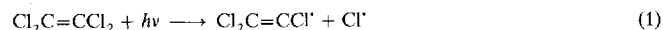


Bestimmung der Reaktionskinetik von Vinylradikalen anhand der charakteristischen Absorptionsspektren von Vinylperoxyradikalen im Sichtbaren**

Ralf Mertens und Clemens von Sonntag*

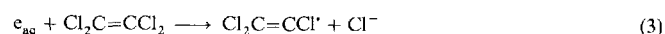
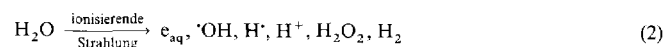
Vinylradikale sind weit verbreitet. Sie entstehen unter anderem bei der Photolyse von Vinylhalogeniden [z.B. Reaktion (1)]^[1] und treten somit beim Photoabbau von in die Umwelt gelangten chlorierten Vinylverbindungen wie Tetrachlorethen, Trichlorethen, *cis*-Dichlorethen und Vinylchlorid als Intermediate auf. Vinylchlorid und *cis*-Dichlorethen entstehen vor allem durch den bakteriellen Abbau von Tri- und Tetrachlorethen im Boden.



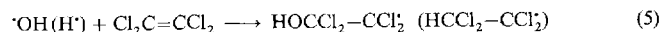
5-Bromuracil (5-BrUra) vermag in DNA die Nucleobase Thymin zu ersetzen; der 5-BrUra-substituierte DNA-Strang ist dann photolabil. Auch hier spielen Radikale vom Vinyl-Typ eine wesentliche Rolle^[2]. Vinylradikale werden außerdem durch Radikaladditionen an Acetylen und dessen Derivate erzeugt^[3].

Für unsere Untersuchungen über die UV-Photolyse von Vinylhalogeniden in Luft^[4] und in wässriger Lösung^[5] benötigten wir weitere kinetische Daten über das Verhalten von Vinylradikalen gegenüber Sauerstoff. Um zu prüfen, ob sie, wie fast alle kohlenstoffzentrierten Radikale^[6], leicht mit Sauerstoff reagieren, nutzten wir die Pulsradiolyse^[7, 8], die sich als geeignet zur Aufklärung der Bildungs- und Abreaktionen von Peroxylradikalen in wässriger Lösung erwiesen hat^[9]. Kohlenstoffzentrierte Peroxylradikale zeigen UV-Absorptionen im Bereich $\lambda \leq 300$ nm, die gewöhnlich wenig charakteristisch sind, und keine merkliche Absorption im Sichtbaren. So war für uns überraschend, daß Vinylperoxye, besonders die chlosubstituierten, eine starke Absorption im Sichtbaren aufweisen. Diese Eigenschaft kann man sich bei der Untersuchung der Kinetik von Reaktionen der Vinylperoxye, aber auch von Reaktionen der Vinylradikale, die mit deren Reaktion mit Sauerstoff konkurrieren, zunutze machen.

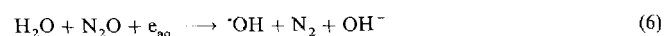
Die Vinylperoxye wurden pulsradiolytisch erzeugt^[8]. Durch einen kurzen Puls (1 μs) energiereicher Elektronen (2.7 MeV) werden in der sauerstoffhaltigen wässrigen Lösung des Vinylhalogenids (10^{-3} mol dm⁻³) zunächst solvatisierte Elektronen e_{aq}^- , OH-Radikale und H-Atome erzeugt [Reaktion (2)]. Ihre strahlenchemischen Ausbeuten sind $G(e_{\text{aq}}^-) \approx G(\text{OH}^\bullet) \approx 2.8 \times 10^{-7}$ mol J⁻¹ und $G(\text{H}^\bullet) \approx 0.6 \times 10^{-7}$ mol J⁻¹. Die solvatisierten Elektronen reagieren mit den Vinylhalogeniden schnell durch dissoziativen Elektroneneinfang zu Vinylradikalen und Halogenid-Ionen^[10] [z.B. Reaktion (3), $k_3 = 1.3 \times 10^{10}$ dm³ mol⁻¹ s⁻¹]^[11], wobei allerdings ihre Reaktion mit Sauerstoff [Reaktion (4), $k_4 = 1.9 \times 10^{10}$ dm³ mol⁻¹ s⁻¹]^[11] konkurriert; die OH-Radikale und H-Atome addieren an die



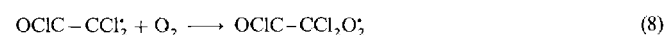
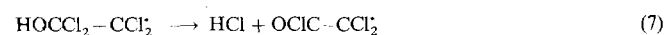
Doppelbindung des Vinylhalogenids [z.B. Reaktion (5), $k_5 = 2.6 \times 10^9$ dm³ mol⁻¹ s⁻¹]^[11], d. h. etwa die Hälfte der Radikalausbeute besteht aus Vinylradikalen.



