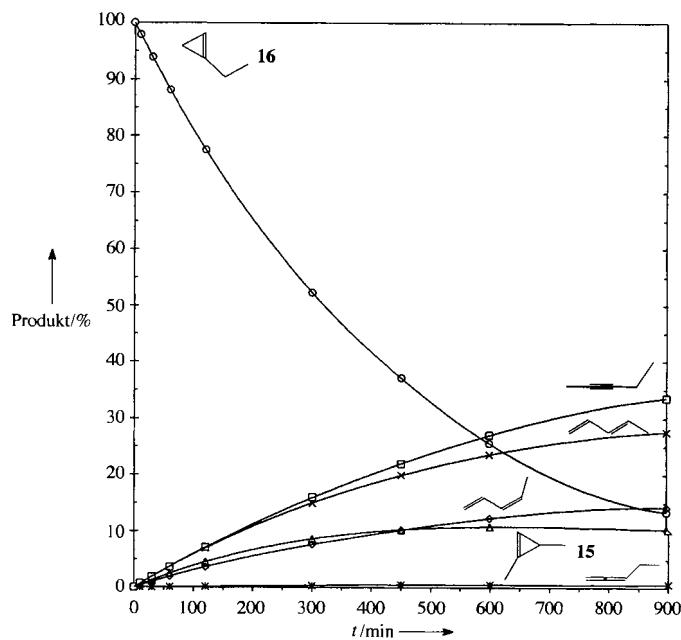


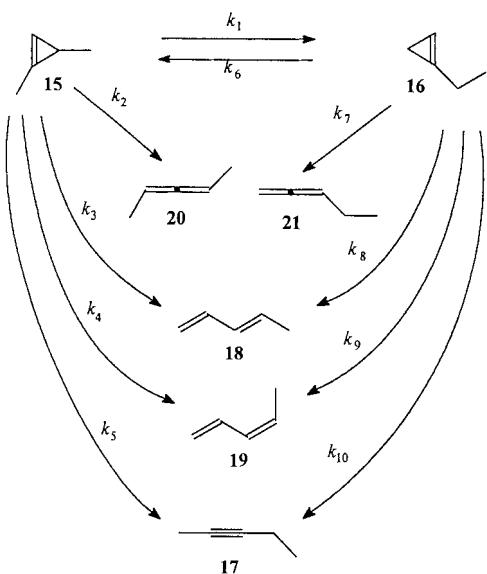
Abb. 2. Zeitliche Produktentwicklung beim Zerfall von **16** bei 198.7 °C.

Die Chromatogramme belegen die Bildung von **16** aus **15** und umgekehrt. Die Produktbildungskurven lassen erkennen, daß jedes Isomer den Charakter eines Zwischenprodukts hat, wenn es aus dem anderen Isomer gebildet wurde. Das ist in Abbildung 2 klar ersichtlich, wenn sich die Ausbeute an **15** 10% der eingesetzten Gesamtmenge an **16** nähert. Umgekehrt erreicht die Ausbeute an **16** (aus **15**) nicht mehr als 1.1%, trotzdem ist ein Maximum in den Analysedaten auch hier deutlich erkennbar. Diese Resultate beweisen die Bildung isomerer Cyclopropane und die Umwandlung von **15** in **16** und umgekehrt.

Die Geschwindigkeitskonstanten für den Abbau der Reaktanten wurden ursprünglich mit einem vereinfachten Verfahren erhalten, das die Reversibilität der Reaktion vernachlässigte und von einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung ausging. Beim Auftragen des Logarithmus der Konzentrationen des Reaktanten gegen die Zeit wurden in guter Näherung Geraden erhalten. Hieraus wurden Geschwindigkeitskonstanten ermittelt, deren Temperaturabhängigkeit die in Tabelle 1 wiedergegebenen Arrhenius-Parameter lieferte. Anschließend wurde unter Anwendung des Gear-Algorithmus eine präzisere Analyse durchgeführt, um die Bildungsgeschwindigkeiten dem in Schema 1 gezeigten Mechanismus anzupassen. Die Geschwin-

Tabelle 1. Arrhenius-Parameter der Bruttozerfallsreaktion und einzelner Reaktionspfade von 1,3-Dimethyl- **15** und 1-Ethylcyclopropen **16**.

