

Chem. Ber. 119, 3727–3736 (1986)

Wasserstoffübertragungen, 10¹⁾**Der *cis*-selektive, zweistufige Wasserstoff-Transfer von 1,4-Dihydroarenen auf *o*- und *p*-Chinone**

Martin Brock, Horst Hintze und Albert Heesing*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléansring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 24. Juli 1986

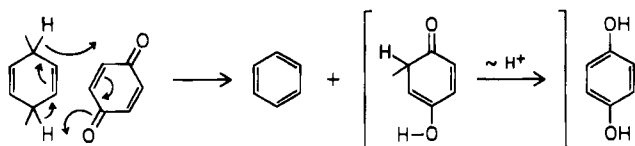
Der Wasserstoff-Transfer von den 1,4-Dihydroarenen **1** und **2** läuft nicht als – hier symmetrieerlaubte – Synchronreaktion ab, obwohl Deuterium-Markierung eine z.T. sehr hohe *cis*-Selektivität der Abstraktion beweisen. Lösungsmittelleffekte wie Einzel-Isotopeneffekte entsprechen vielmehr einer primären Hydrid-Übertragung. Die sterische Fixierung im Ionenpaar steigt beim größeren π -System von **2**, sie sinkt bei polaren Lösungsmitteln. Die Höhe der primären Isotopeneffekte entspricht einem deutlichen Anteil des Tunnel-Effektes am H-Transport.

Hydrogen Transfer Reactions, 10¹⁾**The *cis*-Selective Two-Step Mechanism in Hydrogen Transfer from 1,4-Dihydroarenes to *o*- and *p*-Quinones**

Deuterium labeling experiments prove a high *cis* selectivity for hydrogen transfer reactions between 1,4-dihydroarenes and *o*- and *p*-quinones. Solvent effects and the size of primary isotope effects exclude a symmetry-allowed synchronous transfer of both hydrogens. They are consistent with a primary hydrid abstraction to form a sterically fixed ion pair. The *cis* selectivity is raised by the larger π system of **2** and reduced in the case of polar solvents. Tunneling of hydrogen is indicated by large primary isotope effects.

Die Dehydrierung von Hydroarenen mit reaktiven Chinonen ist eine präparativ wichtige Methode, deren Mechanismus aber noch nicht geklärt ist, zumal eine starke Strukturabhängigkeit des Ablaufs postuliert wird.

Die grundlegenden Arbeiten von Braude (z. B. Lit.²⁾ zur Aromatisierung von Hydroarenen sprachen für eine primäre Hydrid-Abspaltung. Von verschiedenen Autoren wurde dies aber angezweifelt, sie schlugen andere Mechanismen vor. Hierzu gehört einerseits ein pericyclischer Ablauf. Dieser erscheint besonders bei der Umsetzung von 1,4-Dihydroarenen mit *p*-Chinonen plausibel, da hier nicht nur die Symmetrieregeln³⁾ befolgt, sondern auch die sterischen Verhältnisse günstig sind – im Gegensatz zu den deutlich unreaktiveren^{2b)} 1,2-Analoga: z. B.:



Hierfür schienen die *cis*-Eliminierung des Wasserstoffs (vgl. Kapitel 3.2), sterische Effekte (z. B. die viel höhere Reaktionsgeschwindigkeit des *cis*-3,6-Dimethyl-1,4-cyclohexadiens im Vergleich mit dem *trans*-Derivat^{4,5)} sowie die unterschiedlichen Isotopeneffekte (bei gleicher Reaktivität) von DDQ (2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon) und dem Triphenylmethylkation⁵⁾ zu sprechen.

Die synchrone Wasserstoff-Eliminierung wurde aber auch als inter-molekulare Reaktion unter Beteiligung des Lösungsmittels als Base – wie bei enzymatischen Reaktionen⁶⁾ – formuliert⁵⁾.

Schließlich wird ein zweistufiger Ablauf – eventuell über ein Ionenpaar – diskutiert. Zur Klärung wurden die Aromatisierungstendenz der Edukte^{4,5,7)}, sterische Phänomene^{4,5)} und die Größe der kinetischen Gesamt-Isotopeneffekte⁸⁾ herangezogen, aber unterschiedlich gedeutet.

Die primäre Bildung eines En-Produktes wurde bei der Dehydrierung mit Chinonen ausgeschlossen^{9,10)} (vgl. aber die analoge Reaktion mit Tetracyanethen¹¹⁾). Weiterhin bleibt die Rolle der wiederholt nachgewiesenen CT-Komplexe noch ungeklärt^{9,10,12)}.