Das Verhalten der Vinylradikale kann hier nicht getrennt von dem der OH-Adduktradikale aus Reaktion (5) betrachtet werden; jedoch kann man die OH-Adduktradikale isoliert untersuchen, indem man mit den solvatisierten Elektronen durch Vorsättigung der Lösung mit N₂O weitere OH-Radikale erzeugt [Reaktion (6), $k_6 = 9.1 \times 10^3$ dm³ mol⁻¹ s⁻¹]^[11], so daß Vinylradikale nicht mehr gebildet werden. Die OH-Adduktradikale



aus Reaktion (5) spalten rasch HCl ab [Reaktion (7), $k_7 > 7 \times 10^5$ s⁻¹]^[10]. Das Absorptionsspektrum der resultierenden Intermediate ist in Abbildung 1 dargestellt. In Gegenwart von Sauerstoff verändert sich das Spektrum, weil die entsprechenden Peroxylradikale entstehen [Reaktion (8)]. Diese zeigen die



typische, uncharakteristische UV-Absorption bei 260 nm. Aus der Peroxylbildung als Funktion der Sauerstoffkonzentration erhält man eine Geschwindigkeitskonstante k_8 von 1.2×10^9 dm³ mol⁻¹ s⁻¹. Somit entspricht das Verhalten dieser Radikale der Erwartung.

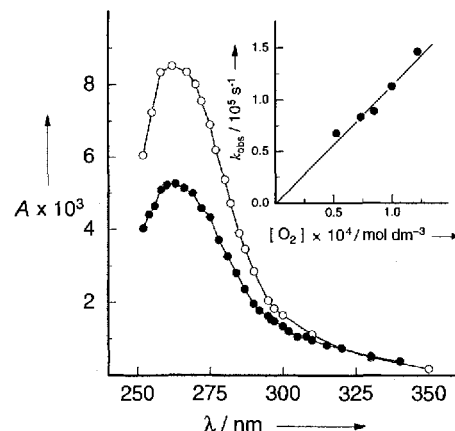
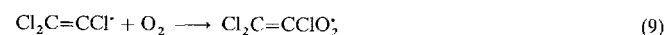


Abb. 1. Pulsradiolyse von N₂O- (○) und N₂O/O₂-gesättigten (●) wässrigen Lösungen von Tetrachlorethen (10^{-3} mol dm⁻³). Einschub: Geschwindigkeit des Aufbaus der Peroxylabsorption bei 260 nm in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration.

Wenn Ar/O₂-gesättigte, N₂O-freie Tetrachlorethenlösungen der Pulsradiolyse unterworfen werden, zeigt das Absorptionsspektrum neben einer Bande im UV auch eine starke Bande im Sichtbaren (Abb. 2). Aus den Daten in Abbildung 2 (Einschub) berechnet man eine Geschwindigkeitskonstante k_9 von ca. 3.8×10^9 dm³ mol⁻¹ s⁻¹. Da Absorption ohne Trichlorvinylradikale nicht auftritt (siehe oben), muß das Trichlorvinylradikal sehr rasch mit Sauerstoff reagieren [Reaktion (9)] und die im Sichtbaren absorbierende Spezies das Trichlorvinylperoxyl sein.



[*] Prof. Dr. C. von Sonntag, Dipl.-Chem. R. Mertens
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie
Postfach 101365, D-45413 Mülheim an der Ruhr
Telefax: Int. + 208/304-3951

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie gefördert (Projekte 02-WT-9078 und 02-WT-9288).

