

Abb. 1. Gemessene Geschwindigkeitskonstanten k_{1-2} in wäßriger Lösung bei 25°C in Abhängigkeit vom pH-Wert. Die Ionenstärke wurde durch Zugabe von NaCl bei $I=0.1\text{ M}$ konstant gehalten. Die ausgezogene Linie wurde durch Anpassung der Funktion $k_{1-2}=k_0+k_{\text{H}^+} \cdot [\text{H}^+]$ nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt (vgl. Text).

dargestellt. Die Punkte im pH-Bereich 4 bis 6 wurden mit Natriumacetat-Pufferlösungen durch Extrapolation auf Pufferkonzentration Null erhalten; dabei wurde die Ionenstärke durch Zugabe von Kochsalz auf $I=0.1\text{ M}$ konstant gehalten. Die gefundenen Geschwindigkeitskonstanten k_{1-2} waren für ein gegebenes Pufferverhältnis linear von der Gesamtkonzentration des Puffers abhängig. Aus den Steigungen wurde ein Beitrag durch allgemeine Basenkatalyse, $k_{\text{AcO}^-}=(9.2\pm 0.5)\cdot 10^3\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$, ermittelt. Der Beitrag durch allgemeine Säurekatalyse war nicht signifikant, $k_{\text{HOAc}}<5\cdot 10^2\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$. Analoge Messungen mit 2-Amino-2-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol(Tris)/HCl-Puffern im pH-Bereich 7 bis 9 ergaben $k_{\text{Tris}}=(2.0\pm 0.1)\cdot 10^5\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$.

Aus Abbildung 1 wird ersichtlich, daß die Tautomerisierung von 1 im pH-Bereich 3 bis 9 durch eine unkatalisierte Reaktion, $k_0=(3.8\pm 0.2)\cdot 10^3\text{ s}^{-1}$, dominiert wird. Eine Geschwindigkeitskonstante dieser Größenordnung ist für die Protonierung von Wasser durch die starke C-H-Säure 1 zu erwarten: Durch Einsetzen von k_{AcO^-} und k_{Tris} in die Brønsted-Beziehung

$$\log(k_{\text{Tris}}/k_{\text{AcO}^-})=\beta[\text{p}K_{\text{a}}(\text{HTris}^+)-\text{p}K_{\text{a}}(\text{HOAc})]$$

findet man $\beta\approx 0.4$, und mit $\text{p}K_{\text{a}}(\text{H}_3\text{O}^+)=-1.74$ ergeben sich $k_{\text{H}_2\text{O}}\approx 30\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$ und $k_0\approx 2\cdot 10^3\text{ s}^{-1}$. Bei pH-Werten unterhalb 3 überwiegt die säurekatalysierte Reaktion, $k_{\text{H}^+}=(4.6\pm 0.2)\cdot 10^5\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$.

Die Deuterierungsgeschwindigkeit von Phenol wurde bei $80\pm 1^\circ\text{C}$ in $1\text{ N D}_2\text{SO}_4$ durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt, wobei die Probe jeweils für die Dauer der Messung auf 25°C abgekühlt wurde. Mit einem 400MHz-Gerät konnten die NMR-Signale der *ortho*- und *para*-ständigen Wasserstoffatome einzeln integriert werden. Die Analyse der Spektren ergab $k(\text{ortho})=(1.1\pm 0.1)\cdot 10^{-5}\text{ s}^{-1}$ und $k(\text{para})=(2.3\pm 0.2)\cdot 10^{-5}\text{ s}^{-1}$. Zur Bestimmung der gesuchten Geschwindigkeitskonstante k_{2-1} für die Ketonierung aus der beobachteten *ortho*-Deuterierungsgeschwindigkeit müssen mehrere Isotopieeffekte und statistische Faktoren berücksichtigt werden. Ein Vergleich mit Isotopieeffekten bei verwandten Reaktionen^[3, 12] liefert die Voraussage $k_{2-1}\approx 5k(\text{ortho})$. Dieser Schätzwert dürfte erfahrungsgemäß innerhalb einer Größenordnung richtig sein ($\pm 0.5\log$ -Einheiten); experimentelle Untersuchungen über die kinetischen Isotopieeffekte der Reaktion $1\not\rightleftharpoons 2$

sind im Gange. Für die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion fanden wir durch blitzlichtphotolytische Messung unter analogen Bedingungen (1 N HClO_4 , 80°C): $k_{1-2}=(5.6\pm 0.6)\cdot 10^6\text{ s}^{-1}$.

