

Wasserstoffübertragungen, 6<sup>1)</sup>

## Dehydrierungen von 1,2-Dihydroarenen mit Chinonen: Regio- und Stereoselektivität der Teilschritte

Ralf Paukstat, Martin Brock und Albert Heesing\*

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

Eingegangen am 28. Juni 1984

1,2-Dihydronaphthalin (**1**) wird von *o*- und *p*-Chinonen nach einem zweistufigen Mechanismus dehydriert. Die geschwindigkeitsbestimmende Abspaltung des Hydrid-Ions erfolgt bei *o*-Chlor- (**4a**) und *o*-Bromanil (**4b**) mit hoher Regioselektivität aus der 2-Stellung. Durch Fixierung der Ionen im engen Ionenpaar wird eine stereoselektive *cis*-Eliminierung des Protons bewirkt. Die Höhe der Stereoselektivität, der primären Isotopeneffekte und der Aktivierungsentropien sprechen für eine koplanare Anordnung der Moleküle im Übergangszustand sowie für einen deutlichen Tunnel-Anteil. *p*-Chinone zeigen eine andere Regioselektivität der Hydrid-Abstraktion. Die Dehydrierung des 9,10-Dihydrophenanthrens (**3**) läuft analog ab.

### Hydrogen Transfer Reactions, 6<sup>1)</sup>

#### Dehydrogenation of 1,2-Dihydroarenes by Quinones: Regio- and Stereoselectivity in the Two-Step Mechanism

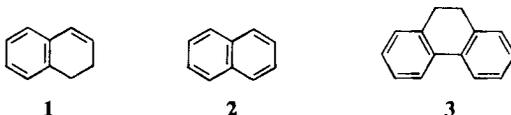
1,2-Dihydronaphthalene (**1**) is dehydrogenated by *o*- and *p*-quinones in a two-step mechanism. In the rate determining step a hydride ion is abstracted from the 2-position by *o*-chloro- (**4a**) and *o*-bromoanil (**4b**) with high regioselectivity. Ion pairing leads to highly stereoselective *cis*-elimination of the proton. Stereoselectivity, primary isotope effects, and activation entropy are consistent with a coplanar coordination in the transition state and participation of tunneling. *p*-Quinones show different regioselectivity in the hydride abstraction step. The dehydrogenation of 9,10-dihydrophenanthrene (**3**) proceeds in a similar way.

Trotz der großen präparativen Bedeutung der Dehydrierung von Hydroaromaten zu Arenen<sup>2)</sup> sind die Einzelschritte dieser Reaktion noch umstritten.

Man hat sehr verschiedene Mechanismen diskutiert, wobei vor allem Substituenteneffekte, Tracerversuche mit deuterierten Edukten sowie deren Isotopeneffekte zugrunde gelegt wurden. Bei 1,4-Dihydroaromaten wurden diskutiert: ein pericyclischer Ablauf<sup>3)</sup>, die synchrone Übertragung der beiden Wasserstoffe unter Beteiligung des Lösungsmittels<sup>4)</sup>, eine geschwindigkeitsbestimmende Elektronenübertragung<sup>5)</sup>, eine primäre Hydrid-Abstraktion<sup>6,7)</sup> sowie die Bildung eines En-Produktes, das dann disproportioniert<sup>8)</sup>.

Bei 1,2-Dihydroarenen ist eine pericyclische Übertragung der Wasserstoffe auf die Sauerstoffe des Chinons symmetrieverboten, eine Übertragung auf einen Sauerstoff und einen Kohlenstoff wäre dagegen erlaubt. Hier wurde aber die von *Braude* postu-

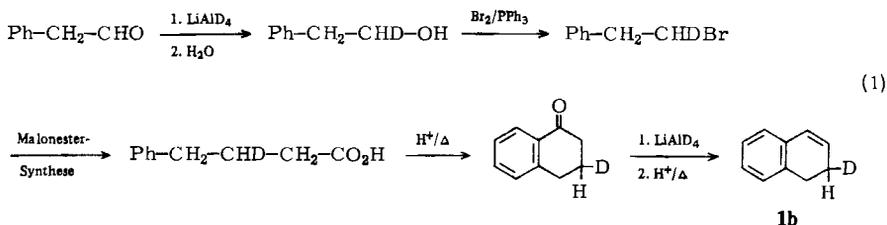
lierte Hydridübertragung<sup>6)</sup> von anderen Autoren bestätigt<sup>9)</sup>, zum Teil für andere  $\pi$ -Akzeptoren: die von *Trost* im System Acenaphthylen/TCNE gefundene Bildung eines Ionenpaares<sup>9b)</sup> haben wir bei 1,2-Dihydronaphthalin (**1**) genauer untersucht<sup>10)</sup>. Jetzt wurde die Aromatisierung von **1** zu Naphthalin (**2**) mit reaktiven Chinonen bearbeitet: Durch kinetische Messungen wurden Reaktionsordnung, Lösungsmittelleffekte und Aktivierungsparameter bestimmt. Anhand regio- und stereoselektiv deuterierter Edukte ließen sich Aussagen zur Regio- und Stereoselektivität und zur Art des Übergangszustandes gewinnen. Analoge Untersuchungen führten wir dann bei 9,10-Dihydrophenanthren (**3**) durch.



## 1. Synthese der deuterierten Edukte

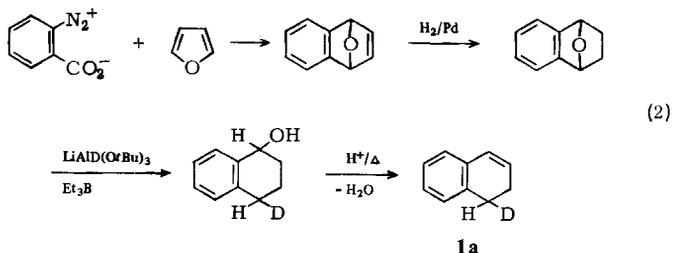
### 1.1. Deuterierte 1,2-Dihydronaphthaline

Um die einzelnen Isotopeneffekte besser erfassen zu können, haben wir Synthesen für die Monodeuterioderivate [1-D]- und [2-D]-1,2-Dihydronaphthalin (**1a** bzw. **b**) entwickelt. Bei **1b** konnten wir weitgehend unserem für andere Isotopomere entwickelten Schema<sup>11)</sup> gemäß (1) folgen.



Nach der schon beschriebenen Abtrennung von (wenig) **2**<sup>1)</sup> erhielten wir ein Produkt, das gaschromatographisch rein war und einen sehr hohen Indizierungsgrad zeigte (98.0%).

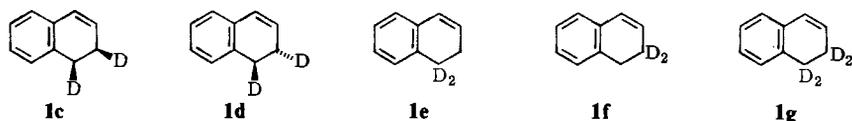
Für **1a** verwendeten wir die in (2) angegebene Synthese.



