

Wasserstoffübertragungen, Teil 4¹⁾

Mechanismus der stereoselektiven Wasserstoffübertragung von 1,2-Dihydronaphthalin auf Tetracyanethen

Albert Heesing* und Wolfgang Müllers

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 8. März 1979

Die Wasserstoffübertragung von 1,2-Dihydronaphthalin (**1**) auf Tetracyanethen (**2**) verläuft hoch stereoselektiv. Die kinetischen Isotopeneffekte widerlegen aber einen electrocyclicen Ablauf und beweisen, daß ein ionischer, mehrstufiger Mechanismus vorliegt. Ein sterisch fixiertes Ionenpaar ist Ursache der Stereoselektivität.

Hydrogen Transfer Reactions, Part 4¹⁾

Mechanism in the Stereoselective Hydrogen Transfer from 1,2-Dihydronaphthalene to Tetracyanoethene

The hydrogen transfer between 1,2-dihydronaphthalene (**1**) and tetracyanoethene (**2**) is highly stereoselective. Kinetic isotope effects exclude an electrocyclic reaction and support an ionic multi-step mechanism. Stereoselectivity is caused by steric fixation in the intermediate ion pair.

Bei Wasserstoffübertragungen zwischen zwei Molekülen, die ohne Zugabe eines Katalysators bei erhöhter Temperatur ablaufen, sind zwar oft alle strukturellen Bedingungen erfüllt, durch die electrocycliche Wasserstoffübertragungen im Grundzustand symmetrierlaubt²⁾ werden. In Konkurrenz dazu sind aber auch radikalische und ionische Mechanismen möglich. So wurden für die Wasserstoffabspaltung aus Dihydroaromaten durch Olefine wiederholt Synchronmechanismen vorgeschlagen^{2,3,4)}, aber z. T. widerlegt^{5,6)}. Vielfach laufen radikalische, sterisch unspezifische Reaktionen ab. Bei Einsatz von Chinonen als Wasserstoffakzeptoren⁷⁾ wurden – neben electrocyclicen⁸⁾ – vor allem ionische Mechanismen diskutiert^{9,10)}. Man fand keine oder nur geringe Stereoselektivität^{6,9,10)}. Isotopeneffekte deuten teils auf einen Elektronenübergang¹¹⁾, teils auf die Abspaltung von ein¹⁰⁾ oder zwei¹²⁾ Wasserstoffen im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt hin.

Wir haben die Wasserstoffübertragung von 1,2-Dihydronaphthalin (**1**) auf acyclische, elektronegativ-substituierte Olefine, besonders auf Tetracyanethen (**2**), untersucht.

Die dehydrierende Wirkung von **2** wurde von Longone entdeckt¹³⁾ und oft angewandt, da die Reaktionen infolge der Cyanaktivierung der Doppelbindung¹⁴⁾ schon bei niedriger Temperatur ablaufen, so daß radikalische Nebenreaktionen⁶⁾ vermieden wer-

den. Zum Mechanismus wurden verschiedene Vorschläge gemacht: vollständiger¹⁵⁾ oder teilweiser¹⁶⁾ Ablauf über ein En-Produkt sowie – in Analogie zur Dehydrierung durch Chinone – ionische Mechanismen¹⁷⁾.

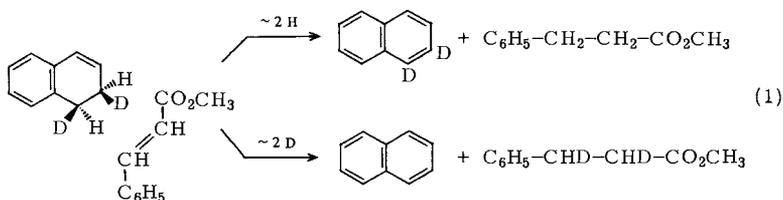
Als Dihydroaromat wurde **1** gewählt, da es mit **2** ausschließlich unter Dehydrierung reagieren soll¹⁸⁾, während viele Olefine zur Adduktbildung mit **2** neigen. Zur Aufklärung des Mechanismus mußten neben Kinetik und Stereochemie der Reaktion auch die kinetischen Isotopeneffekte untersucht werden.

1. Dehydrierung von 1,2-Dihydronaphthalin (**1**) durch zweifach elektronegativ-substituierte Olefine

Wir haben gezeigt⁵⁾, daß die Wasserstoffübertragung von **1** auf ein zweites Molekül **1** erst bei 300°C und dann nach einem sterisch unspezifischen Radikalmechanismus abläuft.

Um die Reaktivität des Akzeptors zu erhöhen, setzten wir Olefine ein, die durch elektronegative Gruppen substituiert waren. Aus Zimtsäure-methylester entstand auch (bei ca. 280°C) das Reduktionsprodukt in guter Ausbeute. Daneben war aber **1** bei der hohen Reaktionstemperatur zum Teil disproportioniert.

Diese Wasserstoffübertragung lief nicht stereoselektiv ab: aus [*cis*-1,2-D₂]-**1**^{5,19)} wurden nicht nur *cis*-ständige Wasserstoffe eliminiert (Tab. 1). Dies hätte ausschließlich zur Bildung von Produkten führen müssen, die nicht- oder dideutert sind.



Der hohe D₁-Gehalt in beiden Produkten zeigt, daß keine electrocyclische Reaktion abgelaufen ist. Die Befunde sprechen für einen Radikalmechanismus wie bei der Disproportionierung von **1**⁵⁾, wobei jetzt der Ester der bessere Wasserstoffakzeptor ist.