Aus dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten ergibt sich $\text{p}K\approx 11.0\pm 0.8$ für das Gleichgewicht $2\not\rightleftharpoons 1$ bei 80°C . Die Gleichgewichtskonstante bei 25°C kann durch Vernachlässigung des Entropiebeitrags zur stark exothermen Reaktion $1\rightarrow 2$ geschätzt werden (zur Fehlerabschätzung nehmen wir an $|\Delta S_{1-2}|\leq 20\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$). Es gilt dann $d(T\cdot \text{p}K)/dT\approx 0$ und somit $\text{p}K(25^\circ\text{C})\approx 13\pm 1$. Schließlich findet man für die Aciditätskonstante der C-H-Säure 1 in Wasser bei 25°C : $\text{p}K_{\text{a}}(1)=-\text{p}K+\text{p}K_{\text{a}}(2)\approx -3\pm 1$.

Eingegangen am 5. Dezember 1985,
veränderte Fassung am 13. Januar 1986 [Z 1566]

- [1] A. Lapworth, *J. Chem. Soc.* 79 (1901) 1265.
- [2] P. B. D. de la Mare, *Acc. Chem. Res.* 7 (1974) 361; J. M. Brittain, P. B. D. de la Mare in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of Functional Groups, Suppl. D*, Wiley, New York 1983, Kap. 12, S. 481.
- [3] O. S. Tee, N. R. Iyengar, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 455.
- [4] J. W. Daly, D. M. Jerina, B. Witkop, *Experientia* 28 (1972) 1129.
- [5] R. H. Thomson, *Q. Rev. Chem. Soc.* 10 (1956) 27; S. Forsén, M. Nilsson in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Carbonyl Group*, Wiley, New York 1970, S. 168; H. Hart, *Chem. Rev.* 79 (1979) 515.
- [6] J. Toulec, *Adv. Phys. Org. Chem.* 18 (1982) 1.
- [7] P. Haspra, A. Sutter, J. Witz, *Angew. Chem. 91* (1979) 652; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 617; Y. Chiang, A. J. Kresge, Y. S. Tang, J. Witz, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 460; Y. Chiang, A. J. Kresge, J. Witz, *ibid.* 106 (1984) 6392.
- [8] M.-C. Lasne, J.-L. Ripoll, J.-M. Denis, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 463.
- [9] P. H. Schippers, H. P. J. M. Dekkers, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1982, 1429.
- [10] D. M. Jerina, B. Witkop, C. L. McIntosh, O. L. Chapman, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 5578.
- [11] G. Quinkert, *Pure Appl. Chem.* 33 (1973) 285.
- [12] R. P. Bell: *The Proton in Chemistry*, 2. Aufl., Chapman and Hall, London 1973, Kap. 12; D. J. Hupe, E. R. Pohl, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 5634; A. J. Kresge, R. A. More O'Ferrall, M. F. Powell: *Isotopes in Organic Chemistry*, Vol. 7, Elsevier, Amsterdam 1985.

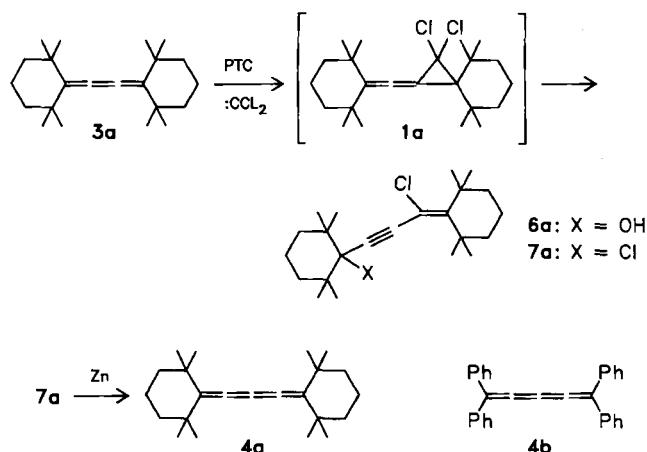
Strukturbestimmung von Pentatetraenen – Strukturvergleich von Cumulenen**

Von Hermann Irngartinger* und Wolfgang Götzmann
Professor Heinz A. Staab zum 60. Geburtstag gewidmet