Die Ringöffnung des Endoxids durch das Lithium-tri-*tert*-butoxyaluminiumdeuterid/Triethylboran-Reagens<sup>12)</sup> gelang jetzt nach sorgfältiger Optimierung bei der Darstel-

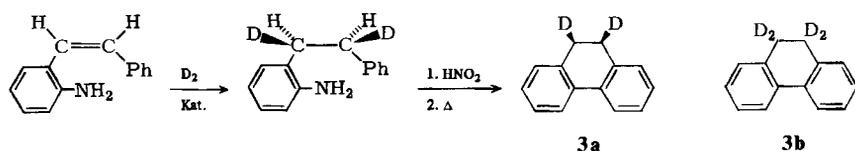
lung des Reagenzes sowie Sauerstoff-Ausschluß in hoher Ausbeute. Die Reinheit wie der Isotopengehalt von **1b** lagen bei 99.5%.

Bereits beschrieben haben wir die Synthesen der fünf Isotopomeren **1c–g**<sup>11,13</sup>.



## 1.2. Deuterierte 9,10-Dihydrophenanthrene

Von **3** stellten wir zwei Isotopomere her. Für das [*cis*-9,10-D<sub>2</sub>]-Derivat **3a** entwickelten wir in Analogie zur nichtindizierten Substanz die folgende Synthese, da eine direkte Deuterium-Addition an Phenanthren nicht zum Erfolg führte. 2-Amino-*cis*-stilben<sup>14</sup> wurde durch Umsetzung mit Deuterium/Wilkinson-Katalysator mit hoher Isotopeneinheit in das Ethan-Derivat übergeführt. Eine geringfügige Photo-Isomerisierung zum *trans*-Stilben während der Hydrierung störte nicht, da dieses viel langsamer hydriert wird (s. u.). Durch Pschorr-Ringschluß<sup>15</sup> erhielten wir das gewünschte Isotopomere **3a**. Nach Optimierung der Reaktionsbedingungen betrug der D<sub>2</sub>-Gehalt 97%.



Die analoge Synthese des *trans*-Isotopomeren gelang nicht mit hinreichender Reinheit (maximal 89% D<sub>2</sub>), da der Wilkinson-Katalysator zu träge reagierte und bei der Deuterierung von 2-Nitro- wie 2-Amino-*trans*-stilben mit PD/C H/D-Austausch und *trans-cis*-Isomerisierung eintraten.

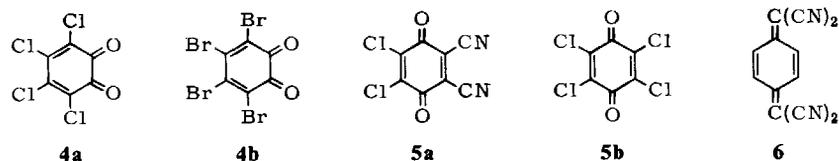
Das [9,9,10,10-D<sub>4</sub>]-Derivat **3b** ist bereits bekannt<sup>16</sup>. Wir konnten den D<sub>4</sub>-Gehalt auf 97% steigern, wie es für kinetische Untersuchungen erforderlich ist.

## 2. Dehydrierung des 1,2-Dihydronaphthalins durch Chinone

### 2.1. Experimentelle Ergebnisse

#### 2.1.1. Produktanalyse

Wir setzten zwei *o*-Chinone (**4a**: *o*-Chloranil; **4b**: *o*-Bromanil) und zwei *p*-Chinone (**5a**: DDQ; **5b**: *p*-Chloranil) ein.



**1** wurde von **5b** erst bei 130°C, von den anderen Chinonen schon bei 40°C mit guter Ausbeute dehydriert. Nebenprodukte oder Intermediäre konnten nicht nachgewiesen werden: es waren nur **2** sowie die entsprechenden Hydrochinone entstanden.

Bei der Umsetzung mit TCNQ (**6**) kommt es schon bei 80°C zur schnellen Bildung eines schwer trennbaren Gemisches der 1:1- und 1:2-Addukte aus **1** und **6**, wie massenspektrometrische Untersuchungen zeigten. Die Addukte zerfallen bei 180°C teilweise in die Edukte, zugleich entsteht aber auch schon **2**. Dieses komplexe System wurde nicht näher untersucht.

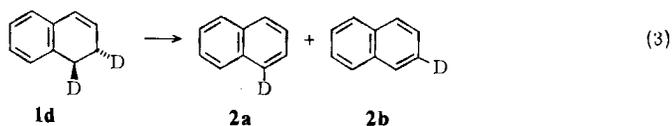
### 2.1.2. Reaktionsordnung, Aktivierungsparameter

Die Dehydrierung von **1** durch **4a** und **5a** wurde anhand der Abnahme des Chinons wie der Bildung von **2** (UV-spektrometrisch bzw. durch GC) verfolgt. Die Ergebnisse stimmen überein; in den UV-Spektren trat während der Reaktion ein isosbestischer Punkt auf. Damit konnte auch auf diese Art das Fehlen eines Intermediats bestätigt werden (vgl. Lit.<sup>8)</sup>). Variation der Konzentrationen zeigte, daß die Reaktion in beiden Fällen jeweils genau 1. Ordnung an beiden Edukten ist. Die Aktivierungsparameter wurden in der üblichen Art bestimmt. Wir fanden bei **4a**  $\Delta H^\ddagger = 54 \pm 5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  sowie  $\Delta S^\ddagger = -129 \pm 15 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  (in Benzol; bezogen auf 25°C; zur Fehlergrenze siehe auch Lit.<sup>17)</sup>). Fast die gleichen Werte wurden auch für **5a** ermittelt.

Die Reaktionen laufen in Acetonitril etwas schneller ab als in Benzol; der Faktor beträgt bei **4a** 1.2, bei **5a** 2.5.

### 2.1.3. Stereochemie der Wasserstoff-Abstraktion

Bei Einsatz sterisch selektiv deuterierter Edukte erwartet man bei einer *cis*-Eliminierung, daß nur bestimmte Isotopomere von **2** entstehen, z. B. **2a**, **b**.



Wir führten die Reaktionen von **1c** und **1d** zunächst in Benzol durch und untersuchten massenspektrometrisch das restliche Edukt sowie **2**. Eine Deuteriumanalyse der Chinone erwies sich als sinnlos, da die aciden Wasserstoffe zu schnell austauschen, wie auch von anderen Fällen bekannt ist<sup>11,18)</sup>. Die Deuteriumanalyse wurde teils wie schon beschrieben mit der GC-MS-Methode durchgeführt<sup>1)</sup>. Teils wurden **2** sowie restliches **1** durch präparative GC abgetrennt, in Röhren an Chromosorb P adsorbiert und dann durch einen dazu geänderten Direktinlaß in das Massenspektrometer eingeschleust<sup>19)</sup>. Die Streuung der Meßwerte<sup>20)</sup> war hier etwas geringer.

Im nichtumgesetzten Edukt war der Deuteriumgehalt stets unverändert. Dies unterscheidet die thermische Dehydrierung vorteilhaft vom heterogen-<sup>21)</sup> oder homogenkatalysierten<sup>13)</sup> Wasserstoff-Transfer.