Reaktion	$\lg(A/s^{-1})$	$E_a/kJ\ mol^{-1}$
vollst. Zers.	13.36 ± 0.08	164.0 ± 0.8
$\begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array}$	12.29 ± 0.07	166.2 ± 0.6
$\begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array}$ vollst. Zers.	13.36 ± 0.09	160.7 ± 0.9
$\begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array}$	12.26 ± 0.06	156.9 ± 0.5
$\begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array}$	13.27 ± 0.04	161.6 ± 0.4
$\begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array}$	12.85 ± 0.05	158.6 ± 0.5

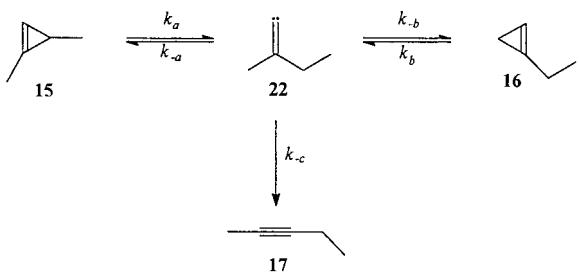


Schema 1. Mechanismus der thermischen Isomerisierung von 15 und 16.

digkeitskonstanten wurden so verfeinert, daß sie die Analysendaten bei jeder Temperatur optimal wiedergaben. Die Arrhenius-Parameter wurden für alle Produkte bestimmt, aus Platzgründen gibt Tabelle 1 aber nur diejenigen der direkten Umwandlung **15 → 16** wieder.

Durch Änderung des Gesamtdrucks, des Oberflächen/Volumen-Verhältnisses des Reaktionsgefäßes und durch Zugabe von Radikalfängern wurde bewiesen, daß es sich bei diesen Reaktionen in der Tat um homogene, unimolekulare Reaktionen an ihrer oberen Druckgrenze handelt.

Abgesehen von der großen Beweiskraft für die Beteiligung und die Wichtigkeit von Vinyliden-Intermediaten in Zerfallsreaktionen von Cyclopropenen ist mit unseren Ergebnissen noch eine tiefgreifendere Analyse möglich: Schema 2 zeigt die Reaktionspfade, bei denen Ethyl(methyl)vinyliden **22** auftritt.

Schema 2. Ethyl(methyl)vinyliden **22** als Intermediat in der Umwandlung **15 ⇌ 16**.

Die Elementarkonstanten dieses Schemas stehen in Beziehung zu den experimentellen Geschwindigkeitskonstanten.^[19] Aus ihnen können zum einen die Geschwindigkeitskonstanten der eigentlichen Ringöffnungsstufen (a) und (b) und zum anderen die relativen Geschwindigkeitskonstanten der Ringbildungsschritte (-a) und (-b) und der Alkylverschiebung (-c) für **22** ermittelt werden. Die Arrhenius-Parameter für (a) und (b) sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Konkrete Ergebnisse dieser Analyse sind erstens, daß die Ringöffnung sowohl von **15** als auch von **16** nahezu doppelt so schnell erfolgt wie die Bildung von 2-Pentin **17** über **22**. Daher gilt $k_a/k_5 = k_b/k_{10} = 1.712 \pm 0.015$ (dieser Wert ist nur in gerin-