Für Strukturuntersuchungen^[1] an Cumulenen synthetisierten^[2] wir das Pentatetraen 4a. Bei der Addition von Dichlorcarben an das Butatrien 3a (Phasentransfer(PTC)-Bedingungen^[3]) entstand nicht das erwartete^[2b, 4] Addukt 1a, sondern das umgelagerte Eninol 6a. Die Röntgen-Strukturanalyse^[5] zeigt eine Dehnung der Doppelbindung auf 1.348(3) Å, weil starke abstoßende Wechselwirkungen zwischen dem Chloratom und den beiden benachbarten Methylgruppen auftreten (Cl···C 3.170(3) und 3.213(3) Å). In vergleichbaren Eninen sind die Doppelbindungen 1.305–1.338 Å^[6] lang. Da das Chloratom von den beiden Methylgruppen „in die Zange“ genommen wird, ist eine Verdrillung der Doppelbindung nicht möglich (Torsionswinkel nur 4.5°). Die Schwächung der Bindung zeigt sich auch in der C=C-Schwingungsabsorption, die langwellig verschoben ist (IR 1540, Raman 1544 cm⁻¹). Durch Austausch der OH-Gruppe von 6a gegen Cl und Chlorabspaltung aus 7a mit Zinkstaub entstand das Pentatetraen 4a^[7].

[*] Prof. Dr. H. Irngartinger, Dr. W. Götzmann
Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

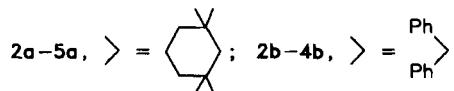
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.



Die Struktur von **4a**^[7] und seinem Tetraphenyl-Analogon **4b**^[8] bestimmten wir durch Röntgenbeugung. Beide Cumulensysteme sind linear (Abb. 1). Die endständigen Substituenten sind jeweils senkrecht zueinander angeordnet (mit Ausnahme einer packungsbedingten Abweichung von 10° in **4a**). Wegen der unterschiedlichen Hybridisierung der C-Atome sind die terminalen $C(sp^2)=C(sp)$ -Bindungen in beiden Molekülen länger als die zentralen $C(sp)=C(sp)$ -Bindungen. Die terminalen Doppelbindungen von **4b** werden durch Konjugation mit den Phenylringen signifikant verlängert; die zentralen Doppelbindungen haben dagegen in **4a** und **4b** etwa die gleiche Länge (Abb. 1). An beiden Enden des Tetraensystems **4b** nimmt jeweils nur *ein* Phenylring eine Orientierung ein, die für eine Konjugation günstig ist. Die Twistwinkel der Phenylringe zur Ebene der terminalen Doppelbindung betragen: Ring **A** und **C** 16.4 bzw. 28.2° (Ring **B** und **D** 51.3 bzw. 42.5°; Abb. 1b).

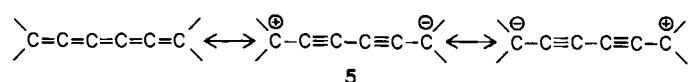
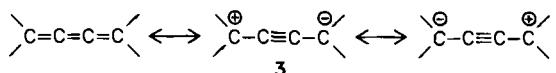
Beim Vergleich der cumulierten Doppelbindungen homologer Systeme ist ein deutlicher Unterschied zwischen

Tabelle 1. Bindungslängen [Å] der Doppelbindungen in **2a-5a** und **2b-4b** (bei Mehrfachmessung gemittelt).



Verb.	x	y	z	Lit.	
2a		1.305		[1]	
3a		1.328	1.256	[1]	
4a		1.315	1.276		
5a		1.329	1.259	1.299	[1]
2b		1.310		[9]	
3b		1.345	1.246	[10]	
4b		1.327	1.271		

Cumulenen mit gerader und ungerader Anzahl von Doppelbindungen erkennbar. In den Cumulenen mit ungerader Anzahl von Doppelbindungen (Triene **3**, Pentaene **5**; Tabelle 1) sind die terminalen Bindungen **x** um etwa 0.02 Å länger und die benachbarten Bindungen **y** um etwa 0.02 Å kürzer als die entsprechenden Bindungen in Cumulenen mit gerader Anzahl von Doppelbindungen (Allene **2**, Tetraene **4**; Tabelle 1). Demnach hat die Bindung **x** in Cumulenen mit ungerader Anzahl von Doppelbindungen etwas Einfach- und die Bindung **y** etwas Dreifachbindungscharakter:



Diese Cumulene enthalten ein 1,3-Butadien- (Triene **3**) oder 1,3,5-Hexatrien-System (Pentaen **5a**) mit Resonanz entlang der gesamten Cumulenkette, so daß auch ein Phenylring an jedem Ende einbezogen werden kann. Daher ist die Bindung **x** im Trien **3b** um etwa 0.02 Å länger und die Bindung **y** um 0.01 Å kürzer als die entsprechende Bindung im Trien **3a** mit aliphatischen Substituenten.