Tab. 1. Deuteriumgehalt der Produkte bei der Reaktion von [*cis*-1,2-D₂]-**1** mit Zimtsäure-methylester

Produkt	Ber. a)			Deuteriumgehalt (%)			Gef.
	D ₀	D ₁	D ₂	D ₀	D ₁	D ₂	
Naphthalin	50	0	50	12.2	34.5	53.3	
Dihydrozimtsäure-methylester	50	0	50	68.1	26.4	5.5	

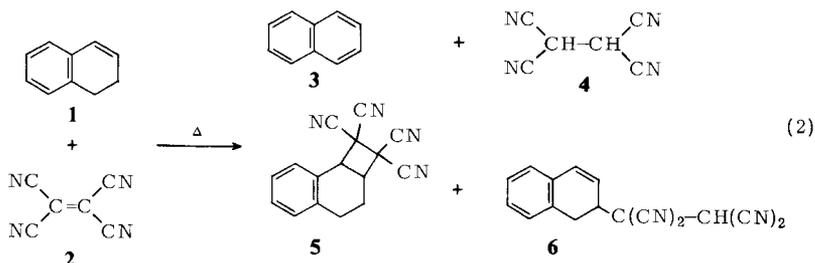
a) Berechnet für eine *cis*-Übertragung. Falls primäre kinetische Isotopeneffekte auftreten (vgl. Kap. 5), erhöhen sie den D₂-Gehalt im Naphthalin und senken den im Ester – zu Lasten bzw. zugunsten des D₀-Gehalts.

Maleinsäureanhydrid und Fumarsäuredinitril wurden durch **1** kaum noch hydriert, da bei Temperaturen um 230°C bevorzugt Nebenreaktionen abliefern.

Dagegen erfolgt die Dehydrierung durch Tetracyanethen (**2**) schon bei 100°C schnell und in guter Ausbeute¹⁸. Ihr Mechanismus konnte daher näher untersucht werden.

2. Produkte der Reaktion von 1,2-Dihydronaphthalin (**1**) mit Tetracyanethen (**2**)

Hauptprodukte der Reaktion von **1** mit **2**, die wir in verschiedenen Lösungsmitteln unter striktem Sauerstoffausschluß meist bei 100°C durchführten, sind Naphthalin (**3**) und 1,1,2,2-Tetracyanethan (**4**). Daneben entstehen in Ausbeuten von ca. 2 bzw. 8% die beiden 1:1-Addukte **5** und **6**, die durch fraktionierte Kristallisation getrennt wurden²⁰.



Die Konstitution von **5** als [2 + 2]-Cycloadditionsprodukt ergibt sich vor allem aus dem ¹H-NMR-Spektrum, das in chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten deutliche Analogie zum [2 + 2]-Cycloadditionsprodukt aus Inden und **2**²¹) aufweist.

Für **6** hatten wir die Konstitution eines En-Produktes **7** erwartet, da diese als Zwischenstufen der Wasserstoffübertragung beschrieben sind^{15,16}). Mit dieser Formel waren aber die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren nicht vereinbar. Die hohe Extinktion des π-π*-Überganges bei 271 nm (lg ε = 4.0) sprach für ein 1,2-Dihydronaphthalin-Derivat. **6** erwies sich als identisch mit dem En-Produkt, das aus 1,4-Dihydronaphthalin und **2** schneller und in höherer Ausbeute entsteht:



Mit der Formel **6** stehen alle spektroskopischen Daten in Einklang. Beim Erhitzen zerfällt **6** in **3** und **4**.

Da diese Spaltung bei etwa gleicher Temperatur abläuft wie die Reaktion zwischen **1** und **2**, mußte damit gerechnet werden, daß die Wasserstoffübertragung zumindest teilweise über **6** verläuft^{15,16}). Dies sollte durch kinetische Untersuchungen geklärt werden.

3. Kinetische Untersuchungen der Reaktion von **1** mit **2**

Die Reaktion wurde bei 100°C unter striktem Sauerstoffausschluß durchgeführt. Das nichtumgesetzte **2** konnte als Charge-Transfer-Komplex mit Benzol UV-spektrometrisch, **3** sowie nichtumgesetztes **1** gaschromatographisch bestimmt werden.

Wurde **1** im (meist fünffachen) Überschuß eingesetzt, um eine Reaktion pseudoerster-Ordnung an **2** zu erreichen, so entsprach die Konzentrationsabnahme an **2** zwar streng einem Gesetz erster Ordnung. Wurde jedoch die Anfangskonzentration an **1** ($c_0(\mathbf{1})$) variiert, so fand man nicht, wie für eine Reaktion erster Ordnung an **1** erwartet, daß α ($= k_2 \cdot c_0(\mathbf{1})$) linear mit $c_0(\mathbf{1})$ ansteigt und k_2 von $c_0(\mathbf{1})$ unabhängig ist. Vielmehr sinken die k_2 -Werte bei steigendem $c_0(\mathbf{1})$ (Tab. 2). Dies wird durch den Charge-Transfer-Komplex verursacht, der aus **1** und **2** in einem schnellen Vorgleichgewicht entsteht ($\lambda_{\max} = 570$ nm). Die Abnahme der k_2 -Werte zeigt, daß die Folgeschritte vom Komplex und/oder den freien Komponenten ausgehen können, während andere Wege, z. B. die Reaktion des Komplexes mit einer der Komponenten (wie im System **2**/*N*-Methylanilin²²), auszuschließen sind²²).

Tab. 2. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von **1** und **2** von $c_0(\mathbf{1})$

$c_0(\mathbf{1})^a)$ (mol/l)	Gef.	$\alpha \cdot 10^5$ (s ⁻¹) ^{b)}	Ber. ^{c)}	$k_2 \cdot 10^5$ (l · mol ⁻¹ · s ⁻¹)
0.488	4.7 ₅		(4.7 ₅)	9.7 ₃
0.867	7.6 ₁		8.4 ₄	8.7 ₈
1.224	10.0 ₉		11.9 ₁	8.2 ₄
1.425	11.3 ₇		13.8 ₇	7.9 ₆

a) 1,2-Dichlorethan; 100°C. – b) $\alpha = k_2 \cdot c_0(\mathbf{1})$. – c) Berechnet für eine lineare Korrelation zwischen α und $c_0(\mathbf{1})$.