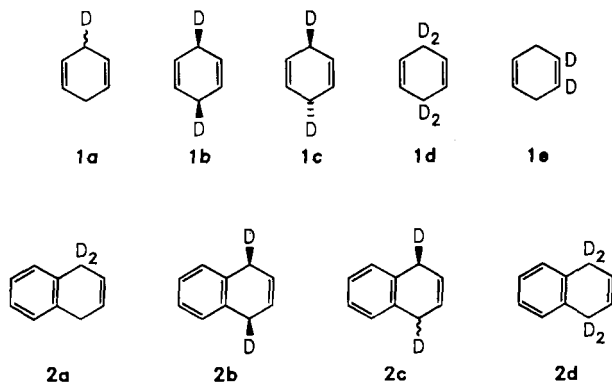
Eine eindeutige Entscheidung über den ein- oder mehrstufigen Ablauf der Wasserstoff-Übertragung ist möglich, wenn man die kinetischen Isotopeneffekte von mehreren Isotopomeren bestimmt und prüft, mit welchem Mechanismus sie sich deuten lassen. Tracer-Versuche erlauben dann auch die Untersuchung der Stereochemie der Abstraktion.

1. Ablauf der Reaktion

Wir haben die Umsetzung von 1,4-Cyclohexadien (1) und 1,4-Dihydronaphthalin (2) mit einem *o*- und einem *p*-Chinon untersucht.

Synthese und Analytik der hierzu erforderlichen hochreinen Isotopomeren (Tab. 1) wurden von uns bereits beschrieben (vgl. die vorstehende Veröffentlichung¹⁾).

Tab. 1. In dieser Arbeit eingesetzte Isotopomere des 1,4-Cyclohexadiens (1) und des 1,4-Dihydronaphthalins (2)



Die Dehydrierungen von 1 und 2 mit DDQ (2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon) und *o*CA (3,4,5,6-Tetrachlor-1,2-benzochinon) wurden in Dioxan, Acetonitril und *N*-Methylformamid bei 25°C untersucht. Die Reaktionen verliefen

stets stöchiometrisch, insbesondere traten keine Cycloadditions- oder En-Produkte auf.

Die Geschwindigkeit stieg mit der Polarität des Lösungsmittels deutlich an: bei **2** war sie in Acetonitril bei der Reaktion mit DDQ ca. viermal, mit oCA ca. achtmal schneller als in Dioxan.

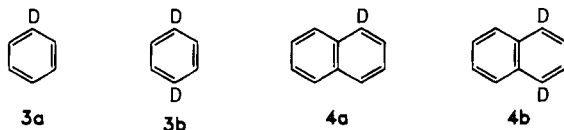
2. Stereochemie der Dehydrierung von 1,4-Dihydroarenen mit *o*- und *p*-Chinonen

Für die Dehydrierung von **1** mit DDQ wurde in der Literatur wiederholt eine *cis*-Eliminierung gefordert, jedoch fehlen nähere Angaben¹³⁾ oder sie sind unbefriedigend⁸⁾.

Wir haben die Versuche mit **1** und DDQ wiederholt und sie jetzt ausgedehnt auf **2** sowie auf die analogen Reaktionen mit einem *o*-Chinon (oCA). Nach Umsetzung in Dioxan bei 25°C wurden die Arene massenspektrometrisch analysiert. Für die Messung von Benzol (**3**) und Naphthalin (**4**) in den Serienversuchen erwies sich unser low-voltage-Verfahren¹⁰⁾ aber als zu aufwendig.

Zunächst versuchten wir, die Isotopomeren von **1** bzw. von **3** durch Kapillar-GC quantitativ zu erfassen. Es gelang zwar eine Basislinien-Trennung von **1** und **1d**; dagegen konnten wir bei **1** und **1b** (oder **1c**) sowie den deuterierten Benzolen nur eine unvollständige Trennung erreichen.

Da das weit weniger aufwendige MS-Verfahren unter Anregung mit 70 eV zu starken *M*-*n*-Peaks führte, wurden zunächst als Vergleichssubstanzen die entscheidenden Isotopomeren von **3** und **4** dargestellt: **3a** aus Phenylmagnesiumbromid mit D₂O; die anderen durch Dehydrierung der entsprechenden Isotopomeren von **1** bzw. **2** mit DDQ. Die Reinheit von **3a** wurde nach dem low-voltage-Verfahren abgesichert, bei den übrigen ergibt sie sich aus der Reinheit der Edukte⁹⁾.