Aus dem Isotopenmuster des aus **1c** bzw. **d** gebildeten **2** (Tab. 8) wurde der Anteil an *cis*-Eliminierung errechnet. Bei den drei reaktiven Chinonen **4a**, **4b** und **5a** lief die Dehydrierung zu ca. 90% als *cis*-Eliminierung ab, bei **5b** nur zu ca. 80%. Letzteres ist zumindest überwiegend als Einfluß der erhöhten Temperatur anzusehen, der sich auch bei der Dehydrierung des unreaktiveren **3** zeigt (vgl. Kap. 3).

Das Lösungsmittel hatte nur einen geringen Effekt, zudem nur bei den *p*-Chinonen: während **4a** in Dioxan und Acetonitril fast dieselbe Stereoselektivität zeigte wie in Benzol (88–90%), fiel diese bei **5a** in der Reihe Benzol/Dioxan/Acetonitril mit steigender Polarität des Lösungsmittels etwas ab (89, 85, 77%).

#### 2.1.4. Bestimmung der kinetischen Gesamt-Isotopeneffekte durch Konkurrenzreaktionen

Für die Dehydrierung von **1** durch die vier Chinone haben wir die kinetischen Gesamt-Isotopeneffekte ermittelt. Dazu wurden in Konkurrenzversuchen äquimolare Mengen von **1** und einem Isotopomeren mit einem Unterschuß Chinon umgesetzt. Die Reaktion wurde so bei niedrigem Umsatz gestoppt (vgl. Lit.<sup>22)</sup>), **2** durch präparative Gaschromatographie abgetrennt und massenspektrometrisch analysiert.

Wir führten zwei Meßreihen durch.

a) Zunächst wurden die drei Isotopomeren **1e–g**, bei denen die Frage der Stereoselektivität der Reaktion keine Rolle spielt, mit den vier Chinonen umgesetzt. Wir fanden die Werte in Tab. 1 (Meßwerte: Tab. 8; Berechnung mit Hilfe der Bigeleisen-Gleichung<sup>22)</sup>).

Tab. 1. Gesamt-Isotopeneffekte bei der Dehydrierung von **1** mit Chinonen **4, 5** aus Konkurrenzversuchen in Benzol (Temperatur bei **5b**: 130°C, sonst 40°C) und Dioxan (bei 40°C) (Fehler 8–10%)

Edukte	in Benzol				in Dioxan	
	<b>4a</b>	<b>4b</b>	<b>5a</b>	<b>5b</b>	<b>4a</b>	<b>5a</b>
<b>1e</b>	1.3	1.3	2.6	1.7	1.2	2.6
<b>1f</b>	6.8	5.5	1.7	2.5	5.9	1.7
<b>1g</b>	10.6	9.9	8.2	–	10.3	8.1

b) Andererseits setzten wir diese Isotopomeren mit den beiden präparativ günstigsten Chinonen **4a** und **5a** auch in Dioxan um (Tab. 1).

In den meisten Fällen stimmen die in den verschiedenen Lösungsmitteln gemessenen Werte innerhalb der Fehlergrenze überein: ein eindeutiger Einfluß des Lösungsmittels ist nicht festzustellen.

Besonders beim Tetradeuterioderivat **1g** treten große Gesamt-Isotopeneffekte auf. Derart hohe Werte haben früher zu der Annahme geführt, daß die beiden Wasserstoffe synchron übertragen werden, entweder pericyclisch<sup>3)</sup> oder unter Beteiligung des Lösungsmittels<sup>18)</sup>. Die Positionsabhängigkeit der Werte bei **1e** bzw. **1f** schließt dies aber aus (vgl. Kap. 2.2.).

#### 2.1.5. Kinetische Messung der Gesamt-Isotopeneffekte

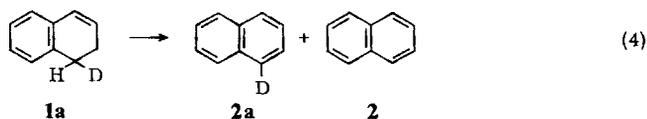
Diese Experimente wurden zur Kontrolle und Ergänzung der vorstehenden Ergebnisse wie bei 2.1.1. durchgeführt. Die kinetischen Gesamt-Isotopeneffekte (Tab. 2) stimmen innerhalb der Fehlergrenze mit denen aus der intermolekularen Konkurrenz überein.

Tab. 2. Gesamt-Isotopeneffekte (IE) bei der Umsetzung von **1** mit Chinonen **4**, **5** (aus den Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung; Methode A: in Benzol bei 38°C; Methode B: in Dioxan bei 40°C; Fehler 8–10%)

Edukte	Methode	IE	Edukte	Methode	IE
<b>1a</b> + <b>4a</b>	B	1.1	<b>1e</b> + <b>4a</b>	B	1.4
<b>1a</b> + <b>5a</b>	B	1.3	<b>1e</b> + <b>5a</b>	A	3.0
<b>1b</b> + <b>4a</b>	B	1.8	<b>1f</b> + <b>4a</b>	A	6.9
<b>1b</b> + <b>5a</b>	B	1.2	<b>1f</b> + <b>5a</b>	A	1.9
<b>1e</b> + <b>4a</b>	A	1.3	<b>1f</b> + <b>5a</b>	B	1.6

### 2.1.6. Bestimmung der Produkt-Isotopeneffekte

Wenn bei einem Isotopomeren von den beiden äquivalenten Wasserstoffen in 1- bzw. 2-Position nur einer durch Deuterium ersetzt ist, findet bei der Abstraktion des Hydrid-Ions eine intramolekulare Konkurrenz statt. Dadurch entstehen verschieden deuterierte Produkte, z. B. gemäß (4).



Tab. 3. Produkt-Isotopeneffekte (IE) bei der Reaktion von **1** mit Chinonen **4**, **5** (in Dioxan bei 40°C; Fehler 8–10%)

Edukte	<b>1a</b> + <b>4a</b>	<b>1a</b> + <b>5a</b>	<b>1b</b> + <b>4a</b>	<b>1b</b> + <b>5a</b>
IE	1.1	5.0	2.2	2.0

Die Meßwerte für die Anteile der isotopomeren Naphthaline sind in Tab. 8 aufgeführt. Ihr Mengenverhältnis ergibt bei **1a** und **b** direkt die Produkt-Isotopeneffekte (Tab. 3).

### 2.1.7. Zum Auftreten von Charge-Transfer-Komplexen

CT-Komplexe zwischen Arenen und Chinonen wurden oft beobachtet<sup>23</sup>. Auch in unseren Systemen ließ sich ihr Auftreten nachweisen. Dazu arbeiteten wir zunächst bei möglichst geringen Konzentrationen, um die Reaktion zu verlangsamen. Wir fanden breite Banden, z. T. erst durch Differenzbildung aus den stark überlappenden Einzelspektren mit einem Computerprogramm.

Zur Bestimmung der Komplexbildungskonstanten  $K$  und des molaren Extinktionskoeffizienten nach der *Benesi-Hildebrand-Methode*<sup>24</sup> mußten die Konzentrationen stark erhöht werden. Die dann schnell ablaufende Reaktion bewirkte einen erheblichen Fehler der Werte, die für den Komplex aus **1** und **5a** zu  $K = 4.3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$  sowie  $\log \epsilon = 2.7$  gefunden wurden. Aus diesen Werten und dem Spektrum der Reaktionslösung zu Anfang der Reaktion ließ sich der Anteil an **5a**, der darin als Komplex vorlag, zu gut 10% abschätzen.