Dann wurde die Konstante für den thermischen Zerfall von **6** unter den Reaktionsbedingungen der Umsetzung von **1** mit **2** ($k_1(\mathbf{6}) = 5.8_3 \cdot 10^{-5}$ s⁻¹) ermittelt. Sie hat somit etwa die gleiche Größe, wie die Konstante α für die Konzentrationsabnahmen an **2** ($\alpha = 4.7_5 \cdot 10^{-5}$ s⁻¹).

Alle kinetischen Ergebnisse können mit dem in (3) angegebenen Modell erklärt werden, wobei sich die Zwischenstufe **8** aus den späteren Versuchen zur Stereochemie und den kinetischen Isotopeneffekten als enges Ionenpaar ergibt.

Tab. 3. Anteil der Folgereaktionen, die von der Zwischenstufe **8** ausgehen

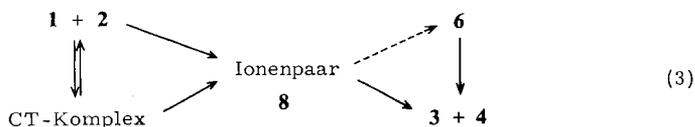
Zeit (min)	Umsatz an 2 (%)	Gef. ^{a)}	Ausbeute an 3 (%) Ber. ^{b,c)}	Ber. ^{b,d)}
31	8.6	4.7	0.4	(6.1)
53	14.4	10.0	1.3	10.2
74	20.7	13.8	2.3	14.1
94	23.0	18.1	3.6	17.6
118	28.7	22.1	5.4	21.7
144	33.3	27.2	7.7	25.9
177	39.9	32.0	10.8	31.1

a) Experimentelle Bedingungen: siehe Experimenteller Teil, Kap. 4.2.

b) Berechnet mit den Werten $\alpha = 4.7_5 \cdot 10^{-5}$ s⁻¹ und $k_1(\mathbf{6}) = 5.8_3 \cdot 10^{-5}$ s⁻¹.

c) Berechnet für eine ausschließliche Bildung von **3** und **4** aus **6**.

d) Falls **8** zu 30% in **6**, zu 70% direkt in **3** und **4** übergeht.



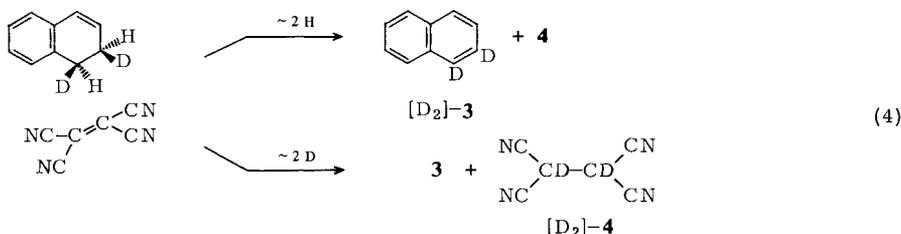
Das Ionenpaar geht nur zum geringen Anteil in das Addukt **6** über, vorwiegend reagiert es zu **3** und **4**: die Konzentrationszunahme an **3** während der Reaktion läßt sich rechnerisch nur simulieren, wenn man annimmt, daß **8** zu ca. 30% in **6**, aber zu ca. 70% direkt in **3** und **4** übergeht (Tab. 3).

Wegen der allmählichen Bildung von **6** steigt der Anteil an **3** und **4**, der über das Addukt **6** gebildet wird, während der Reaktion langsam an (von ca. 10% bei einem Umsatz von 40% auf ca. 30% zu Ende der Reaktion).

4. Stereochemie der Wasserstoffübertragung von **1** auf **2**

Hierzu benötigten wir die beiden *cis-trans*-Isomeren von [1,2-D₂]-**1**, deren Synthese und Deuterierungsgrad wir schon beschrieben haben⁵⁾.

Bei einer Synchronreaktion mit **2** muß der Deuteriumgehalt der Produkte eine typische Bevorzugung bestimmter Isotopomerer zeigen, wie an [cis-1,2-D₂]-**1**¹⁹⁾ gezeigt wird, (**4**).



Die Reaktionen wurden bei einem Umsatz von ca. 5% abgebrochen, um den Anteil an **3**, der über **6** entstanden war, gering zu halten. Der Deuteriumgehalt in **3** wurde mit Hilfe einer GC-MS-Kopplung⁵⁾ bestimmt, der in **4** konnte nicht mit hinreichender Genauigkeit ermittelt werden: **4** ist hartnäckig mit nichtumgesetztem **2** verunreinigt; es zeigt im Massenspektrum starke $M + 1$ -²³⁾ und $M - 2$ -Peaks, die eine Auswertung ver-eiteln; als starke Säure ($pK_a = 3.6$ ²⁴⁾) tauscht es seinen Wasserstoff schnell mit Feuchtigkeitsspuren (auch im Massenspektrometer²⁵⁾) aus²⁶⁾.

Bei der Reaktion von [cis-1,2-D₂]-**1** sowie der des *trans*-Isomeren in 1,2-Dichlorethan bei 100°C bewies der Deuteriumgehalt in **3**, daß zu 90–95% eine *cis*-Eliminierung abgelaufen war (Tab. 4).

Diese hohe Stereoselektivität sprach für einen electrocyclischen Ablauf. Sie war zudem unabhängig von der Höhe des Umsatzes (6–21%) und wurde auch in Dioxan und Benzol gefunden, die weniger polar (DK 2.2 bzw. 2.3) sind als das 1,2-Dichlorethan (DK = 10.4).