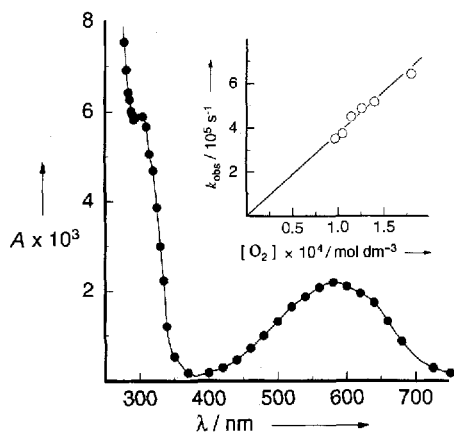


Abb. 2. Pulsradiolyse einer Ar/O₂(9/1)-gesättigten wässrigen Lösung von Tetrachlorethen. Absorptionsspektrum nach dem Ende der Reaktion mit Sauerstoff. Einschub: Geschwindigkeit des Aufbaus der Trichlorvinylperoxyabsorption bei 580 nm in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration.

Auch die Schulter bei 305 nm ist diesem Radikal zuzuordnen, da die nach OH-Addition [Reaktion (5)] entstehenden Peroxylradikale [Reaktion (8)] bei kürzeren Wellenlängen absorbieren (siehe Abb. 1).

Aus Trichlorethen, *cis*- und *trans*-Dichlorethen, 1,1-Dichlorethen und Vinylbromid wurden weitere Vinylperoxye erzeugt. Dabei liefert Trichlorethen sowohl das 1,2- als auch das 1,1-Dichlorvinylradikal, und zwar im Verhältnis 4:1 (R. Mertens, C. von Sonntag, unveröffentlichte Ergebnisse); in den übrigen Fällen tritt nur eine einzige Vinylradikalspezies auf. Die Absorptionsspektren der entsprechenden Peroxylradikale zeigt Abbildung 3; die Lage der Absorptionsmaxima sowie die mola-

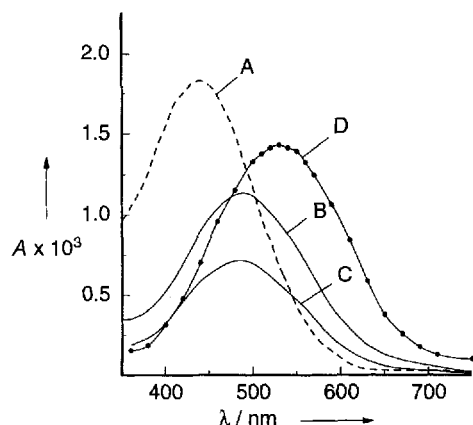


Abb. 3. Absorptionsspektren von halogensubstituierten Vinylperoxyen im Sichtbaren: A: Vinylperoxyl, B: 2-Chlorvinylperoxyl, C: 1-Chlorvinylperoxyl, D: 1,2-Dichlorvinylperoxyl/1,1-Dichlorvinylperoxyl (4/1).

ren Absorptionskoeffizienten sind in Tabelle 1 aufgeführt. Wie das Trichlorvinylperoxyl haben auch die Dichlorvinylperoxye [$\epsilon(300 \text{ nm}) \approx 3000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$] eine Schulter im UV-Bereich. Die Absorption der übrigen Vinylperoxye steigt ebenfalls unterhalb 330 nm mit abnehmender Wellenlänge an. Bei diesen ist jedoch oberhalb 280 nm keine Schulter zu sehen. Die Vinylhalogenide konkurrieren mit dem Sauerstoff um die solvatisierten Elektronen [z.B. Reaktionen (3) und (4)]. Wegen der großen Flüchtigkeit der meisten in dieser Arbeit untersuchten Vinylhalogenide sind deren Konzentrationen nicht so genau bekannt,

Tabelle 1. Absorptionsmaxima von Vinylperoxyen im Sichtbaren und die zugehörigen molaren Absorptionskoeffizienten.

Radikal	λ_{max} [nm]	ϵ [dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹]	Radikal	λ_{max} [nm]	ϵ [dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹]
H ₂ C=CHO ₂ [•]	440	1100 [a]	Cl ₂ C=CClO ₂ [•]	580	1300
ClHC=CHO ₂ [•] [b]	480	890	Uracil-5-O ₂ [•]	570	950
ClHC=CHO ₂ [•] [c]	480	900	Phenyl-O ₂ [•]	490	1600
H ₂ C=CClO ₂ [•]	480	530	Anisyl-O ₂ [•]	600	2100
ClHC=CClO ₂ [•] /Cl ₂ C=CHO ₂ [•] (4/1)	540	1100			

[a] Untergrenze; die genaue Einstellung der Vinylbromidkonzentration war wegen der großen Flüchtigkeit des Substrats schwierig. [b] Aus *cis*-1,2-Dichlorethen. [c] Aus *trans*-1,2-Dichlorethen.

daß die molaren Absorptionskoeffizienten genauer als auf $\pm 10\%$ angegeben werden können.