Die Molekülpeakgruppen dieser Isotopomeren im 70-eV-Massenspektrum (GC-MS-Kombination) waren gut reproduzierbar, so daß sich daraus das Mengenverhältnis der Komponenten berechnen ließ. Dies wurde durch Kontrollmessungen an Gemischen bekannter Zusammensetzung abgesichert.

Bei einer *cis*-selektiven H-Abstraktion wird ein für das Edukt typisches Isotopomeres bzw. Isotopomeren-Gemisch erwartet: bei **1c** nur [D₁]-**3**, bei **1b** wie **2b** ein Gemisch der nicht- und der di-deuterierten Arene. Die Meßwerte hierfür sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Innerhalb der Fehlergrenzen ist danach die Wasserstoff-Eliminierung aus **2** in allen Fällen strikt stereoselektiv¹⁴⁾. Für **1** gilt dies nur beim Umsatz mit oCA in Dioxan und Acetonitril, bei Reaktionen im stärker polaren *N*-Methylformamid sowie mit DDQ liegt die Stereoselektivität z. T. erheblich niedriger.

Hierauf sowie auf die unterschiedlichen Werte bei **1b** und **1c** wird im Kapitel 5. eingegangen.

Tab. 2. *cis*-Stereoselektivität^{a)} der Wasserstoff-Abstraktion aus 1,4-Dihydroarenen durch Chinone^{b)}

Lösungs- mittel	Chinon/Isotopomeres von 1 bzw. 2					
	DDQ 1b	1c	<i>o</i> CA 1b	1c	DDQ 2b	<i>o</i> CA 2b
Dioxan	82	71	90	88	92	92
Acetonitril	80	60	91	88	—	—
<i>N</i> -Methylformamid	71	56	87	84	92	92

^{a)} Angegeben ist der Anteil des/der für eine *cis*-Eliminierung typischen Isotopomeren; siehe Text. Der Fehler liegt bei $\pm 2\%$. — ^{b)} Bei 25°C.

Tab. 3. Gesamt-Isotopeneffekte bei der Dehydrierung von **1** bzw. **2** durch DDQ bzw. *o*CA (in Dioxan bei 25°C)^{a,b)}

Isoto- pomeres	Chinon	Art des Gesamt-IE	Meß- technik	Wert
1,4-Cyclohexadien				
1a	DDQ	kinet	Kinetik	1.3 ₄
	<i>o</i> CA	kinet	Kinetik	1.3 ₅
	DDQ	kinet	inter ^{c)}	1.3 ₃
	DDQ	Produkt	intra	2.1 ₀
	<i>o</i> CA	Produkt	intra	2.1 ₀
1b	DDQ	kinet	Kinetik	1.9 ₇
	<i>o</i> CA	kinet	Kinetik	1.9 ₇
1c	DDQ	kinet	Kinetik	1.9 ₈
	<i>o</i> CA	kinet	Kinetik	2.0 ₄
1d	DDQ	kinet	Kinetik	12.2
	<i>o</i> CA	kinet	Kinetik	14.6
	DDQ	kinet	inter	13.5
1e	DDQ	kinet	Kinetik	0.9 ₅
	<i>o</i> CA	kinet	Kinetik	0.8 ₈
^{d)}	DDQ	kinet	Kinetik	1.7
^{e)}	DDQ	kinet	Kinetik	10.0
1,4-Dihydronaphthalin				
2a	DDQ	kinet	inter	1.8 ₁
	<i>o</i> CA	kinet	inter	1.8 ₇
2b	DDQ	Produkt	intra	7.4
	<i>o</i> Ca	Produkt	intra	9.3
2c	DDQ	kinet	Kinetik	2.0 ₀
	<i>o</i> Ca	kinet	Kinetik	2.0 ₄
2d	DDQ	kinet	inter	9.6
	<i>o</i> CA	kinet	inter	13.0

^{a)} Fehler ca. 5%. — ^{b)} Kürzel: kinet: kinetischer Gesamt-IE; Produkt: Produkt-Gesamt-IE; inter bzw. intra: inter- bzw. intramolekularer Konkurrenzversuch. — ^{c)} Rechnerisch wurde auch die gleichzeitig ablaufende intramolekulare Konkurrenzreaktion berücksichtigt. — ^{d)} [1,2,3,4,5,6-D₆]-1³⁾. — ^{e)} Perdeuterio-1³⁾.