Gegen einen konzertierten Mechanismus sprach aber der Befund im deutlich polaren Acetonitril (DK = 37.5): bei [cis-1,2-D₂]-**1** stieg der Anteil des sterisch un-spezifisch

gebildeten $[D_1]-3$ von 10% (in Dichlorethan) auf ca. 20%; die Stereoselektivität sank mithin auf ca. 80%.

Tab. 4. Deuteriumgehalt des aus dideuteriertem **1** bei der Umsetzung mit **2** gebildeten **3** (in 1,2-Dichlorethan bei 100°C)

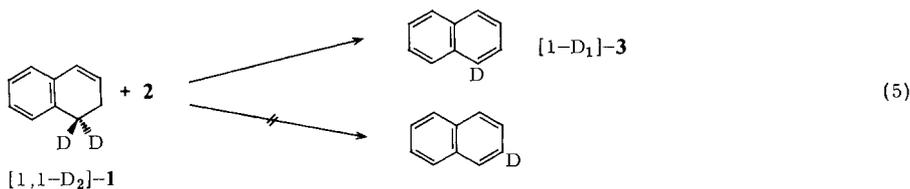
Edukt	Ber. ^{a)}			Deuteriumgehalt (%)		
	D_0	D_1	D_2	D_0	D_1	D_2
$[cis-1,2-D_2]-1$	50	0	50	25.7	9.8	63.8
$[trans-1,2-D_2]-1$	0	100	0	2.8	90.6	6.6

a) 1. Berechnet für eine *cis*-Eliminierung.

2. Die nicht ganz vollständige Dideuterierung der Edukte⁵⁾ senkt die Werte für die höheren Isotopomeren etwas.

3. Beim *cis*-Isomeren erhöhen primäre kinetische Isotopeneffekte (Kap. 5) den D_2 -Wert erheblich und senken entsprechend den D_0 -Wert.

Dies ist nicht auf ein inter- oder intramolekulares H-D-Äquilibrieren in **1** während der Reaktion zurückzuführen, denn aus $[1,1-D_2]-1$ und **2** entstand nach (5) in hoher Reinheit ($\geq 98\%$) $[1-D_1]-3$ ²⁷⁾.



Vielmehr spricht die Abnahme der Stereoselektivität in einem polarerem Lösungsmittel für das Auftreten polarer Zwischenstufen.

5. Kinetische Isotopeneffekte bei der Wasserstoffübertragung von dideuteriertem **1** auf **2**

Wenn die Wasserstoffabspaltung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt erfolgt (vgl. aber Lit.¹¹⁾), lassen sich Synchron- und Mehrstufenmechanismen mit Hilfe kinetischer H-D-Isotopeneffekte unterscheiden. Daher haben wir die Reaktion der vier dideuterierten 1,2-Dihydronaphthaline mit **2** kinetisch verfolgt (Tab. 5).

Da die beiden Wasserstoffe aus chemisch unterschiedlichen Positionen abgespalten werden, konnte – im Gegensatz zu Reaktionen an höher symmetrischen Molekülen^{4,10,28)} – der Isotopeneffekt für beide Stellen getrennt ermittelt werden.

Der Wert für $[1,1-D_2]-1$ ist zu klein für einen Synchronmechanismus, bei dem im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt eine C–D-Bindung an C-1 gelöst wird. Man erwartet (bei 100°C) k_H/k_D -Werte von ca. 3^{10,29)}.

Auch der intramolekulare primäre Isotopeneffekt bei $[cis-1,2-D_2]-1$ schließt eine Synchronreaktion aus. Er läßt sich aus dem Verhältnis von $[D_2]-3$ (Abspaltung von 2H) zu **3** (Abspaltung von 2D) zu $k_H/k_D = 2.5$ ermitteln und ist damit für die gleichzeitige Lösung von zwei C–H-Bindungen deutlich zu klein: dafür sollte man Werte um 10¹²⁾ erwarten.

Tab. 5. Kinetische Isotopeneffekte bei der Reaktion von **1** mit **2**

Isotopomeres	$\alpha \cdot 10^5 \text{ (s}^{-1}\text{)}^{\text{a}}$	$k_{\text{H}}/k_{\text{D}}^{\text{b}}$
1	4.7 ₅	—
[1,1-D ₂]- 1	4.3 ₃	1.1 ₀
[2,2-D ₂]- 1	1.6 ₇	2.8 ₄ ^{c)}
[<i>cis</i> -1,2-D ₂]- 1	2.8 ₅	1.6 ₇ ^{c)}
[<i>trans</i> -1,2-D ₂]- 1	2.9 ₀	1.6 ₄ ^{c)}

a) In 1,2-Dichlorethan bei 100°C; $\alpha = k_2, c_0(\mathbf{1})$; Standardabweichung ca. 2%; Regressionskoeffizient ca. 0.998.

b) Ohne Korrektur für die nicht ganz vollständige Dideuterierung, die die Werte etwas (um 2–4%) erhöhen würde.

c) Diese Werte beruhen im wesentlichen auf einem primären, daneben aber auch auf sekundären kinetischen Isotopeneffekten.

Ein electrocyclischer Mechanismus würde vor allem (nahezu) gleiche Werte für das 1,1- und das 2,2-Isotopomere erfordern. Tatsächlich zeigt nur das letztere den erwarteten primären Isotopeneffekt, ersteres einen deutlich kleineren sekundären, für den bei Deuterierung in α - oder β -Stellung zum Reaktionsort Werte zwischen 1.05 und 1.3 gefunden werden³⁰⁾.