Mit wachsender Zahl an Chlorsubstituenten wird das Absorptionsmaximum nach Rot verschoben. Daraus kann abgeschätzt werden, daß die Energie des optischen Übergangs pro Chloratom um etwa 22 kJ mol^{-1} sinkt. Hierbei ist es unerheblich, ob sich das Chloratom in α - oder β -Stellung zur Peroxylfunktion befindet.

Welcher Übergang zu diesen überraschenden Spektren führt, ist noch nicht klar. Es sei aber angemerkt, daß Arylcarbinylperoxye ArCR₂O₂[•] [12], Analoga der Arylperoxye ArO₂[•] (vgl. Tabelle 1, siehe auch Lit. [13]), sowie Alkylthioperoxye RSO₂[•] [14] ebenfalls im Sichtbaren absorbieren. Es könnte demnach sein, daß diese Übergänge durch eine Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit dem π -System oder den Schwefel-d-Orbitalen ermöglicht werden und eine Art Charge-transfer-Banden sind (vgl. Lit. [12]).

Wenn man die erste Halbwertszeit der Vinylperoxye gegen die Pulsdosis, d. h. gegen die Anfangskonzentration der Peroxylradikale aufträgt, erhält man eine Gerade, deren Achsenabschnitt fast Null ist. Dies bedeutet, daß sie zum größten Teil mit ihresgleichen und mit den anderen Peroxylradikalen reagieren. Aus solchen Auftragungen lassen sich Geschwindigkeitskonstanten für die bimolekularen Abbruchreaktionen in der Größenordnung von $10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ abschätzen. Dies entspricht etwa dem, was für die über die OH-Addition [Reaktion (5)] entstandenen Peroxylradikale ermittelt wurde (siehe Tabelle 2).

Ein ganz anderes Verhalten zeigt jedoch das von 5-Bromuracil abgeleitete Vinylperoxyl, das schnell unimolekular zerfällt ($k = 6 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$). Es ist nicht zu erwarten, daß bei den verhältnismäßig niedrigen Peroxylkonzentrationen, die in unseren Pulsradiolyseexperimenten erreichbar sind, bimolekulare Prozesse mit diesem Zerfall signifikant konkurrieren können, und in der Tat ist dieser Zerfall anders als der der anderen untersuchten Vinylperoxye nahezu unabhängig von der Pulsdosis. Außerdem ist die Halbwertszeit unabhängig von der 5-Bromuracilkonzentration. Als Endprodukt der Zerfallsreaktion wird Isodialursäure angegeben, für deren Bildung ein unimolekularer Prozeß postuliert worden war [15], der nun erstmals experimentell bestätigt werden konnte, wenngleich die Reaktion im Detail noch aufzuklären bleibt.

Über die Anlagerung von halogenierten Alkylperoxyen an Olefine wurde kürzlich berichtet, wobei gezeigt wurde, daß die Geschwindigkeit stark von der Taft-Konstante σ^* der Olefinsubstituenten abhängt [16]. Bei unseren Untersuchungen mit Chlorolefinkonzentrationen von etwa $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ trat diese Art von Reaktion nicht auf. Dies ist auch nicht verwunderlich, weil Chlorsubstituenten an der C-C-Doppelbindung die Ge-

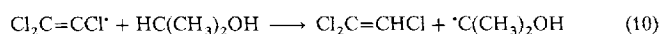
Tabelle 2. Zusammenstellung der durch Pulsradiolyse ermittelten Geschwindigkeitskonstanten. Mit einem Stern gekennzeichnete Werte wurden durch Produktanalyse bestimmt.