gem Maße temperaturabhängig). Das erklärt zum Teil, warum die Alkinbildung aus 1-alkylsubstituierten Cyclopropenen so viel langsamer als diejenige aus Cyclopropenen ist, die in 1- und 2-Stellung unsubstituiert sind.^[3, 6]weitens verhalten sich, fast unabhängig von der Temperatur, $k_{-a}:k_b:k_{-c}$ wie $0.380:0.035:0.585$. Das beweist, daß (etwas entgegen unserer Erwartungen) die bevorzugte Reaktion für **22** die Wanderung einer Alkylgruppe ist. Außerdem wird deutlich, daß von den beiden anderen Schritten (der Rückbildung der Cyclopropene aus dem Vinyliden, formal über eine 1,3-H-Insertion) die Bildung von **15** um den Faktor 11 gegenüber der Bildung von **16** bevorzugt ist. Diese Bevorzugung der sekundären gegenüber der primären C-H-Insertion leuchtet unmittelbar ein. Trotz der Tendenz von **22** zur Alkylgruppenwanderung (-c) muß dieser Schritt wie vermutet^[3] relativ langsam verlaufen und eine signifikante Energiebarriere haben, da die C-H-Insertionen (-a) und (-b) konkurrieren können. Nach den Rechnungen von Yoshimine et al.^[2] liegt Methylvinyliden **4** etwa 86 kJ mol^{-1} unterhalb des Übergangszustands für die Cyclopropenumlagerung **1 → 2**. Dieser Wert entspricht der Energiebarriere für die C-H-Insertion von **4** unter Bildung von **1**. Der korrespondierende Zahlenwert von **22** mag davon geringfügig verschieden sein, dennoch muß auch hier eine nicht unbedeutliche Barriere für die Insertion existieren (eine thermochemische Abschätzung ergibt einen Wert von ca. 50 kJ mol^{-1}).^[10] Die Potentialbarriere für die Alkylgruppenwanderung muß also ähnlich hoch sein. Das steht im Gegensatz zu der zu nahezu null berechneten Barriere für die Wanderung des H-Atoms (**4 → 2**) und in der Stammverbindung Vinyliden.^[11]

Unsere Resultate eröffnen einen Weg, auf dem erheblich mehr Informationen über das Verhalten von Vinylidenen erhalten werden können, die in Hochtemperaturpyrolysen ungesättigter Kohlenwasserstoffe^[12–14], einschließlich der Oligomerisierung von Acetylen zu polycyclischen aromatischen Verbindungen,^[15] von Bedeutung sind. Alle Details dieser Studie und eine erweiterte Diskussion der Ergebnisse werden an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Eingegangen am 15. August 1996 [Z 9458]

Stichworte: Carbene · Cyclopropene · Isomerisierungen · Kinetik

- [1] H. Hopf, G. Wachholz, R. Walsh, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3579, zit. Lit.
- [2] M. Yoshimine, J. Pacansky, N. Honjou, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4198, zit. Lit.
- [3] R. Walsh, C. Wolf, S. Untiedt, A. de Meijere, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 421.
- [4] H. Hopf, A. Plagens, R. Walsh, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1467.
- [5] I. R. Likhotvorik, D. W. Brown, M. Jones, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6175.
- [6] H. Hopf, A. Plagens, R. Walsh, *Liebigs Ann. Chem.* **1996**, 825.
- [7] M. S. Baird, H. L. Fitton, W. Clegg, A. McCamley, *J. Chem. Soc. Perkin 1* **1993**, 321.
- [8] S. Arora, P. Binger, R. Köster, *Synthesis* **1973**, 146.
- [9] W. K. Graf von der Schulenburg, Diplomarbeit, Braunschweig, **1995**.
- [10] Wir danken einem Gutachter für diesen Hinweis.
- [11] T. Carrington, Jr., L. M. Hubbard, H. F. Schaefer III, W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 4347.
- [12] R. F. C. Brown, *Recl. Trav. Chim. Pay-Bas* **1988**, *107*, 655.
- [13] P. Davison, H. M. Frey, R. Walsh, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *120*, 227.
- [14] J. H. Kieffer, S. S. Sidhu, S. S. Kumaran, E. A. Irdam, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *159*, 32.
- [15] R. B. Duran, V. T. Amorebieta, A. J. Colussi, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3154–3155.