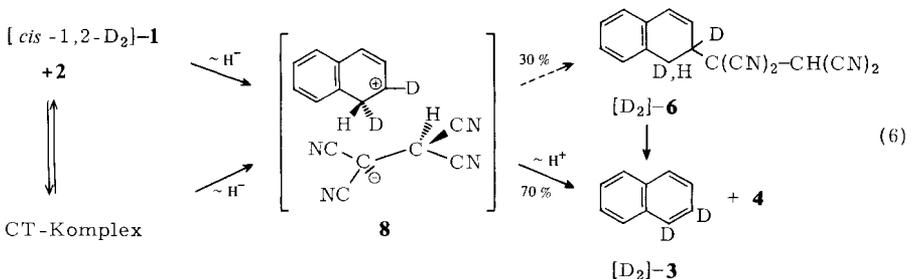
Die Isotopeneffekte beweisen vielmehr, daß die Wasserstoffabspaltung – trotz der hohen Stereoselektivität – zweistufig abläuft und daß im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (nur) ein Wasserstoff von C-2 abgespalten wird – entsprechend der höheren Resonanzstabilisierung dieses Kations³¹⁾.

6. Mechanismus der Wasserstoffübertragung von **1** auf **2**

Wie gezeigt wurde, läuft diese Reaktion, die jeweils erster Ordnung an **1** und **2** ist, zu über 90% stereoselektiv ab, aber nicht nach einem electrocyclischen Synchronmechanismus, sondern als polare Mehrstufenreaktion.

Ein enges Ionenpaar **8** als Zwischenstufe kann nicht nur die kinetischen Ergebnisse (Kap. 3), sondern auch die Stereochemie und die Isotopeneffekte erklären. Es entsteht durch Hydridübertragung von C-2 von **1** auf **2** unter Bildung von zwei mesomeriestabilisierten Ionen.

Der Ablauf ist hier für [*cis*-1,2-D₂]-**1**¹⁹⁾ und die bevorzugte (siehe Tab. 4) Abspaltung von 2 H gezeigt, s. (6).



Kombination der Ionen führt zum Addukt **6**, womit auch seine Konstitution – anstelle der eines En-Produktes **7**^{15,16} – verständlich wird. Durch Wanderung eines Protons entstehen aus **8** die Endprodukte **3** und **4**, die zum Teil auch aus **6** gebildet werden.

In diesem engen Ionenpaar sind die Ionen – wie im Charge-Transfer-Komplex²⁴ – übereinander angeordnet. Sie behalten ihre Lage zueinander, bis auch das Proton übertragen ist. In polaren Lösungsmitteln sinkt die Wechselwirkung zwischen den Ionen, so daß das jetzt beweglichere Anion das Proton auch von der Rückseite des Kations abspalten kann: die Stereoselektivität der Reaktion sinkt.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung unserer Arbeiten.

Experimenteller Teil

1. Allgemeine Methoden und deuterierte Ausgangssubstanzen siehe Lit.⁵).

2. Wasserstoffübertragung von **1** auf elektronegativ-substituierte Olefine

2.1. *Reaktionsführung und -produkte*: Lösungen von **1**, Olefin und Biphenyl (als innerer Standard) wurden in Ampullen 15 h erhitzt (vgl. Kap. 1). Die optimale Reaktionstemp., bei der die Reaktion schnell genug ablief, bei der aber noch nicht zu viel Nebenprodukte entstanden, wurde durch Vorversuche ermittelt. Nach Abkühlen wurde die Reaktionslösung gaschromatographisch untersucht. Die Identifizierung der Reduktionsprodukte erfolgte durch Vergleich ihrer Retentionszeiten mit denen authentischer Produkte, bei Dihydrozimtsäure-methylester auch durch Vergleich der Massenspektren.

Reaktionsbedingungen:

Versuch	Olefin	Olefin-Konz. (%)	Molverhältnis Olefin/I (mol/mol)	Temp. (°C)
1	Zimtsäure-methylester	11.2	3.10	280
2	Fumarsäuredinitril	6.25	3.35	230
3	Maleinsäureanhydrid	6.80	2.65	230

Umsatz und Ausbeuten:

Versuch	Umsatz (%)			Ausbeute ^{a)} (%) Reduktions- produkt	Neben- produkt
	1	Olefin	3		
1	35	28	25	21 ^{b)}	15
2	49	42	7	5 ^{c)}	10
3	87	68	12	3 ^{d)}	25

a) Bezogen auf die eingesetzte Menge an **1**. – b) Dihydrozimtsäure-methylester; zusätzlich 2% Tetralin. – c) Bernsteinsäuredinitril. – d) Bernsteinsäureanhydrid.

2.2. *Einsatz von [cis-1,2-D₂]-1*: Die Reaktion wurde wie unter 2.1. beschrieben durchgeführt. Der Deuteriumgehalt in **3** und im Dihydrozimtsäure-methylester, der in hinreichender Ausbeute entsteht, wurde massenspektrometrisch (MAT 112, 15 eV) bestimmt.

2.2.1. *Zimtsäure-methylester*: **3**: 12.2% D₀, 34.5% D₁, 53.3% D₂. Dihydrozimtsäure-methylester: 68.1% D₀, 26.4% D₁, 5.5% D₂.

2.2.2. *Fumarsäuredinitril*: 3: 19.0% D₀, 29.0% D₁, 51.3% D₂.

2.2.3. *Maleinsäureanhydrid*: 3: 17.7% D₀, 28.2% D₁, 54.1% D₂.

3. Wasserstoffübertragung von 1 auf 2

3.1. *Reaktionsprodukte*: Die Lösung von 1.50 g (11.5 mmol) 1 und 300 mg (2.3 mmol) 2 in 23 ml 1,2-Dichlorethan wurde in einer Ampulle 8 h auf 100°C erhitzt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, die Mutterlauge nach Entfernen des Lösungsmittels im Kugelrohr destilliert (Luftbad 60–70°C/0.7 mbar). Der Niederschlag bestand aus *1,1,2,2-Ethantetracarbonitril* (1,1,2,2-Tetracyanethan) (4), nach Schmp. und IR-Spektrum identisch mit der authent. Substanz³². Ausb. 170 mg (56%).

Das Destillat enthält 3 sowie nichtumgesetztes 1, wie durch GC-MS-Analyse bewiesen wurde. Die Ausbeuten wurden durch GC bestimmt. 3: 186 mg (62%, bezogen auf 2), 1: 1.28 g.