## 2.2. Ablauf der Reaktion

Die Dehydrierung läuft bimolekular ab; ihre Geschwindigkeit steigt in polaren Lösungsmitteln etwas an.

Die Abstraktion der beiden Wasserstoffe erfolgt – besonders bei Aromatisierung durch die drei reaktiven Chinone **4a**, **4b** und **5a** – hoch stereoselektiv aus den *cis*-Positionen. Polare Lösungsmittel senken die Stereoselektivität bei *p*-Chinonen; stärker ist der Effekt einer deutlichen Temperaturerhöhung. Ein pericyclischer Ablauf ist ausgeschlossen: regioselektiv deuterierte Edukte (**1a/1b** sowie **1e/1f**) zeigen nicht die für eine synchrone Abspaltung der Wasserstoffe zu fordernden gleich großen, sondern z. T. sehr unterschiedliche Werte. Zudem sind die Effekte bei den stereoselektiv indizierten *cis/trans*-Derivaten **1c/1d** gleich groß. Ein pericyclischer Ablauf hätte zu deutlich verschiedenen Werten geführt, da dann bei **1c** (synchrone Abspaltung von 2H oder 2D) und **1d** (es wird H und D eliminiert) unterschiedliche Isotopeneffekte wirksam werden. Alle Ergebnisse sprechen vielmehr für einen zweistufigen Ablauf der Wasserstoffabspaltung.

Die hohe *cis*-Stereoselektivität bei der Abspaltung des Protons im zweiten, schnellen Schritt erklärt sich aus der Bildung eines engen Ionenpaares<sup>11)</sup>: in diesem läuft die Wanderung des Protons schneller ab als die Bewegung der beiden Ionen relativ zueinander, die erst zu einer *trans*-Eliminierung führen kann. Hierzu paßt, daß polare Lösungsmittel die Geschwindigkeit etwas erhöhen, die Stereoselektivität z. T. senken.

Die Regioselektivität des ersten Schrittes ist bei den beiden *o*-Chinonen **4a** und **b** sehr ähnlich, wie der Vergleich der Gesamt-Isotopeneffekte für **1e/1f** zeigt (Tab. 1): die Hydridabspaltung erfolgt ganz bevorzugt aus der 2-Position, wie der große Effekt bei **1f** erkennen läßt. Dagegen zeigen die *p*-Chinone, besonders **5b**, eine geringere, zudem auf die 1-Position gerichtete Regioselektivität.

Genauere Angaben zur Regioselektivität und zur Größe der einzelnen Isotopeneffekte lassen sich aus den Gesamt-Isotopeneffekten ermitteln, da eine hinreichende Zahl an Meßwerten für Systeme vorliegt, die von der Stereochemie der Reaktion unabhängig sind. Hierzu wurden die Werte für die Reaktionen von **1a**, **b**, **e** und **f** mit **4a** und **5a** (in Dioxan bei 40°C) ausgewertet<sup>25)</sup>. Wir fanden die in Tab. 4 angegebenen Werte.

Tab. 4. Isotopeneffekte und Regioselektivität (bezogen auf die 2-Position) bei der Hydrid-Abstraktion aus **1** durch Chinone (in Dioxan bei 40°C; Fehler 8–10%)

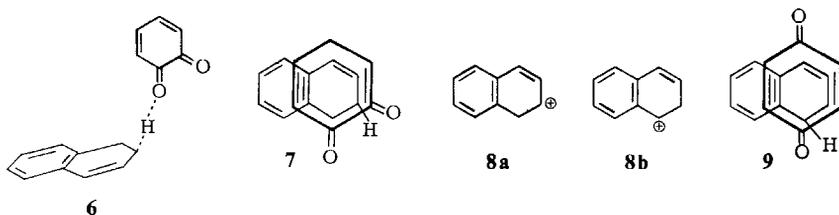
	<b>4a</b>	<b>5a</b>
primärer Isotopeneffekt	7.2	6.4
sekundärer $\alpha$ -Isotopeneffekt	1.12	1.05
sekundärer $\beta$ -Isotopeneffekt	1.09	1.10
Regioselektivität	93%	35%

Mit diesen Befunden lassen sich die Meßwerte für die Reaktionen anderer Isotopomerer gut erklären: berechnete und gefundene Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenze überein. So wird der bei der Umsetzung von **1g** mit **4a** beobachtete sehr hohe Gesamt-Isotopeneffekt – die Hydrid-Abspaltung wird hier durch einen primären, einen sekundären  $\alpha$ - und zwei sekundäre  $\beta$ -Effekte verlangsamt – durch die Werte der Tab. 4 gut wiedergegeben (ber. 9.6, gef. 10.3).

Andererseits stimmen diese Werte mit Literaturangaben<sup>9a)</sup>, die allerdings bei der mehrstufigen Dehydrierung von [1-<sup>3</sup>H]-1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin durch **5a** nur indirekt ermittelt wurden, und ihrer Deutung kaum überein [dort: primärer (Tritium-)Isotopeneffekt  $18 \pm 6$ ; Regioselektivität: über 92% in der 1-Position].

Für die Reaktion in Benzol können in ähnlicher Weise Regioselektivität und Isotopeneffekte berechnet werden: sie sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich groß, ein Effekt des Lösungsmittels ist nicht zu erkennen.

Unsere Befunde lassen es zu, genauere Aussagen über den Übergangszustand der Hydrid-Abstraktion zu machen, der hochgeordnet sein muß, wie die stark negative Aktivierungs-Entropie zeigt. Die primären Isotopeneffekte sind so groß, daß sie für einen linearen, symmetrischen Übergangszustand<sup>22)</sup> sprechen wie in **6**.



Damit läßt sich aber die Stereoselektivität der Reaktion kaum deuten.

Diese spricht vielmehr dafür, daß die Moleküle bei der Reaktion wie im CT-Komplex koplanar angeordnet sind, vgl. **7**. Die für diese nichtlineare Anordnung zu hohen primären Isotopeneffekte sind dann durch einen Tunnel-Anteil zu deuten, der bei Hydridübertragungen häufiger gefunden wird<sup>26)</sup>.

Dieses Modell erklärt auch die unterschiedliche Regioselektivität bei *o*- und *p*-Chinonen: bei **4a** und **b** entspricht sie der relativen Stabilität der im ersten (endothermen) Schritt gebildeten Kationen (**8a** > **8b**<sup>27)</sup>), nicht aber bei den *p*-Chinonen **5a** und **b**. Hier ist im Übergangszustand offensichtlich die Anordnung **9** etwas stabiler, die zu einer mäßigen Bevorzugung der Abspaltung von 1-H führt.

### 3. Dehydrierung von 9,10-Dihydrophenanthren (**3**) durch Chinone

Wir haben diesen Wasserstoffdonator untersucht, da das große Ringsystem die Stabilität der CT-Komplexe erhöhen, die Fixierung im Ionenpaar fördern und damit eine Erhöhung der Stereoselektivität bewirken sollte.