3. Bestimmung der Gesamt-Isotopeneffekte bei der Umsetzung von 1,4-Dihydroarenen mit Chinonen

Wir haben zunächst die kinetischen Gesamt-IE für die Reaktionen von **1** und **2** mit DDQ wie oCA in Dioxan bei 25°C gemessen. Zur Bestimmung der Reaktionsordnung und der kinetischen Gesamt-IE wurden zwei Methoden angewandt:

Bei kinetischen Messungen wurde die Konzentration des Chinons UV-spektrometrisch verfolgt. Dabei wurde durch einen Überschuß an Donator eine Reaktion pseudo-1.-Ordnung erreicht. Zuvor war abgesichert worden, daß die Reaktionen 1. Ordnung an beiden Edukten sind.

Für Konkurrenzversuche wurden Gemische von **1** oder **2** und dem jeweiligen Isotopomeren mit dem Chinon umgesetzt und die Reaktion bei 25–50% Umsatz abgestoppt. Von **3** bzw. **4** wurde dann das Isotopomerenmuster bestimmt und aus diesem nach *Bigeleisen*^{15a)} der kinetische Gesamt-IE berechnet.

Weiterhin bestimmten wir die Produkt-IE bei **1a** und **2b** durch intramolekulare Konkurrenz: nach quantitativer Umsetzung mit den Chinonen wurde massenspektrometrisch das Verhältnis von **3a** zu **3** bzw. von **4b** zu **4** bestimmt.

Die Werte sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

4. Primäre und sekundäre Isotopeneffekte

Bereits die gleich großen Werte für den Gesamt-IE bei den beiden Stereoisomeren **1b** und **1c** beweisen, daß bei diesem 1,4-Dihydroaren im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt keine synchrone *cis*-Eliminierung zweier Wasserstoffe erfolgt.

Tab. 4. Einzel-Isotopeneffekte für die Wasserstoff-Abspaltung aus **1** bzw. **2** durch *o*- und *p*-Chinone (in Dioxan bei 25°C)

Donator	Chinon	Art des Isotopeneffektes	Wert
1	DDQ	primär	11.5
		sekundär, alpha	1.0 ₈
		sekundär, beta ^{a)}	0.9 ₅
1	oCA	primär	13.6
		sekundär, alpha	1.0 ₈
		sekundär, beta ^{a)}	0.8 ₈
2	DDQ	primär	8.4
		sekundär, alpha	1.1 ₄
2	oCA	primär	11.0
		sekundär, alpha	1.1 ₈

^{a)} Siehe Text.

Weitergehende Aussagen lassen sich aber erst machen, wenn man anstelle der Gesamt-IE die Einzel-IE vergleicht. Erstere setzen sich nämlich aus den Einzel-IE in einer Art zusammen, in der neben Zahl und Position der Deuteriumatome auch die Ein- oder Zweistufigkeit der Reaktion und ihr sterischer Ablauf eingehen.

Aus den Meßwerten (\equiv Gesamt-IE) lassen sich daher die Einzel-IE nur dann berechnen, wenn man den korrekten Ablauf vorgibt. Dies wurde mit unseren Meßwerten für die beiden meist diskutierten Mechanismen durch Approximation durchgeführt.

Setzt man eine pericyclische *cis*-Eliminierung voraus, so lassen sich für die primären und sekundären IE keine Werte ermitteln, die die Meßwerte erklären können.

Dagegen findet man für eine zweistufige Reaktion mit der Übertragung nur eines Wasserstoffs im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt eine gute Übereinstimmung ($\pm 3\%$) der berechneten mit den von uns ermittelten experimentellen Werten, wenn man von den Angaben in der Tab. 4 ausgeht¹⁶⁾.

Auch die in der Literatur mitgeteilten kinetischen Gesamt-IE von hochdeutierten **1**⁵⁾ lassen sich so mit hinreichender Genauigkeit deuten¹⁷⁾, auch ohne eine synchrone Abspaltung der beiden Wasserstoffe annehmen zu müssen⁹⁾. Daß der Literatur-Wert für Perdeuterio-**1** niedriger liegt als der von **1d**, liegt an dem inversen kinetischen Isotopeneffekt des Wasserstoffs an C-1 und C-2, den wir mit Hilfe von **1e** bestimmen konnten. Er setzt sich aus sekundären β - und γ -Isotopeneffekten zusammen, die hier beide invers sind, da nur induktive Effekte wirken: Eine Überlappung der β -C–D-Bindung mit dem leeren p-Orbital, das sich bei der Hydrid-Abspaltung am α -C-Atom ausbildet, ist nicht möglich^{15b)}.