Der Rückstand der Destillation wurde in wenig Ethylacetat gelöst. Es kristallisierte *1,2,2a,3,4,8b-Hexahydrocyclobuta[a]naphthalin-1,1,2,2-tetracarbonitril* (5) aus. Ausb. 8 mg (1%). Der Gehalt im Rückstand betrug nach ¹H-NMR-Analyse ca. 14 mg (2%). Schmp. 218–219°C. – IR: 2980 (m), 2970 (m), 2883 (w), 2260 (m), 1460 (m), 1440 (m), 778 (s), 750 cm⁻¹ (s). – UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ε) = 203 (4.2), 268 (2.9), 275 nm (2.9). – ¹H-NMR (CD₃COCD₃): δ = 2.0–3.3 (m; 4H, CH₂CH₂), 3.94 (m; 1H, CH–CH₂), 5.03 (d, J_{1,2} = 9.7 Hz; 1H, 8b-H), 7.36 (s; 4H, Aromaten-H). – MS (CH 7, 70 eV): m/e = 258 (0.3%, M⁺), 131 (10), 130 (100, M – C₆N₄), 129 (20), 128 (18), 115 (14).

C₁₆H₁₀N₄ (258.3) Ber. C 74.40 H 3.90 N 21.69 Gef. C 74.55 H 3.94 N 21.87

Die Mutterlauge wurde i. Vak. eingeeengt, der Rückstand in sehr wenig Methylenchlorid gelöst und die Lösung mit Petrolether versetzt. *1-(1,2-Dihydro-2-naphthyl)-1,1,2,2-ethantetracarbonitril* (6) schied sich langsam ab und wurde aus CCl₄ umkristallisiert. Ausb. 8 mg (1%). Der Gehalt im Rückstand betrug nach ¹H-NMR-Analyse ca. 50 mg (8%). Schmp. 122°C.

C₁₆H₁₀N₄ (258.3) Ber. C 74.40 H 3.90 N 21.87 Gef. C 73.97 H 3.90 N 21.49

Das Produkt ist nach Schmp. und IR-Spektrum identisch mit dem Additionsprodukt von 2 an 1,4-Dihydronaphthalin (Kap. 7; dort weitere Daten).

3.2. Kinetische Untersuchungen

3.2.1. Methode

Lösungen von 1 und 2 in 1,2-Dichlorethan wurden in Ampullen⁵⁾ auf 100.0 ± 0.1°C erhitzt (Lauda-Thermostat). Zur Bestimmung jeder Geschwindigkeitskonstanten wurden mindestens acht Ampullen verwendet. Zu bestimmten Zeiten, die einen Umsatz von ca. 5–40% an 2 umfaßten, wurde eine Ampulle aus dem Bad genommen und sofort abgekühlt.

Zur Messung des Gehaltes an 2 wurden 15 µl entnommen, mit Benzol (p.a., Merck) auf 10 ml verdünnt und die Extinktion der Charge-Transfer-Bande (λ_{max} = 384 nm²⁴; 22°C) gemessen. Innerhalb des Bereiches E = 0.2–0.6 wurde durch Eichlösungen ein linearer Anstieg der Extinktion mit der Konzentration an 2 gefunden. Zugaben von 1 bzw. 3 hatten keinen meßbaren Einfluß.

Da Bedingungen für eine Reaktion pseudo-erster Ordnung vorlagen, ergab die Auftragung von ln E als Funktion der Zeit eine Gerade. Die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten α (= k₂ · c₀(1)) aus dem Anstieg erfolgte durch lineare Regression. Die Standardabweichung s und der Korrelationskoeffizient r sind angegeben.

Zur Bestimmung des Gehaltes an 3 wurde gaschromatographisch das Verhältnis von 3 zu 1 gemessen. Da letzteres in hohem Überschuß und damit bei nicht zu großem Umsatz in konstanter Konzentration vorliegt, diente es als innerer Standard. Bei höherem Umsatz wurde der Verbrauch an 1 rechnerisch aus dem Umsatz von 2 ermittelt und berücksichtigt. – Durch Eichlösungen wur-

de das Verhältnis der Flächenfaktoren bestimmt, das im auftretenden Konzentrationsbereich keinen Gang zeigte.

3.2.2. *Reaktionsordnung und -geschwindigkeitskonstante*: Die Konzentration von **2** betrug ca. 0.09 mol/l, die von **1** wurde variiert. Die Werte für α wurden aus der Abnahme von **2** errechnet.

$c_0(1)$ (mol/l)	$c_0(2)$ (mol/l)	$\alpha \cdot 10^5$ (s ⁻¹)	$s \cdot 10^5$ (s ⁻¹)	r
0.488	0.0885	4.75	0.06	0.998
0.867	0.0880	7.61	0.23	0.996
1.224	0.0836	10.09	0.18	0.999
1.425	0.0895	11.33	0.35	0.998

4. Wasserstoffübertragung von Deuterium-markierten 1,2-Dihydronaphthalinen auf **2**

4.1. Deuteriumgehalt in **3**

4.1.1. *Allgemeine Vorschrift*: Lösungen, die ein dideuteriertes **1** sowie **2** enthielten, wurden in Ampullen erhitzt. Nach Abkühlen wurde der Deuteriumgehalt von **3** durch GC-MS-Kopplung (MAT 112, 15 eV) bestimmt. – Eine Bestimmung des Deuteriumgehalts in **4** war nicht möglich (siehe Hauptteil).

4.1.2. *Vergleich der Reaktionen dideuterierter 1,2-Dihydronaphthaline*: Eingesetzt wurden Lösungen, die ca. 5proz. an den Isotopomeren von **1** und ca. 1proz. an **2** waren, in 1,2-Dichlorethan. Die Temp. betrug 100°C (vgl. 4.2.), die Ausb. an **3** 4–5%. Die Zeit (sonst 50 min) wurde bei [2,2-D₂]-**1** auf 125 min verlängert, um einen hinreichenden Umsatz zu erzielen. Ergebnisse siehe Tab. 4.