Die Reaktion erforderte aber höhere Temperaturen (ca. 80 °C); sie verlief dann ohne Bildung von Nebenprodukten. Kinetische Untersuchungen der Reaktion von **3** mit **4a** zeigten, daß sie erster Ordnung an jedem der beiden Edukte ist – mit einer geringen Abweichung, wenn die Konzentration an **3** stark erhöht wird.

Die Stereoselektivität bestimmten wir durch Einsatz von **3a**, aus dem bei *cis*-Eliminierung nur nicht- oder dideuteriertes Phenanthren entstehen sollte (vgl. Kap. 2.1.3.). Es zeigte sich aber, daß die Vergrößerung des Ringsystems keine Verbesserung gegenüber **1** brachte: die *cis*-Eliminierung lief bei **4a** und **5a** nur zu 80% und damit etwas ungünstiger ab als bei **1** (ca. 90%) und sank bei **4b** auf 60%.

Die kinetischen Isotopeneffekte wurden für die beiden Isotopomeren durch Konkurrenzversuche mit **3** ermittelt. Aus ihnen ließen sich (bei Annahme sekundärer Isotopen-

effekte von 1.1, vgl. Kap. 2.2.) die primären abschätzen. Sie betragen bei **4a** 4.1, bei **4b** 2.2 und bei **5a** 2.9.

Sie sind damit deutlich kleiner als beim Naphthalin-System. Auffallend ist der große Unterschied bei **4b**. Wir sehen hierin – wie bei der geringen Stereoselektivität – den Effekt einer sterischen Hinderung (bei **7**) durch die voluminösen Bromatome, die beim großen Gerüst von **3** stark auftritt.

Wir danken dem *Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

1. *Allgemeine Angaben*:  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: Bruker WM 300; in  $\text{CDCl}_3$ , TMS als innerer Standard. – Massenspektrometrische Deuterium-Analysen: a) GC-MS-Kopplung Varian CH7A (15 eV); b) nach präparativer Trennung durch GC (Varian Aerograph 940, 3.5 m Säule, Innendurchmesser 8 mm, 12% Carbowax 20 M auf Chromosorb WAW-DMCS 40/60 mesh, 150–250°C) werden die Substanzen in kleinen, gekühlten Röhrchen an Chromosorb P (60–80 mesh, ca. 1 ml) adsorbiert. Mit einem durch Methanol/ $\text{CO}_2$  kühlbaren Direkteinlaß werden die Röhrchen in das Massenspektrometer (s. o.) eingeführt. Zur Meßmethode vgl. Lit.<sup>1,11)</sup>. Die Streuung der Meßwerte lag bei Methode a) bei ca. 1.0%, bei b) bei ca. 0.5 %. Angegeben ist der relative Anteil der Isotopomeren in %. Werte unter 0.5% sind nicht angeführt. – Quantitative GC: vgl. Lit.<sup>1,11)</sup>. – UV-Spektrometrie: Perkin-Elmer 551 sowie Varian Cary 219 mit dem Rechensystem Perkin-Elmer Interdata 7/32. – Säulentrennungen: Kieselgel Merck, <0.063 mm.

### 2. Synthese deuterierter Edukte

#### 2.1. [1-D]-1,2-Dihydronaphthalin (**1a**)

a) [4-D]-1,2,3,4-Tetrahydro-1-hydroxynaphthalin: Durch die folgende Optimierung konnten Umsatz und Deuterierungsgrad<sup>12)</sup> erhöht werden: In einer ausgeheizten Apparatur werden unter Stickstoff 7.0 g (27.7 mmol) Lithium-*tert*-butoxyaluminiumdeuterid (aus  $\text{LiAlD}_4$  mit *tert*-Butylalkohol dargestellt<sup>28)</sup>; Gehalt volumetrisch durch Hydrolyse bestimmt) in 100 ml absol. Tetrahydropyran suspendiert. Man gibt zuerst die Lösung von 1.00 g (6.8 mmol) 1,2,3,4-Tetrahydro-1,4-epoxynaphthalin in 25 ml Tetrahydropyran, dann 27.4 ml einer 1M Triethylboran-Lösung im gleichen Lösungsmittel hinzu. Nach 16 h bei 20°C tropft man langsam je 25 ml 2N NaOH, dann 30proz. Wasserstoffperoxid-Lösung hinzu. Die organische Phase wird mit viel  $\text{K}_2\text{CO}_3$  getrocknet, dann eingeeengt. Man setzt das Rohprodukt direkt weiter ein. Umsatz (GC): 95% (Lit.<sup>12)</sup> 78%).

b) **1a**: Das Produkt der Vorstufe wird dehydratisiert, destilliert und bei zu hohem Gehalt an **2** über das Dibromid gereinigt, wie für andere Isotopomere beschrieben<sup>1)</sup>. Ausb. 0.50 g (57%), Reinheit (GC):  $\geq 99.5\%$ ;  $\text{D}_1 \geq 99.5$  (Lit.<sup>12)</sup>; 96.6 in der ersten Stufe). –  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zeigen ausschließliche Deuterierung in der 1-Stellung.

#### 2.2. [2-D]-1,2-Dihydronaphthalin (**1b**)

a) [3-D]-4-Phenylbuttersäure: Das durch Reduktion von Phenylacetaldehyd mit  $\text{LiAlD}_4$  gewonnene [1-D]-2-Phenylethanol haben wir, wie für die Isotopomeren beschrieben<sup>11,13)</sup>, in eine Malonestersynthese eingesetzt.

b) **1b**: Ringschluß, Reduktion, Dehydratisierung und ggf. Reinigung werden wie bei den anderen Isotopomeren<sup>11,13)</sup> durchgeführt. Reinheit (GC):  $\geq 99.5\%$ ;  $\text{D}_1$  98.0,  $\text{D}_2$  2.0%. –  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zeigen ausschließlich Deuterierung in der 2-Stellung.

2.3. Die Synthesen der folgenden fünf Isotopomeren haben wir bereits beschrieben<sup>11,13</sup>). Die hier verwendeten Edukte hatten folgende Deuteriumgehalte:

1,2-Dihydronaphthaline	D <sub>0</sub>	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	D <sub>4</sub>
[ <i>cis</i> -1,2-D <sub>2</sub> ] (1c)	1.2	2.7	96.1		
[ <i>trans</i> -1,2-D <sub>2</sub> ] (1d)	0.7	1.7	97.6		
[1,1-D <sub>2</sub> ] (1e)		2.5	97.5		
[2,2-D <sub>2</sub> ] (1f)		1.9	98.1		
[1,1,2,2-D <sub>4</sub> ] (1g)			0.6	3.3	96.1

#### 2.4. [*cis*-9,10-D<sub>2</sub>]-9,10-Dihydrophenanthren (3a)

a) (*IRS,2SR*)-2-(2-Phenyl-[1,2-D<sub>2</sub>]ethyl)anilin: 0.63 g (0.68 mmol) Chlorotris(triphenylphosphan)rhodium(I) werden in 30 ml absol. Benzol 30 min mit D<sub>2</sub> (Merck, mindestens 99proz.) vorbehandelt. Nach Zugabe von 4.40 g (22.6 mmol) 2-Amino-*cis*-stilben<sup>14</sup>) wird 5 h gerührt. Das Produkt wird nach Entfernen des Lösungsmittels an Kieselgel mit Ether/Petrolether (3:7) chromatographiert. Ausb. 3.9 g (88%), Schmp. 33°C (Lit.<sup>14</sup>) 33°C).