Reaktion	k [dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹]	Reaktion	k [dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹]
H ₂ C=CH [•] + O ₂	4.6 × 10 ⁹	ClHC=CCl [•] /Cl ₂ C=CH [•] (4/1) + Propan-2-ol	6.3 × 10 ⁶
ClHC=CH [•] [a] + O ₂	4.6 × 10 ⁹		8.4 × 10 ⁶
ClHC=CCl [•] /Cl ₂ C=CH [•] (4/1) + O ₂	4.3 × 10 ⁹	ClHC=CH [•] [a] + Propan-2-ol	5.6 × 10 ⁶
Cl ₂ C=CCl [•] + O ₂	3.8 × 10 ⁹	H ₂ C=CH [•] + Propan-2-ol	2.0 × 10 ⁵
Phenyl + O ₂	4.6 × 10 ⁹	Phenyl + Propan-2-ol	7.1 × 10 ⁶
<i>p</i> -Anisyl + O ₂	4.3 × 10 ⁹	<i>p</i> -Anisyl + Propan-2-ol	1.4 × 10 ⁷
COCl-CCl ₂ O ₂ [•] + COCl-CCl ₂ O ₂ [•]	1.0 × 10 ⁹	Cl ₂ C=CCl [•] + Methanol	2.9 × 10 ⁶
H ₂ C=CHO ₂ [•] + RO ₂ [•]	1.1 × 10 ⁹	ClHC=CCl [•] /Cl ₂ C=CH [•] (4/1) + Methanol	6.3 × 10 ⁵
ClHC=CHO ₂ [•] [a, b] + RO ₂ [•] [c]	8.8 × 10 ⁸	ClHC=CH [•] + Methanol	2.1 × 10 ⁵
ClHC=CClO ₂ [•] + RO ₂ [•] [c]	9.6 × 10 ⁸	Cl ₂ C=CCl [•] + 2-Methylpropan-2-ol	1.6 × 10 ⁵
H ₂ C=CClO ₂ [•] + RO ₂ [•] [c]	9.0 × 10 ⁸	H ₂ C=CHO ₂ [•] + Ascorbat	1.9 × 10 ⁸
Cl ₂ C=CClO ₂ [•] + RO ₂ [•] [c]	8.0 × 10 ⁸	ClHC=CHO ₂ [•] + Ascorbat	1.6 × 10 ⁸
Uracil-5-O ₂ [•] (unimolekularer Zerfall)	6.0 × 10 ⁴ [d]	ClHC=CClO ₂ [•] + Ascorbat	2.9 × 10 ⁸
Cl ₂ C=CCl [•] + Propan-2-ol	4.1 × 10 ⁷	H ₂ C=CClO ₂ [•] + Ascorbat	2.6 × 10 ⁸
	2.4 × 10 ⁷	Cl ₂ C=CClO ₂ [•] + Ascorbat	2.3 × 10 ⁸

[a] Aus *trans*-Dichlorethen. [b] Aus *cis*-Dichlorethen. [c] RO₂[•] ist das Produkt des bimolekularen Zerfall von Vinylperoxylen oder von aus der OH-Anlagerung an das Vinylhalogenid [Reaktion (5)] abgeleiteten Peroxylradikalen. [d] Dimension s⁻¹.

schwindigkeit der Reaktion drastisch erniedrigen sollten. Produktanalysen im Anschluß an den Abbau der chlorierten Olefine in wäßriger Lösung durch Radiolyse bei kleiner Dosisleistung (0.2 Gy s⁻¹) und durch Photolyse (Bestrahlungsstärke bei 254 nm 9 kW m⁻²) weisen darauf hin, daß Additionen von Vinylperoxylen an chlorierte Olefine in der Tat sehr langsam ablaufen sollten, so daß sie mit der bimolekularen Abreaktion der Peroxylradikale nicht konkurrieren können.

Wie auch in dieser Arbeit bestätigt, fehlt Vinylradikale eine merkliche Absorption in einem leicht zugänglichen Spektralbereich^[10], und es ist deshalb nicht möglich, die Geschwindigkeit ihrer Reaktionen mit einem Substrat direkt zu messen, wenn das entstehende Substratradikal ebenfalls nicht merklich absorbiert. Ein derartiges Substrat sind Alkohole: Die durch H-Abstraktion aus ihnen entstehenden Radikale absorbieren weder im UV noch im Sichtbaren intensiv^[17]. Nun gehen jedoch Vinylradikale rasche H-Abstraktionsreaktionen ein [z.B. Reaktion (10)]^[18],