Bei den Cumulenen mit gerader Anzahl von Doppelbindungen ist eine Mesomerie unter Beteiligung von Dreifachbindungen nicht möglich. Diese Cumulene enthalten zwei senkrechte π -Systeme ohne gegenseitige Wechselwirkung. Die Substituenten der Allene **2** haben keinen signifikanten Einfluß auf die Länge der Doppelbindungen. Im Tetraen **4b** mit zwei senkrechten 1,3-Butadien-Systemen ist nur die Bindung **x** aufgrund des Substituenteneinflusses der Phenylringe um einen kleinen Betrag (ca. 0.01 Å) länger als im aliphatisch substituierten Tetraen **4a**.

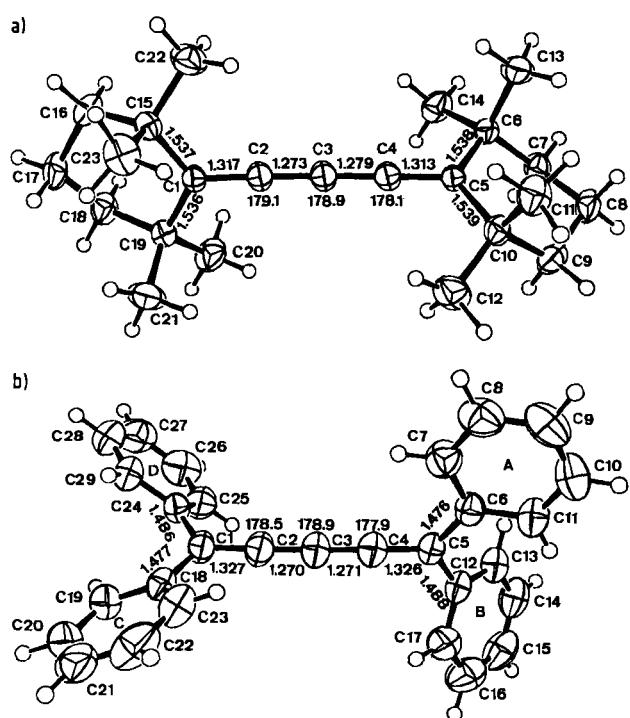


Abb. 1. Molekülstruktur von Pentatetraenen im Kristall. Bindungslängen in Å, Bindungswinkel in Grad. a) **4a**: Standardabweichungen 0.002 Å bzw. 0.1°; b) **4b**: Standardabweichungen 0.002 Å bzw. 0.1-0.2°.

Eingegangen am 5. Dezember 1985,
veränderte Fassung am 31. Januar 1986 [Z 1567/1568]