b) 3a: 1.88 g der Vorstufe werden bei 40°C unter Rühren mit 20 ml 35proz. HBF<sub>4</sub>, dann bei 0°C mit der Lösung von 1.18 g (17.3 mmol) NaNO<sub>2</sub> in 10 ml Wasser versetzt. Nach 15 min bei 20°C wird das Salz abgesaugt, mit Ether gewaschen und getrocknet. Man trägt es in 150 ml 20N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ein, rührt 1 h bei 80°C, ethert aus, neutralisiert die Etherphase mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und trocknet sie. Nach Einengen wird das Reaktionsgemisch an Kieselgel mit Petrolether/Aceton (98:2) chromatographiert. Ausb. 0.61 g (35%), Schmp. 32°C (Lit.<sup>15</sup>) 35–35.5°C). D<sub>1</sub> 2.1, D<sub>2</sub> 97.1.

2.5. [*9,9,10,10-D<sub>4</sub>*]-9,10-Dihydrophenanthren (3b) wurde nach Literaturangaben<sup>16</sup>) hergestellt. D<sub>3</sub> 2.8, D<sub>4</sub> 97.2.

#### 3. Dehydrierung von 1,2-Dihydronaphthalin (1)

3.1. *Produktanalyse*: 500 mg (3.85 mmol) 1 und 3.83 mmol des Chinons werden in 20 ml absol. Benzol unter Stickstoff (bei 5b in einem Druckgefäß) unter Zusatz von Biphenyl als innerem Standard für die GC umgesetzt. Die Hydrochinone fallen, ggf. nach Zusatz von Petrolether, aus. Sie werden abfiltriert und durch Vergleich mit den authentischen Substanzen (bei 4a<sup>29</sup>), bei 4b<sup>30</sup>), bei 5a<sup>31</sup>), bei 5b<sup>32</sup>) identifiziert (Ausb. ca. 60%). Die organische Phase wird mehrfach mit 2N NaOH geschüttelt und dann getrocknet. Der Gehalt an 1 und 2 wird durch GC ermittelt. Dabei wurden keine Nebenprodukte gefunden.

Tab. 5. Produktbildung (%) aus 1 und Chinonen

Chinon	Temp. (°C)	Zeit (min)	1	2
4a	60	45	26	75
4b	60	45	33	65
5a	60	45	20	78
5b	130	180	56	30

3.2. *Kinetische Messungen an 1*: Im folgenden werden stets die für eine Reaktion 2. Ordnung (vgl. 3.2.2) berechneten Geschwindigkeitskonstanten  $k_2 \cdot 10^{-4}$  ( $l \cdot s^{-1} \cdot mol^{-1}$ ) angegeben.

### 3.2.1. Methoden

a) *Aus der Abnahme der Konzentration an Chinon:* Die Konzentrationen der Edukte betragen 0.0565 M für **1**, 0.0114 M für **4a** und 0.0109 M für **5a**. Die Reaktionen wurden bei 38°C in absol. Benzol unter Stickstoff durchgeführt. Nach der Probeentnahme wurde die Reaktion durch starkes Verdünnen mit Benzol abgestoppt. UV-spektrometrisch untersucht wurden die CT-Banden der Chinone mit Benzol (**4a**: 347 nm, **5a**: 410 nm). Für jede Meßreihe lagen 7–9 Meßpunkte vor. Der Fehler der  $k_2$ -Werte lag bei 5%. Ergebnisse:  $k_2$  bei **4a**: 9.9, bei **5a**: 14.8.

b) *Aus der Zunahme an 2:* Die Reaktion wurde wie bei a) in Benzol oder Acetonitril durchgeführt, bei höherer Temperatur in Ampullen (3 Gefrier-Schmelz-Cyclen), unter Zusatz von Biphenyl als Standard für die GC. Pro Meßreihe wurden 7–8 Proben untersucht. Durch Zersetzung des Chinons mit 2N NaOH wurde die Reaktion gestoppt, dann die organische Phase analysiert. Der Fehler lag bei 3–5%.

3.2.2. *Reaktionsordnung:* Bei allen Messungen (Methode b) ergab die Auftragung des Reziprokwertes der Konzentration an **1** gegen die Zeit sehr gute Geraden (Korrelations-Koeffizienten  $\geq 0.998$ ). Die  $k_2$ -Werte waren bei Variation des Überschusses an **1** vom 5- auf das 30fache innerhalb der Fehlergrenze konstant.

3.2.3. *Aktivierungsparameter:* Angegeben sind  $k_2$ -Werte (Methode b) sowie Aktivierungsenthalpien ( $\Delta H^\ddagger$ , kJ · mol<sup>-1</sup>) und -Entropien ( $\Delta S^\ddagger$ , J · mol<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup>) für die Reaktion in Benzol, bezogen auf 25°C. Zur Fehlergrenze siehe auch Lit.<sup>17)</sup>.

Tab. 6. Kinetische Daten der Reaktion von **1** mit Chinonen

Chinon	$k_2$ -Werte Temperatur (°C)				$\Delta H^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$
	20	30	38	50		
<b>4a</b>	3.0	6.3	10.4	26.3	54 ± 5	-129 ± 15
<b>5a</b>	4.0	9.0	14.8	35.7	54 ± 5	-125 ± 15

3.2.4. *Effekt des Lösungsmittels:* Die Messungen wurden wie bei 3.2.3., aber in Acetonitril bei 30°C durchgeführt.  $k_2$ -Werte bei **4a**: 7.6, bei **5a**: 22.7.

### 3.3. Kinetische Messungen an deuterierten Edukten

3.3.1. *Durch UV-spektrometrische Verfolgung des Chinons:* Die Reaktionen wurden bei 40°C in absol. Dioxan in der thermostatisierten Küvette eines UV-Gerätes durchgeführt. Verfolgt wurde die Abnahme des Chinons (**4a**: 390 nm; **5a**: 425 nm; bei diesen Wellenlängen stört die Absorption des Hydrochinons nur wenig). Der Überschuß an **1** bzw. den Isotopomeren betrug bei **4a** das 400-, bei **5a** das 200fache. Der Fehler lag bei 3–5%.  $k_2$ -Werte:

Umsetzungen mit **4a**: für **1**: 2.12, für **1a**: 1.88, für **1b**: 1.18, für **1e**: 1.57.

Umsetzungen mit **5a**: für **1**: 9.46, für **1a**: 7.52, für **1b**: 8.17, für **1e**: 4.29.

3.3.2. *Aus der Zunahme an 2:* Die Reaktionen wurden in Benzol bei 38°C durchgeführt; die Meßtechnik ist bei 3.2.1.b) beschrieben. Meßwerte:

Umsetzungen mit **4a**: für **1**: 10.4, für **1e**: 8.3, für **1f**: 1.5.

Umsetzungen mit **5a**: für **1**: 14.8, für **1e**: 5.0, für **1f**: 7.7.