4.1.3. *Effekt des Lösungsmittels*: Die Lösungen waren äquimolar an [cis-1,2-D₂]-**1** und **2**. Reaktionstemp. 130°C. Die Reaktionszeit wurde variiert, um vergleichbare Ausbeuten zu erhalten.

Lösungsmittel	DK	Zeit (min)	Ausb. (%) an 3	Deuteriumgehalt (%) in 3			
				D ₀	D ₁	D ₂	D ₃
Dioxan	2.2	50	10.2	27.0	9.0	63.5	0.5
Benzol	2.3	60	7.0	29.9	8.6	61.3	0.2
1,2-Dichlorethan	10.4	50	16.5	27.5	10.4	61.5	0.6
Acetonitril	37.5	20	11.2	21.9	20.4	57.3	0.4

4.1.4. *Effekt der Reaktionszeit*: Eine Dioxanlösung, die je 5proz. an [trans-1,2-D₂]-**1** und an **2** war, wurde auf 130°C erhitzt.

Zeit (min)	Ausb. (%) an 3	Deuteriumgehalt (%) in 3		
		D ₀	D ₁	D ₂
31	6.1	3.5	90.1	6.4
54	11.7	2.7	90.8	6.5
92	21.0	2.8	91.4	5.8

4.1.5. *Stellung des Deuteriums in [D₁]Naphthalin*: Die Lösung von 300 mg (2.3 mmol) [1,1-D₂]-**1** und 65 mg (0.50 mmol) **2** in 6.7 g 1,2-Dichlorethan wurde in einer Ampulle 8 h auf 100°C erhitzt. Nach Abkühlen filtrierte man **4** ab, entfernte das Lösungsmittel i. Vak. und destillierte im Kugelrohr. Das Destillat wurde in Ether gelöst und die Lösung mit Brom versetzt, bis die Bromfarbe bestehen blieb. Man engte erneut i. Vak. ein und sublimierte **3** bei 50–60°C/20 mbar. Es wurde an Kieselgel chromatographisch gereinigt (Laufmittel Petrolether; Säule 10 cm lang, 2 cm

Durchmesser). Das Laufmittel wurde entfernt, der Rückstand sublimiert. Ausb. 12 mg (19%). Das IR-Spektrum (in CCl_4) stimmte überein mit dem des [1-D]Naphthalins²⁷⁾. Der Anteil an [2-D]Naphthalin²⁷⁾ ist maximal 2%.

4.2. Kinetische Untersuchungen

Die Durchführung entsprach der beim nichtindizierten Stoff (Kap. 3.2.2., erster Versuch). Konzentration an den dideuterierten 1,2-Dihydronaphthalinen 0.48, an **2** 0.089 mol/l (Molverhältnis 5.4).

Versuch	Edukt	$\alpha \cdot 10^5$ (s^{-1})	Meßergebnisse $s \cdot 10^5$ (s^{-1})	<i>r</i>
1	[1,1-D ₂]- 1	4.3 ₃	0.04	0.999
2	[2,2-D ₂]- 1	1.6 ₇	0.02	0.999
3	[<i>cis</i> -1,2-D ₂]- 1	2.8 ₅	0.09	0.997
4	[<i>trans</i> -1,2-D ₂]- 1	2.9 ₀	0.07	0.998

5. Thermische Spaltung von **6**

5.1. *Durchführung und Produkte*: Die Lösung von 95.3 mg (0.40 mmol) **6** in 15 ml 1,2-Dichlorethan wurde in einer Ampulle 3 h auf 100°C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand in CDCl_3 gelöst und die Lösung mit Ethylacetat als innerem Standard versetzt. Die Produkte und ihre Mengen wurden ¹H-NMR-spektrometrisch bestimmt. Nichtumgesetztes **6**: 60 ± 3 mg (ca. 63%); **3**: 15 ± 2 mg (ca. 30%); **4**: 15 ± 2 mg (ca. 30%); **1** war nicht entstanden (≤ ca. 2%).

5.2. *Kinetische Untersuchung*: Eine 0.089 M Lösung von **6** in 1,2-Dichlorethan wurde in Ampullen auf 100 ± 0.1°C erhitzt. Um die Bedingungen für die Reaktion zwischen **1** und **2** (hoher Überschub an **1**) zu simulieren, waren 5% **1** zugesetzt, zugleich als innerer Standard. Zu bestimmten Zeiten wurde eine Ampulle entnommen und sofort abgekühlt. Der Gehalt an **3** wurde gaschromatographisch bestimmt. Die Meßwerte entsprachen einer Reaktion erster Ordnung mit dem Wert $k_1(\mathbf{6}) = 5.8_3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; $s = 0.999$.

6. Reaktion von 1,4-Dihydronaphthalin mit **2**

Die Lösung von 2.70 g (20.8 mmol) 1,4-Dihydronaphthalin³³⁾ und 0.54 g **2** in 43 ml 1,2-Dichlorethan wurde unter Stickstoff 1 h unter Rückfluß erhitzt. Aufgearbeitet wurde wie unter 2.1. beschrieben. Niederschlag: **4**, Ausb. 0.34 g (62%). Destillat: 1,4-Dihydronaphthalin, Ausb. 1.93 g; **3**, Ausb. 0.37 g (69%).