und die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion kann leicht durch Konkurrenzexperimente bestimmt werden, indem man O₂ als Kompetitor einsetzt [z.B. Reaktion (9)]. Dabei kann, z.B. beim Trichlorvinylradikal, dieser Wert über zwei Wege bestimmt werden: a) produktanalytisch: bei gleichbleibender O₂-Konzentration und mit steigender Propan-2-ol-Konzentration steigt die Ausbeute an Trichlorethen; b) pulsradiolytisch: unter den gleichen Vorgaben vermindert sich die Konzentration der Vinylperoxye und damit deren Absorption. Die mit diesen Methoden ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Daraus ersieht man, daß die Geschwindigkeit der Reaktion von Chlorvinylradikalen mit Alkoholen mit der Zahl der Chlorsubstituenten zunimmt. In Methanol und 2-Methylpropan-2-ol sind die Wasserstoffatome stärker gebunden als in Propan-2-ol. Somit ist die Reaktivität gegenüber jenen Alkoholen wesentlich geringer. Diese Methode der Konkurrenz mit Sauerstoff ist nicht anwendbar, wenn die Geschwindigkeitskonstanten kleiner als 10⁶ dm³ mol⁻¹ s⁻¹ sind, die Lösungen sauerstoffgesättigt sind und die Alkoholkonzentration kleiner als ungefähr 1 mol dm⁻³ ist. Der Meßbereich kann jedoch dadurch erweitert werden, daß die Sauerstoffkonzentration in der Lösung auf etwa 10% der Sättigung verringert wird (Anwendung von Ar/O₂-Mischungen 10/1). Auf diese Weise ließen

sich auch Geschwindigkeitskonstanten im Bereich von 10⁵–10⁶ dm³ mol⁻¹ s⁻¹ bestimmen.

Vinylperoxye sind Oxidantien und können z.B. mit Ascorbat-Ionen Elektronentransferreaktionen eingehen. Die Geschwindigkeitskonstanten dieser Reaktionen wurden über den Aufbau der Ascorbatradikalabsorption bei 360 nm bestimmt. Am Beispiel des 2-Chlorvinylperoxyls wurde gezeigt, daß sein Abbau und der Aufbau des Ascorbatradikals korrespondieren. Die für die Vinylperoxye bestimmten Geschwindigkeitskonstanten (Tabelle 2) liegen im gleichen Bereich wie die für chlorierte Alkylperoxye ermittelten^[19].

Experimentelles

In Millipore-Milli-Q-gereinigtes Wasser wurde vor der Pulsradiolyse die gewünschte Ar/O₂-Mischung bis zur Sättigung eingeleitet. Danach wurde die erforderliche Menge des (meist flüchtigen) Halogenids zugefügt und durch längeres Rühren gelöst. Die Reinheit der kommerziell erhältlichen Halogenide war ≥98%. Wegen der hohen Geschwindigkeit der Reaktion der Halogenide mit solvatisierten Elektronen [Reaktion (3)] haben die geringen Verunreinigungen (≤2%) keinen Einfluß auf die Ausbeute an Vinylradikalen und somit auf die beobachteten Spektren. Der Pulsradiolyseaufbau wurde kürzlich beschrieben [8]. Einige weitere Radiolyseexperimente wurden mit ⁶⁰Co-γ-Strahlung bei einer Dosisleistung von 0.26 Gy s⁻¹ durchgeführt.

Eingegangen am 11. Dezember 1993 [Z 6554]

- [1] a) J. G. Calvert, J. N. Pitts, Jr., *Photochemistry*, Wiley, New York, 1966; b) P. G. Sammes in *The Chemistry of the Carbon-Halogen Bond, Part 2* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, London, 1973, S. 747.
- [2] a) F. Hutchinson, W. Köhnlein, *Prog. Mol. Subcell. Biol.* **1980**, 7, 1; b) C. von Sonntag, *The Chemical Basis of Radiation Biology*, Taylor and Francis, London, 1987.
- [3] a) R. F. Anderson, D. Schulte-Frohlinde, *J. Phys. Chem.* **1978**, 82, 22; b) D. Schulte-Frohlinde, R. Anker, E. Bothe in *Oxygen and Oxy Radicals in Chemistry and Biology* (Hrsg.: M. A. J. Rodgers, E. L. Powers), Academic Press, New York, 1981, S. 61.
- [4] H. Scheytt, H. Esrom, L. Prager, R. Mehnert, C. von Sonntag in *Non-thermal Plasma Techniques for Pollution Control, Part B: Electron Beam and Electrical Discharge Processing* (Hrsg.: B. N. Penetrante, S. E. Schultheis) (NATO ASI Ser. Ser. G **1993**, 34 B, 91).
- [5] C. von Sonntag, G. Mark, R. Mertens, M. N. Schuchmann, H.-P. Schuchmann, *Aqua (London)* **1993**, 42, 201.
- [6] P. Neta, R. E. Huie, A. B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1990**, 19, 413.
- [7] a) K.-D. Asmus, *Methods Enzymol.* **1984**, 105, 167; b) *Pulse Radiolysis* (Hrsg.: Y. Tabata), CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 1991.
- [8] C. von Sonntag, H.-P. Schuchmann in *Oxygen Radicals in Biological Systems, Part C (Methods Enzymol.)* **1994**, 233, 3.
- [9] C. von Sonntag, H.-P. Schuchmann, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1229.
- [10] R. Köster, K.-D. Asmus, *Z. Naturforsch. B* **1971**, 26, 1108.
- [11] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, A. B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, 17, 513.