Damit ist ein pericyclischer Ablauf widerlegt; die Werte entsprechen vielmehr einem zweistufigen Mechanismus mit der Abspaltung nur eines Wasserstoffs im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt.

5. Mechanismus der Reaktion

Ein Vorschlag zum Ablauf der Reaktion muß folgende Befunde deuten:

- Die Reaktion ist zweiter Ordnung.
 - Sie läuft im polaren Lösungsmittel schneller ab.
 - Man findet – in günstigen Fällen – eine sehr weitgehende *cis*-Eliminierung der beiden Wasserstoffe.
 - Diese Stereoselektivität ist abhängig von Donator sowie (bei **1**) auch von Akzeptor und Lösungsmittel.
 - Sie ist unterschiedlich für die beiden Stereoisomeren **1b** und **1c**.
 - Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird (nur) ein Wasserstoff übertragen.
 - Der primäre IE liegt – besonders bei **1** – deutlich höher, als nach der klassischen Theorie^{15c)} zu erwarten ist.
- Alle Ergebnisse werden verständlich, wenn man annimmt, daß:
- die Reaktion nicht pericyclisch, sondern zweistufig abläuft.
 - im ersten, geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ein Hydrid-Ion übertragen wird: der polare Übergangszustand kann von Lösungsmitteln mit hoher Dielektrizitätskonstante besser stabilisiert werden.
 - die Ionen danach im Ionenpaar^{10,11)} zuerst noch in einer koplanaren Anordnung fixiert bleiben.

– die Übertragung des Protons im zweiten Schritt als Folge der Fixierung bevorzugt aus der *cis*-Position eintritt.

– das Ausmaß der Fixierung und damit der *cis*-Abstraktion im zweiten Schritt von verschiedenen Faktoren abhängt. Das größere π -System von **2** fördert den Zusammenhalt. Polare Lösungsmittel solvatisieren die Ionen besser, so daß die *cis*-Selektivität sinkt. Dies ist allerdings nur bei den weniger stark fixierten Ionenpaaren von **1** erkennbar.

– auch im zweiten Schritt ein größerer primärer IE wirksam ist: Dieser hemmt bei **1c** – nach der im ersten Schritt bevorzugten Abstraktion eines Hydrid- anstelle eines Deuterid-Ions – die an sich aus sterischen Gründen angestrebte Abspaltung des *cis*-ständigen Deuteriums. Bei **1b** wird entsprechend die *cis*-Eliminierung gefördert.

– bei der Hydrid-Abstraktion ein erheblicher Tunnelanteil auftritt¹⁸⁾, denn die Meßwerte für die primären IE (11.5 bzw. 13.5) liegen erheblich über dem klassisch berechneten Wert von 6.9 (bei 25°C^{15c)}). Bei einem nicht-linearen Übergangszustand, wie ihn die Stereochemie der hier beschriebenen Wasserstoff-Abstraktion fordert, liegt der klassische Wert sogar noch niedriger.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung der Arbeit.

Experimenteller Teil

1. *Allgemeine Angaben*: Die allgemeinen Methoden sind bereits beschrieben^{1,10)}. – Dioxan wurde über LiAlH₄ gereinigt, Acetonitril und *N*-Methylformamid (Merck, >99%) über Molekularsieb 4 Å getrocknet. – 3,4,5,6-Tetrachlor-*o*-benzochinon (*o*-Chloranil, *o*CA; Fluka AG, purum) und 2,3-Dichlor-4,5-dicyan-*p*-benzochinon (DDQ; Merck, 98%) wurden vor Gebrauch aus Toluol umkristallisiert.

2. Bestimmung der Isotopomeren

2.1. Massenspektrometrisches Verfahren

2.1.1. *Deuterte Vergleichssubstanzen*: Dargestellt wurden:

a) [D₁]-**3** aus Phenylmagnesiumbromid und D₂O. D_n-Gehalt: D₀ 4.9, D₁ 95.1.

b) [1,4-D₂]-**3**, [1-D₁]-**4**, und [1,4-D₂]-**4** durch Dehydrierung der entsprechenden deuterten 1,4-Dihydroarene (**1d**, **2a** und **2d**) mit DDQ, vgl. Lit.¹⁾.