3.4. *Messung der kinetischen Gesamt-Isotopeneffekte durch intermolekulare Konkurrenz (Tab. 7):* Das Isotopomere und die äquimolare Menge an **1** wurden in je 2.5fachem Überschuß mit dem Chinon einerseits in Benzol bei 40°C (**5b**: bei 130°C) (Methode A), andererseits in Di-

oxan bei 40°C umgesetzt (Methode B). Die Reaktion wurde bei niedrigem Umsatz durch Zugabe von 2N NaOH oder 25proz. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lösung gestoppt. Nach Trennung durch präparative GC (vgl. 1.) wurde 2 massenspektrometrisch untersucht. Angegeben sind die relativen Anteile (%) der aus 1 (D<sub>0</sub>-Peak) und dem Isotopomeren gebildeten deuterierten Naphthaline (D<sub>1</sub>- bzw. D<sub>2</sub>-Peaks). Der Anteil der anderen Isotopomeren lag meist unter 0.5%, nie über 1.5%. Zu den daraus berechneten Isotopeneffekten vgl. Tab. 1.

Tab. 7. Isotopomere von 2 bei der intermolekularen Konkurrenz zwischen 1 und seinen Isotopomeren

Edukte	Methode	Umsatz (%)	Isotopomergehalt in 2 (%)		
			D <sub>0</sub>	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>
1e + 4a	A	14.3	56.0	44.0	
1e + 4a	B	13.1	55.2	44.8	
1e + 4b	A	11.7	56.8	43.2	
1e + 5a	A	13.6	73.0	27.0	
1e + 5a	B	10.9	72.5	27.5	
1e + 5b	A	2.8	63.5	36.5	
1f + 4a	A	10.3	87.5	12.5	
1f + 4a	B	18.1	84.0	16.0	
1f + 4b	A	9.3	85.1	14.4	
1f + 5a	A	12.2	65.1	34.9	
1f + 5a	B	10.4	62.9	37.7	
1f + 5b	A	2.5	73.5	26.5	
1g + 4a	A	21.0	90.4		9.6
1g + 4a	B	13.7	90.5		9.5
1g + 4a	A	14.0	90.5		9.5
1g + 5a	A	17.0	88.5		11.5
1g + 5a	B	10.3	87.7		11.4

3.5. Messungen zur Stereochemie und zum Produkt-Isotopeneffekt (Tab. 8): Die Lösung des Isotopomeren von 1 (bei langsamer Reaktion in bis zu 5fachem Überschuß) und des Chinons in Benzol, Acetonitril oder Dioxan (Kürzel: B, A, D) wurde wie beschrieben (vgl. 3.4.) umgesetzt. Nach Aufarbeiten und Trennen durch präparative GC wurden restliches Edukt und 2 massenspektrometrisch untersucht. Im restlichen Edukt fand sich stets derselbe Deuteriumgehalt wie vor der Reaktion. Für 2 sind die relativen Anteile der ersten drei Isotopomeren angegeben. Die anderen lagen meist unter 0.5%, selten über 1%.

Wurden 1e oder 1f mit 4a oder 5a umgesetzt, so bestand 2 zu 97–98% aus dem Monodeuterio-Derivat.

### 3.6. Charge-Transfer-Komplexe

a) In Lösungen in Methylchlorid, die je  $5 \cdot 10^{-2}$  M an 1 und Chinon waren, lagen die Maxima der sehr breiten CT-Banden bei 4a bei 555 und 590 nm, bei 5a bei 540 nm. – Die sehr schwachen Banden bei 4a werden völlig von denen der Einzelkomponenten verdeckt. Sie ließen sich nur durch Subtraktion der Einzelspektren von dem des Gemisches (mit einem Computer-Programm, vgl. allgemeine Angaben) erkennen.

b) Die Lösungen von 1a und 5a in Methylchlorid wurden schnell gemischt und sofort gemessen (Konzentration in der Meßlösung  $3.55 \cdot 10^{-3}$  M an 5a und zwischen 2 und  $25 \cdot 10^{-3}$  M an 1). Die Extinktion der CT-Bande sank sehr schnell. Nach der *Benesi-Hildebrand-Methode*<sup>24)</sup> wurden folgende Werte für den CT-Komplex erhalten, die aber wegen der schnellen Reaktion nicht sehr genau sind:  $K = 4.31 \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\log \epsilon = 2.7$ .

Tab. 8. Isotopomerengehalt von **2** aus Reaktionen der Isotopomeren von **1** mit Chinonen

Edukte	Lösungs- mittel	Temp. (°C)	Isotopomerengehalt in <b>2</b> (%)		
			D <sub>0</sub>	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>
<b>1a</b> + <b>4a</b>	D	40	46.9	53.1	
<b>1a</b> + <b>5a</b>	D	40	31.5	68.5	
<b>1b</b> + <b>4a</b>	D	40	16.7	83.3	
<b>1b</b> + <b>5a</b>	D	40	32.9	67.1	
<b>1c</b> + <b>4a</b>	B	40	13.9	10.1	75.3
<b>1c</b> + <b>4a</b>	B	70	14.2	9.1	76.4
<b>1c</b> + <b>4a</b>	A	40	12.1	12.5	75.4
<b>1c</b> + <b>4a</b>	A	70	12.6	7.9	78.5
<b>1c</b> + <b>4a</b>	D	40	11.2	10.0	78.8
<b>1c</b> + <b>4b</b>	B	40	12.3	10.6	76.5
<b>1c</b> + <b>4b</b>	A	40	12.2	9.3	78.5
<b>1c</b> + <b>5a</b>	B	40	12.4	10.4	76.7
<b>1c</b> + <b>5a</b>	B	70	12.8	8.3	77.8
<b>1c</b> + <b>5a</b>	A	40	11.7	22.4	65.2
<b>1c</b> + <b>5a</b>	A	70	10.7	18.4	70.2
<b>1c</b> + <b>5a</b>	D	40	10.9	18.7	70.4
<b>1c</b> + <b>5b</b>	B	40	18.0	19.6	61.2
<b>1c</b> + <b>5b</b>	A	40	16.3	20.6	62.8
<b>1d</b> + <b>4a</b>	B	40	5.9	87.4	6.7
<b>1d</b> + <b>4a</b>	B	70	1.4	93.3	5.1
<b>1d</b> + <b>4a</b>	A	40	4.6	84.7	10.7
<b>1d</b> + <b>4a</b>	A	70	1.2	90.8	7.5
<b>1d</b> + <b>4b</b>	B	40	6.1	85.4	8.3
<b>1d</b> + <b>4b</b>	A	40	5.1	85.7	9.2
<b>1d</b> + <b>5a</b>	B	40	5.9	87.4	6.7
<b>1d</b> + <b>5a</b>	B	70	0.9	88.0	11.1
<b>1d</b> + <b>5a</b>	A	40	6.1	73.2	20.0
<b>1d</b> + <b>5a</b>	A	70	3.7	69.0	26.1
<b>1d</b> + <b>5b</b>	B	40	4.3	71.3	23.7
<b>1d</b> + <b>5b</b>	A	40	3.9	75.2	20.3

#### 4. Dehydrierung von 9,10-Dihydrophenanthren (**3**)

4.1. *Produktanalyse*: Die Lösung von 120 mg (0.67 mmol) **3** und 0.90 mmol eines der Chinone **4a**, **4b** oder **5a** in 3 ml absol. Benzol wurde in einer Ampulle 4 h unter Stickstoff auf 80°C erhitzt – unter Zusatz von *trans*-Stilben als Standard für die GC. Das Hydrochinon fiel aus und wurde wie bei 3.1. beschrieben identifiziert. Nach Behandeln mit 2N NaOH wurde die Lösung mittels GC analysiert. Nebenprodukte wurden nicht gefunden.