- [1] H. Irgartinger, H.-U. Jäger, *Angew. Chem.* 88 (1976) 615; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 562; H. Irgartinger, E. Kurda, H. Rodewald, A. Berndt, R. Bolze, K. Schlüter, *Chem. Ber.* 115 (1982) 967.
- [2] Synthese nach modifizierten Verfahren von a) F. Bohlmann, K. Kieslich, *Chem. Ber.* 87 (1954) 1363; b) G. Karich, J. C. Jochims, *ibid.* 110 (1977) 2680.
- [3] C. M. Starks, C. Liotta: *Phase Transfer Catalysis*. Academic Press, New York 1978; E. V. Dehmow, S. S. Dehmow: *Phase Transfer Catalysis*. Verlag Chemie, Weinheim 1980.
- [4] L. Skattebol, *Tetrahedron Lett.* 1965, 2175; E. V. Dehmow, J. Schönfeld, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 744 (1971) 42.
- [5] **6a**: $F_p = 89-90^\circ\text{C}$; farblose Blättchen aus Acetonitril. Raumgruppe $C2/c$; $Z=8$; $a=44.507(6)$, $b=8.155(1)$, $c=11.976(2)$ Å; $\beta=99.10(1)^\circ$; $\rho_{ber}=1.13$ g cm $^{-3}$. Mo $\text{K}\alpha$ -Strahlung, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Graphitmonochromator, $\sin\theta/\lambda < 0.66$ Å $^{-1}$; 5162 unabhängige Reflexe, davon 2876 beobachtet ($I > 3\sigma(I)$); $R=0.05$.
- [6] Y. Gopichand, F. J. Schmitz, J. Shelly, A. Rahman, D. van der Helm, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 5192.
- [7] **4a**: $F_p = 68-69^\circ\text{C}$, $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.13$ (s, 24 H, CH_3), 1.30-1.70 (m, 12 H, CH_2); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2060$ cm $^{-1}$ (C=C=C); UV (Cyclohexan): $\lambda_{max} = 234$, 256, 302, 342 nm ($\epsilon = 85\,000$, 32300, 481, 94); Raumgruppe $P2_1/c$; $Z=4$; $a=12.702(2)$, $b=7.588(1)$, $c=21.557(3)$ Å; $\beta=93.06(1)^\circ$; $\rho_{ber}=1.00$ g cm $^{-3}$. Meßtemperatur: $-83 \pm 1^\circ\text{C}$; Mo $\text{K}\alpha$ -Strahlung, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Graphitmonochromator; $\sin\theta/\lambda \leq 0.60$ Å $^{-1}$; 4989 unabhängige Reflexe, davon 3321 beobachtet ($I > 2.5\sigma(I)$); $R=0.041$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51796, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] Synthese von **4b** nach: R. Kuhn, H. Fischer, H. Fischer, *Chem. Ber.* 97 (1964) 1760. – Raumgruppe $P1$; $Z=2$; $a=8.646(2)$, $b=11.217(2)$, $c=11.818(1)$ Å; $\alpha=100.55(1)^\circ$, $\beta=106.92(1)^\circ$, $\gamma=74.96(1)^\circ$; $\rho_{ber}=1.16$ g cm $^{-3}$. Messung bei Raumtemperatur. Übrige Bedingungen wie in [7]. $\sin\theta/\lambda \leq 0.66$ Å $^{-1}$; 5065 unabhängige Reflexe, davon 2530 beobachtet ($I > 2.5\sigma(I)$), $R=0.038$.
- [9] H.-U. Jäger, Dissertation, Universität Heidelberg 1967.
- [10] Z. Berkovitch-Yellin, L. Leiserowitz, *Acta Crystallogr. B* 33 (1977) 3657.

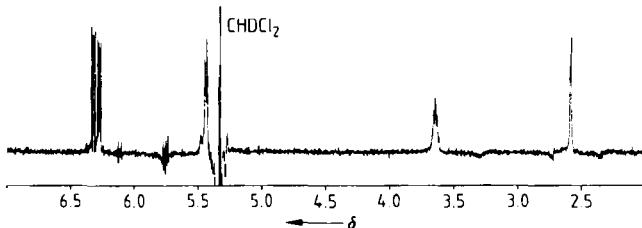
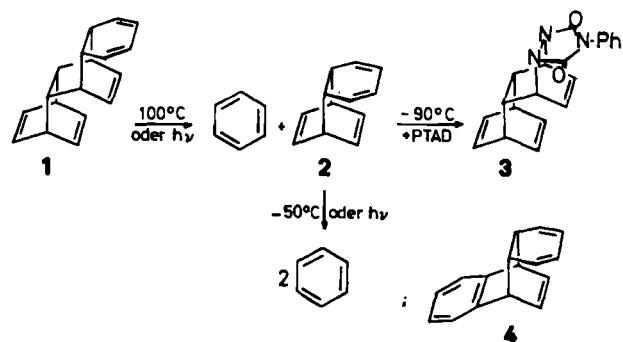


Abb. 1. 300MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von *o,p'*-Dibenzol **2** in CD_2Cl_2 bei -90°C . Das CHDCl_2 -Signal ist aus Platzgründen erheblich gekürzt.

sten des Benzolsignals. Das intermediäre Photoprodukt bildet bei -90°C mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolidion (PTAD) das Addukt **3**, dessen Struktur ebenfalls das Vorliegen von **2** anzeigen.

