

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 $I=0.1$ M konstant gehalten. Die ausgezogene Linie wurde durch Anpassung der Funktion $k_{1-2} = k_0 + k_H \cdot [H^+]$ 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 $I=0.1$ 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, $k_{AcO^-} = (9.2 \pm 0.5) \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, ermittelt. Der Beitrag durch allgemeine Säurekatalyse war nicht signifikant, $k_{HOAc} < 5 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Analoge Messungen mit 2-Amino-2-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol(Tris)/HCl-Puffern im pH-Bereich 7 bis 9 ergaben $k_{Tris} = (2.0 \pm 0.1) \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Aus Abbildung 1 wird ersichtlich, daß die Tautomerisierung von 1 im pH-Bereich 3 bis 9 durch eine unkatalysierte 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

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

findet man $\beta \approx 0.4$, und mit $pK_a(H_3O^+) = -1.74$ ergeben sich $k_{H_2O} \approx 30 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $k_0 \approx 2 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$. Bei pH-Werten unterhalb 3 überwiegt die säurekatalysierte Reaktion, $k_{H^+} = (4.6 \pm 0.2) \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Die Deuterierungsgeschwindigkeit von Phenol wurde bei $80 \pm 1^\circ \text{C}$ in 1 N D_2SO_4 durch ^1H -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 Ketonisierung 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 $1 \rightleftharpoons 2$

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 $pK \approx 11.0 \pm 0.8$ für das Gleichgewicht $2 \rightleftharpoons 1$ 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 $d(T \cdot pK)/dT \approx 0$ und somit $pK(25^\circ \text{C}) \approx 13 \pm 1$. Schließlich findet man für die Aciditätskonstante der C-H-Säure 1 in Wasser bei 25°C : $pK_a(1) = -pK + pK_a(2) \approx -3 \pm 1$.

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. Toullec, *Adv. Phys. Org. Chem.* 18 (1982) 1.
- [7] P. Haspra, A. Sutter, J. Wirz, *Angew. Chem.* 91 (1979) 652; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 617; Y. Chiang, A. J. Kresge, Y. S. Tang, J. Wirz, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 460; Y. Chiang, A. J. Kresge, J. Wirz, *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 Cumulen 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 $1.348(3) \text{ \AA}$, weil starke abstoßende Wechselwirkungen zwischen dem Chloratom und den beiden benachbarten Methylgruppen auftreten ($\text{Cl} \cdots \text{C}$ $3.170(3)$ und $3.213(3) \text{ \AA}$). In vergleichbaren Eninen sind die Doppelbindungen 1.305 – 1.338 \AA ^[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.

- [1] H. Irgangtinger, H.-U. Jäger, *Angew. Chem.* 88 (1976) 615; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 562; H. Irgangtinger, 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. Skattebøl, *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; $\beta = 99.10(1)^\circ$; $\rho_{\text{ber}} = 1.13 \text{ g cm}^{-3}$. $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Graphitmonochromator, $\sin \theta/\lambda \leq 0.66 \text{ \AA}^{-1}$; 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, 24H, CH_3), 1.30-1.70 (m, 12H, CH_2); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2060 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}=\text{C}$); UV (cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 234, 256, 302, 342 \text{ nm}$ ($\epsilon = 85000, 32300, 481, 941$); Raumgruppe $P2_1/c$; $Z = 4$; $a = 12.702(2)$, $b = 7.588(1)$, $c = 21.557(3)$ Å; $\beta = 93.06(1)^\circ$; $\rho_{\text{ber}} = 1.00 \text{ g cm}^{-3}$. Meßtemperatur: $-83 \pm 1^\circ\text{C}$; $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Graphitmonochromator; $\sin \theta/\lambda \leq 0.60 \text{ \AA}^{-1}$; 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-51 796, der Autoren und des Zeitschriftentitels 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; $\alpha = 100.55(1)$, $\beta = 106.92(1)$, $\gamma = 74.96(1)^\circ$; $\rho_{\text{ber}} = 1.16 \text{ g cm}^{-3}$. Messung bei Raumtemperatur. Übrige Bedingungen wie in [7]. $\sin \theta/\lambda \leq 0.66 \text{ \AA}^{-1}$; 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.

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^[1] berichten wir jetzt über die Diels-Alder-Addukte von Benzol an sich selbst sowie an Anthracen und Naphthacen.

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-

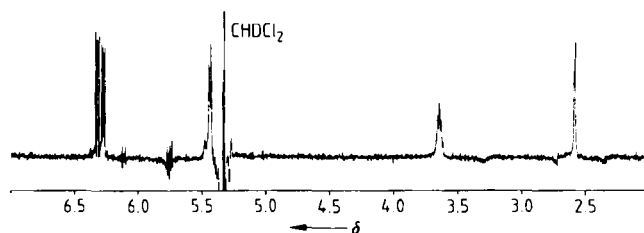
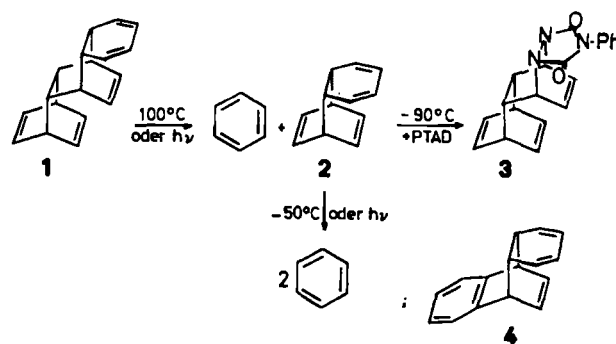


Abb. 1. 300MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von *o,p'*-Dibenzol 2 in CD_2Cl_2 bei -90°C . Das CH_2Cl_2 -Signal ist aus Platzgründen erheblich gekürzt.

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

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 ($8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) in



einer Quarzküvette ($l = 10 \text{ cm}$) mit dem Blitz einer Kondensatorentladung 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 $20-55^\circ\text{C}$ abgeleitet (siehe Tabelle 2).

Zur Synthese der stabileren Addukte 5-7 wurde *p*-Benzochinon an Anthracen und Naphthacen addiert. Diese Reaktion führt bei Anthracen zu einheitlichem 5a, während Naphthacen 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 5^[4] bzw. das 1:1-Gemisch der isomeren Naphthacenaddukte 6 und 7.

Das Addukt 10 an den äußeren Ring von Anthracen wurde aus 4a,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-triazoldion 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 Naphthacenaddukte 6 und 7 die gleiche Lebensdauer. Zur Bestimmung der Zerfallsgeschwindigkeiten wurden entgaste Do-

* 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.