#### 4.2. Kinetische Untersuchungen

4.2.1. *Reaktionsordnung*: Die Durchführung (aber bei 80°C) entsprach der bei 3.2.1. b). Auftragen des Reziprokwertes der Konzentration an **3** gegen die Zeit ergab sehr gute Geraden (Korrelations-Koeffizient  $\geq 0.998$ ). – Der  $k_2$ -Wert ( $6.6 \cdot 10^{-4} \text{ l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) sank etwas, wenn die Konzentration an **3** über ca. 0.1 M erhöht wurde.

4.2.2. *Deuterte Edukte*: Für die Bestimmung des Isotopeneffektes wurde **3** in Konkurrenz mit **3b** in Benzol bei 80°C eingesetzt (vgl. 3.2.5.). Der Isotopengehalt im Phenanthren betrug bei **4a**: D<sub>0</sub> 82.7, D<sub>2</sub> 17.3; bei **4b**: D<sub>0</sub> 71.8, D<sub>2</sub> 28.2; bei **5a**: D<sub>0</sub> 76.2, D<sub>2</sub> 23.8.

4.3. *Stereochemie der Wasserstoff-Abstraktion* (Tab. 9): **3a** wurde im 5fachen Überschuß mit dem Chinon umgesetzt (vgl. 4.1.); Aufarbeitung und Messung entsprachen denen bei 3.3.

Tab. 9. Isotopomerengehalt in Phenanthren aus der Reaktion von **3a** mit Chinonen (in Benzol bei 80°C)

Chinon	Lösungsmittel	Isotopomerengehalt (%)		
		D <sub>0</sub>	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>
<b>4a</b>	Benzol	14.7	17.9	66.8
<b>4a</b>	Acetonitril	16.7	15.9	66.7
<b>4b</b>	Benzol	16.6	37.5	46.6
<b>4b</b>	Acetonitril	14.4	42.2	43.4
<b>5a</b>	Benzol	17.2	16.0	66.4
<b>5a</b>	Acetonitril	13.1	24.2	62.5

4.4. *Charge-Transfer-Komplexe*: Die Messung erfolgte wie bei 3.2.1.a). Bei **4a** trat eine so breite Bande auf (550–650 nm), daß das Maximum nicht zu bestimmen war; Maximum bei **5a**: 640 nm.

- 1) S. Mittel.: A. Heesing und H.-J. Laue, Chem. Ber. **117**, 1263 (1984).
- 2) P. P. Fu und R. G. Harvey, Chem. Rev. **78**, 317 (1978).
- 3) F. Stoos und J. Rocek, J. Am. Chem. Soc. **94**, 2719 (1972).
- 4) P. Müller, Helv. Chim. Acta **56**, 1243 (1973).
- 5) Z. M. Hashish und J. M. Hoodless, Can. J. Chem. **54**, 2261 (1976).
- 6) E. A. Braude, J. M. Jackman und R. P. Linstead, J. Chem. Soc. **1954**, 3548.
- 7) R. P. Thummel, W. E. Cravey und D. B. Cantu, J. Org. Chem. **45**, 1633 (1980).
- 8) B. M. Jacobson, J. Am. Chem. Soc. **102**, 886 (1980).
- 9) <sup>9a)</sup> P. J. van der Jagt, H. K. De Haan und B. van Zanten, Tetrahedron **27**, 3207 (1971). –  
<sup>9b)</sup> B. M. Trost, J. Am. Chem. Soc. **89**, 1847 (1967).
- 10) W. Müllers und A. Heesing, Chem. Ber. **113**, 24 (1980).
- 11) W. Müllers und A. Heesing, Chem. Ber. **113**, 9 (1980).
- 12) G. S. Groenewold und M. L. Gross, J. Labelled Compd. Radiopharm. **18**, 1809 (1981).
- 13) U. Gessner und A. Heesing, Chem. Ber. **118**, 2593 (1985), nachstehend.
- 14) P. Ruggli und A. Staub, Helv. Chim. Acta **20**, 37 (1937).
- 15) D. F. De Tar und T. E. Whiteley, J. Am. Chem. Soc. **79**, 2498 (1957).
- 16) A. Maquestian und Y. van Haverbeke, Bull. Soc. Chim. Belg. **78**, 589 (1969).
- 17) R. Ebisch, E. Fanghänel, W. D. Habicher, R. Hahn und K. Unverfehrt, Chemische Kinetik, S. 32, Verlag Chemie, Weinheim 1980.
- 18) P. Müller, D. Joly und F. Mermoud, Helv. Chim. Acta **67**, 105 (1984).
- 19) Wir danken Herrn Dr. H. Luftmann und Herrn Dr. U. Gessner<sup>13)</sup> für die Hilfe bei der Entwicklung dieser Methode.
- 20) Die etwas unterschiedlichen Werte für die *cis*- und *trans*-Isotopomeren **1c** bzw. **1d** sind darauf zurückzuführen, daß während der zweistufigen Reaktion die Abstraktion des zweiten Wasserstoffs durch die Isotopeneffekte bei **1c** anders beeinflußt wird als bei **1d**.
- 21) W. Müllers und A. Heesing, Chem. Ber. **113**, 19 (1980).
- 22) L. Melander und W. H. Saunders, Reaction Rates of Isotopic Molecules, Wiley, New York 1980.
- 23) R. Foster, Organic Charge-Transfer-Complexes, Organic Chemistry Series, Vol. 15, Academic Press, London 1969.
- 24) H. A. Benesi und J. H. Hildebrand, J. Am. Chem. Soc. **71**, 2703 (1949); J. A. A. Ketelaar, C. van de Stolpe, A. Goudsmit und W. Dzcubas, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **71**, 1104 (1952).
- 25) Vereinfachend wurde angenommen, daß sich die Isotopeneffekte in 1- und 2-Stellung nicht unterscheiden. Zumindest für die *o*-Chinone ist dies wegen der hohen Regioselektivität erlaubt.
- 26) M. F. Powell und T. C. Bruice, J. Am. Chem. Soc. **105**, 7139 (1983).
- 27) E. Heilbronner und H. Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendung, Band 3, S. 168, Verlag Chemie, Weinheim 1970.
- 28) S. Krishnamurthy und H. C. Brown, J. Org. Chem. **44**, 3678 (1979).
- 29) Th. Zincke und F. Küster, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **21**, 2719 (1888).
- 30) Th. Zincke, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**, 1776 (1887).
- 31) J. Thiele und F. Gunther, Liebigs Ann. Chem. **349**, 245 (1906).
- 32) J. B. Conant und L. F. Fieser, J. Am. Chem. Soc. **45**, 2194 (1923).

[212/84]