Die Kinetik der [4+2]-Cycloreversion von *o,p'*-Dibenzol **2** wurde durch Blitzphotolyse bestimmt^[3]. Dazu wurde eine Lösung des Tribenzols **1** in Isooctan ($8 \cdot 10^{-5}$ M) in



einer Quarzküvette ($l=10$ cm) mit dem Blitz einer Kondensatorenentladung belichtet und der Transient der UV-Absorption des gebildeten Dibenzols **2** bei 280 nm registriert. Die Lebensdauer von **2** beträgt bei Raumtemperatur ca. 0.5 s; die kinetischen Parameter des Zerfalls wurden aus neun Geschwindigkeitskonstanten im Temperaturbereich von 20-55°C abgeleitet (siehe Tabelle 2).

Zur Synthese der stabileren Addukte **5-7** wurde *p*-Benzochinon an Anthracen und Naphthalen addiert. Diese Reaktion führt bei Anthracen zu einheitlichem **5a**, während Naphthalen ein 1:1-Gemisch der Stereoisomere **6a** und **7a** liefert. Durch Hydrieren mit Zink in Eisessig erhält man **5b** und ein Gemisch aus **6b** und **7b**, die in die Bistosylhydrazone **5c-7c** umgewandelt werden. Ihr Abbau mit *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran/*n*-Hexan bei 0°C ergibt das Anthracenaddukt **5d** bzw. das 1:1-Gemisch der isomeren Naphthalenaddukte **6** und **7**.

Das Addukt **10** an den äußeren Ring von Anthracen wurde aus 4a,9,9a,10-Tetrahydroanthracen **8**^[5] erhalten. Die Cycloaddition von *p*-Benzochinon liefert das Addukt **9a**, das wie oben über die Zwischenstufen **9b** und **9c** in den Kohlenwasserstoff **9** umgewandelt wird. Vor der Dehydrierung der Tetralineinheit in **9** muß der Cyclohexadien-Ring durch Addition von 4-Ethyl-1,2,4-triazolidion als Addukt **9d** geschützt werden. Nach Bildung des Naphthalinsystems in **10d** durch Erhitzen mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan *p*-benzochinon in Tetrachlorethan wird die Schutzgruppe durch basische Hydrolyse und Oxidation mit Kupfer(II)-chlorid abgebaut.

Die erhaltenen Addukte (Tabelle 1) zerfallen zwischen 0 und 100°C einheitlich in die aromatischen Komponenten; dabei haben die (nicht getrennten) isomeren Naphthalenaddukte **6** und **7** die gleiche Lebensdauer. Zur Bestimmung der Zerfallsgeschwindigkeiten wurden entgaste Do-

Diels-Alder-Addukte von Benzol an Arene und ihre [4+2]-Cycloreversion**

Von Achim Bertsch, Wolfram Grimme* und Gerd Reinhardt

Im Kontinuum der Reaktionsabläufe für die [4+2]-Cycloreversion zwischen der gleichzeitigen und der schrittweisen Lösung zweier Einfachbindungen sollte die Rückspaltung von Diels-Alder-Addukten aus zwei Arenen der idealen Synchronreaktion am nächsten kommen. Beiden Komponenten fehlen zum Gewinn der aromatischen Resonanz zwei einfach besetzte p-Orbitale, und nur bei gleichzeitiger Bildung beider Zentren erfährt bereits der Übergangszustand einen Teil dieser Stabilisierung. Nach dem Benzoladdukt **4** an Naphthalin^[11] berichten wir jetzt über die Diels-Alder-Addukte von Benzol an sich selbst sowie an Anthracen und Naphthalen.

Das Diels-Alder-Trimer **1** von Benzol zerfällt bei 100°C zu Benzol, ohne daß das intermediäre *o,p'*-Dibenzol **2** nachgewiesen werden konnte^[2,8]. Die Rückspaltung von **1** gelingt ebenfalls durch Bestrahlung mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner durch Quarz. Führt man die Reaktion bei -90°C in CD_2Cl_2 in einem NMR-Rohr durch und verfolgt sie durch Aufnahme des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums, so beobachtet man, daß außer dem Benzolsignal weitere Signale auftreten, die vorübergehend dominieren und dann abnehmen. Diese Signale entsprechen den für *o,p'*-Dibenzol zu erwartenden Absorptionen (Abb. 1); beim Auftauen der Probe auf Raumtemperatur verschwinden sie zugun-

[*] Prof. Dr. W. Grimme, Dipl.-Chem. A. Bertsch, Dr. G. Reinhardt
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstrasse 4, D-5000 Köln 41

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der BASF AG, Ludwigshafen, gefördert.