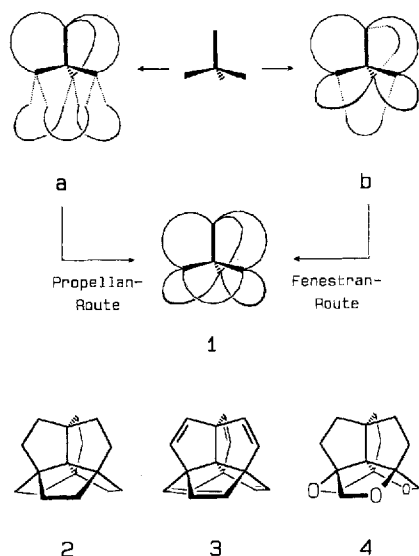
- [12] D. V. Avila, J. Luszyk, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6576.
 [13] M. P. Sommeling, P. Mulder, R. Louw, D. V. Avila, J. Luszyk, K. U. Ingold, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8361.
 [14] G. G. Jayson, D. A. Stirling, A. J. Swallow, *Int. J. Radiat. Biol.* **1971**, *19*, 143.
 [15] E. Gilbert, D. Schulte-Frohlinde, *Z. Naturforsch. B* **1970**, *25*, 492.
 [16] Z. B. Alfassi, R. E. Huie, P. Neta, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6835.
 [17] K.-D. Asmus, A. Henglein, A. Wigger, G. Beck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 756.
 [18] a) E. Gilbert, G. Wagner, D. Schulte-Frohlinde, *Z. Naturforsch. B* **1971**, *26*, 209; b) E. Gilbert, G. Wagner, *ibid.* **1972**, *27*, 644; c) E. Gilbert, C. Cristallini, *ibid.* **1973**, *28*, 615.
 [19] a) J. E. Packer, R. L. Willson, D. Bahnmann, K.-D. Asmus, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1980**, 296; b) M. Lal, C. Schöneich, J. Mönig, K.-D. Asmus, *Int. J. Radiat. Biol.* **1988**, *54*, 773.

Synthese centrohexacyclischer Kohlenwasserstoffe über die Propellan-Route: Centrohexaindan und Tribenzocentrohexaquinan**

Dietmar Kuck*, Bernd Paisdor und Detlef Gestmann

Dr. Howard E. Simmons, Jr., zum 65. Geburtstag gewidmet

Der Aufbau centrohexacyclischer Kohlenstoffgerüste der allgemeinen Struktur **1** (Centrohexacyclane^[1]; Schema 1) ist nach wie vor eine Herausforderung der organischen Polycyclench-

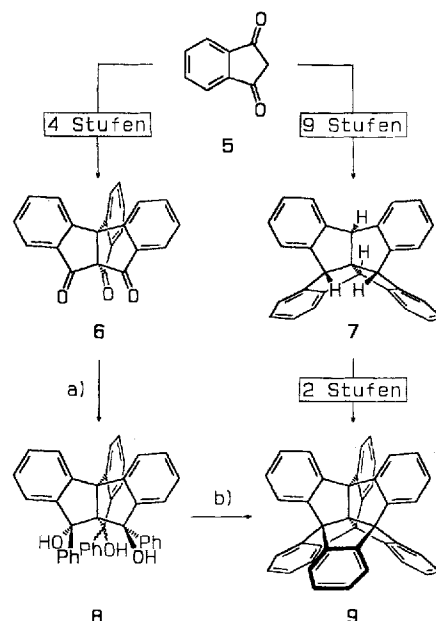


Schema 1.