Aus dem Rückstand wurde **6** isoliert, Ausb. 0.31 g (28%). – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 228 (4.2), 271 nm (4.0). – ¹H-NMR (CD_3CN): $\delta = 2.9\text{--}3.5$ (m; 3H, CH_2CH), 5.2 (s; 1H, $\text{CH}(\text{CN})_2$), 5.95 (dd, $J_{2,3'} = 4$, $J_{3',4'} = 9$ Hz; 1H, 3'-H), 6.9 (d; 1H, 4'-H), 7.2 (m; 4H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR ($\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$ 1:1): $\delta = 30.08$ (t, $J = 132$ Hz; C-1'), 30.21 (d, $J = 150$ Hz; $\text{CH}(\text{CN})_2$), 39.76 (d, $J = 142$ Hz; C-2'), 43.34 (s; $\text{C}(\text{CN})_2$), 108.26, 108.39, 110.47, 110.66 (4 CN), 118.73 (d, $J = 163$ Hz; C-3'), 127.43, 128.28, 128.54, 129.50 (d, J ca. 160 Hz; 4 Aromaten-C), 130.68 (s; Aromaten-C), 132.05 (s; Aromaten-C), 135.49 (d, $J = 161$ Hz; C-4'). – MS (CH 7, 70 eV): $m/e = 258$ (1%, M^+), 231 (27, M – HCN), 204 (100, M – 2 HCN), 177 (25, M – 3 HCN), 166 (91).

Literatur

- 1) Teil 3: *A. Heesing* und *W. Müllers*, Chem. Ber. **113**, 19 (1980), vorstehend.
- 2) *R. B. Woodward* und *R. Hoffmann*, Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie, 1. Aufl., S. 141, Verlag Chemie, Weinheim 1970.
- 3) *G. B. Gill* und *S. Hawkins*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 742.
- 4) *W. v. E. Doering* und *J. W. Rosenthal*, J. Am. Chem. Soc. **89**, 4534 (1967).
- 5) *A. Heesing* und *W. Müllers*, Chem. Ber. **113**, 9 (1980).
- 6) *I. Fleming* und *E. Wildsmith*, J. Chem. Soc. D **1970**, 223.
- 7) *D. Walker* und *J. D. Hiebert*, Chem. Rev. **67**, 153 (1967).
- 8) *F. Stoss* und *J. Rocek*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 2719 (1972).
- 9) *E. A. Braude*, *L. M. Jackmann*, *R. P. Linstead* und *J. S. Shannon*, J. Chem. Soc. **1960**, 3116.
- 10) *B. M. Trost*, J. Am. Chem. Soc. **89**, 1847 (1967).
- 11) *Z. M. Hashish* und *I. M. Hoodless*, Can. J. Chem. **54**, 2261 (1976).
- 12) *P. Müller*, Helv. Chim. Acta **56**, 1243 (1973).
- 13) *D. T. Longone* und *G. L. Smith*, Tetrahedron Lett. **1962**, 205.
- 14) *K. Wallenfels*, *W. Ertel* und *K. Friedrich*, Liebigs Ann. Chem. **1973**, 1663.
- 15) *A. L. Andrews*, *R. C. Fort* und *P. W. LeQuesne*, J. Org. Chem. **36**, 83 (1971).
- 16) *E. Haselbach* und *M. Rossi*, Helv. Chim. Acta **59**, 2635 (1976).
- 17) *T. Nishiguchi*, *A. Ohki*, *H. Sakakibara* und *K. Fukuzumi*, J. Org. Chem. **43**, 2803 (1978).
- 18) *J. Nagata*, *Y. Shiota*, *T. Nogami* und *H. Mikawa*, Chem. Lett. **1973**, 1087.
- 19) Bei durch Deuterierung hervorgerufener optischer Isomerie wurden die Racemate eingesetzt; gezeigt wird nur ein Enantiomeres bzw. Diastereomeres.
- 20) Nach Literaturangaben¹⁸⁾ gehen **1** und **2** keine Diels-Alder-Reaktion oder [2+2]-Cycloaddition ein.
- 21) *Y. Shiota*, *J. Nagata*, *Y. Nakano*, *T. Nogami* und *H. Mikawa*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1977**, 14.
- 22) *Z. Rappoport* und *A. Horowitz*, J. Chem. Soc. **1964**, 1348.
- 23) *G. Spiteller*, Massenspektrometrische Strukturanalyse organischer Verbindungen, 1. Aufl., S. 54, Verlag Chemie, Weinheim 1966.
- 24) *R. E. Merrifield* und *W. D. Phillips*, J. Am. Chem. Soc. **80**, 2778 (1958).
- 25) *H. Kienitz*, Massenspektrometrie, 1. Aufl., S. 663, Verlag Chemie, Weinheim 1968.
- 26) Durch ¹H-NMR-Spektroskopie läßt sich nicht entscheiden, ob ein Gemisch von **4** und [D₂]-**4** auch [D₁]-**4** enthält.
- 27) *R. H. Martin*, *J. Moriau* und *N. Defay*, Tetrahedron **30**, 179 (1974).
- 28) *S. Hünig*, *H. R. Müller* und *W. Thier*, Angew. Chem. **77**, 368 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 271 (1965).
- 29) *R. Stewart* in Isotopes in Organic Chemistry (*E. Buncl* und *C. C. Lee*), Vol. 2, S. 271, Elsevier, Amsterdam 1976.
- 30) *E. A. Halevi*, Progr. Phys. Org. Chem. **1**, 109 (1963); *D. E. Sunko*, *I. Szele* und *W. J. Hehre*, J. Am. Chem. Soc. **99**, 5000 (1977).
- 31) *E. Heilbronner* und *H. Bock*, Das HMO-Modell und seine Anwendung, 1. Aufl., Bd. 3, S. 168f., Verlag Chemie, Weinheim 1970.
- 32) *W. J. Middleton*, *R. E. Heckert*, *E. L. Little* und *C. G. Krespan*, J. Am. Chem. Soc. **80**, 2783 (1958).
- 33) *E. Bamberger* und *W. Lodter*, Liebigs Ann. Chem. **288**, 74 (1895); *J. Sand* und *O. Genssler*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**, 3699 (1903).