mie. In derartigen Strukturen bilden sechs anellierte Carbocyclen mit fünf neopentanartig verknüpften quartären Kohlenstoffatomen ein Mikrogitter mit nichtplanarer Topologie^[2]. Die Verbindungen mit sechs miteinander verschmolzenen Cyclopentanringen sollten vergleichsweise spannungsarm sein^[1,3], so enthält der noch immer unbekannte Grundkörper, das Centrohexaquinan **2**, weitgehend unverzerrt beispielsweise die Gerüste von Perhydrotriquinacen und von all-*cis*-[5.5.5]Fenestran und kann als Kondensationszentrum von vier Pentagon-Dodecahe-

dran-Einheiten aufgefaßt werden^[1]. Nichtsdestotrotz müssen Synthesewege zu **2** oder zum erstmals 1978 vorgeschlagenen Centrohexaquinacen **3**^[4] erhebliche sterische Kompression und/oder Fragmentierungen zwischen den zusammenzufügenden Molekülsegmenten umgehen. So ist es nicht verwunderlich, daß centrohexacyclische Kohlenwasserstoffe^[5,6] und auch die entsprechenden Heterocyclen^[7-9] bisher äußerst selten sind. Der gezielte Aufbau eines centrohexacyclischen Kohlenstoffgerüsts gelang bisher nur einmal, nämlich bei der Synthese des sechsfach benzoanellierten Derivats von **2**, Centrohexaindan **9**^[5]. Wir haben nun einen neuen Zugang zu **9** und zu centrohexacyclischen Triethern vom Typ des „Simmons-Paquette-Moleküls“ **4**^[8,9] entdeckt und eine Synthese neuer Tribenzocentrohexaquinane entwickelt.

Bei unserer ersten Synthese von **9** wurde das bereits hochkondensierte und daher gegen Fragmentierung geschützte Fenestrandan **7** zweifach überbrückt (Weg **b** zu **1** in Schema 1 und Weg **5** → **7** → **9** in Schema 2). Eine neuere, alternative Synthese zu dieser Fenestran-Route, die Propellan-Route, geht von 9,10,11-Triptindantrion **6**^[10] aus, einem in nur vier Stufen aus 1,3-Indandion **5** gut zugänglichen [3.3.3]Propellan (Weg **a** zu **1** in Schema 1 und Weg **5** → **6** → **8** → **9** in Schema 2).



Schema 2. Synthese von Centrohexaindan **9** über die Propellan-Route und über die Fenestran-Route. **5** → **6**: Lit. [10]; **5** → **9**: Lit. [5]. a) PhLi (20 Mol) in Benzol/Et₂O/*c*-C₆H₁₂, H₂O; b) H₃PO₄/Xylol, Δ; Ausb. 40% von **6**.

Triptindantrion **6** addiert überraschend gut drei Äquivalente aliphatischer Grignardverbindungen wie CH₃MgBr und C₆H₅CH₂MgBr ohne Ringöffnung. Phenylmagnesiumbromid reagiert mit **6** nur mit zwei Äquivalenten^[10]; verwendet man jedoch Phenyllithium in schlecht solvatisierendem Medium, so läßt sich auch die dreifache Addition erzwingen. Nach der Hydrolyse erhält man ein Gemisch isomerer Triole **8**, die sich unter Säurekatalyse zu **9** cyclodehydratisieren lassen. Mit diesen beiden Schritten, in denen insgesamt sechs C-C-Bindungen geknüpft werden, ist Centrohexaindan **9** in nurmehr sechs Stufen und in Gesamtausbeuten bis zu 24% aus **5** zugänglich^[11].

Die Propellan-Route konnten nun auch erstmals zum Aufbau von Centrohexaquinanen mit partieller Benzoanellierung genutzt werden. Schema 3 zeigt den Syntheseweg zum Tribenzocentrohexaquinan **14**. Zu diesem Zweck mußte ein C₂-Synthon gefunden werden, mit dem sich analog der Sequenz **6** → **8** → **9**

[*] Dr. D. Kuck, Dr. B. Paisdor, Dipl.-Chem. D. Gestmann
 Fakultät für Chemie der Universität
 Universitätsstraße 25, D-33615 Bielefeld
 Telefax: Int. + 521/106-6146

[**] Benzoanellierte Centropolyquinane, 18. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. – 17. Mitteilung: [7b].