2.1.2 *Isotopenverhältnis-Messung*: Die Messungen wurden mit einer GC-MS-Kombination bei 70 eV durchgeführt. Die Molekülpeak-Gruppen von **3** und **4** und ihren Isotopomeren (vgl. 2.1.1.) waren so gut reproduzierbar, daß sie sich zur Bestimmung von Mischungen der Isotopomeren eigneten. Dies wurde durch Messungen an Mischungen bekannter Zusammensetzung bestätigt (Fehler ca. 1% absol., bei der sehr aufwendigen low-voltage-Methode¹⁰⁾ ca. 0.4% absol.).

2.2. *Gaschromatographisches Verfahren*: An einer Duran-Kapillare (130 m, 0.2 mm Innen-Ø), die statisch mit GE-SE-52 (0.2% in *n*-Pentan) bei 20°C belegt war, wurde versucht, bei 25°C Gemische der Isotopomeren von **1** und **2** zu trennen. – Ergebnisse: siehe Hauptteil, Kap. 2.

3. Dehydrierung von 1,4-Cyclohexadien (**1**) durch Chinone

3.1. *Produktanalyse*: Die Umsetzung von **1** mit einer äquimolaren Menge DDQ bzw. *o*CA wurde bei 25°C in Dioxan, Acetonitril und *N*-Methylformamid durchgeführt und

mittels GC (innerer Standard) untersucht: die Summe von **1** und **3** blieb konstant. — Außer den erwarteten konnten keine anderen Verbindungen nachgewiesen werden.

3.2. Bestimmung der kinetischen Gesamt-Isotopeneffekte

3.2.1. *Durch kinetische Messungen:* Die Methode zur UV-spektroskopischen Verfolgung der Chinon-Konzentration ist beschrieben¹⁰. Es wurde bei 25°C in Dioxan gearbeitet. Die Isotopomeren von **1** wurden je nach ihrer Reaktivität in 90- bis 200fachem Überschuß eingesetzt. Nach viermaliger Bestimmung betrug die Streuung der *k*-Werte ca. 2%. Angegeben sind die Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung (Tab. 5). Kinetische Gesamt-IE siehe Tab. 3.

Tab. 5. Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung [$l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$] $\cdot 10^2$ für die Dehydrierung von deuterierten **1** durch Chinone (in Dioxan bei 25°C)

Isotopomeres	DDQ	oCA	Isotopomeres	DDQ	oCA
1	1.32	0.492	1c	0.667	0.241
1a	0.978	0.365	1d	0.106	0.0337
1b	0.670	0.250	1e	1.38	0.558

3.2.2. *Durch intermolekulare Konkurrenz:* Die Methode entsprach der für die 1,2-Dihydronaphthaline beschrieben¹⁰. Bei 25°C wurden ca. 0.04 M Lösungen von **1** und einem Isotopomeren in Dioxan mit oCA umgesetzt. Das Molverhältnis von deuteriertem zu nicht-deuteriertem Edukt betrug bei **1a** 0.97, bei **1d** 1.98. Das DDQ lag im Unterschluß (ca. 0.25 mol) vor. Analytik und Berechnung der IE (nach *Bigeleisen*^{15a}) sind beschrieben¹⁰. Umsatz, Meßwert (Verhältnis von D_0 - zu D_1 - bzw. zu D_4 -**2**) und IE betragen:

1a: Umsatz: 29%; Meßwert: 2.27 ± 0.10 ; IE: 1.33 ± 0.09 ,

1d: Umsatz: 27%; Meßwert: 4.35 ± 0.19 ; IE: 13.5 ± 1.5 .

3.3. *Produkt-Isotopeneffekt:* Analog 3.2.2. wurde eine $9.25 \cdot 10^{-2}$ M Lösung von **1a** mit dem 1.4fachen Überschuß an Chinon quantitativ umgesetzt. Die massenspektrometrische Analyse von **3** erfolgte sowohl über die GC-MS-Kombination als auch durch Direkteinlaß des durch präparative GC abgetrennten **3**. Beide Methoden lieferten innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmende Werte für das Verhältnis D_0/D_1 -**3**: bei DDQ 2.10 ± 0.06 , bei oCA 2.10 ± 0.08 .

Tab. 6. Isotopenverhältnis ($D_0/D_1/D_2$; %) in **3** bei der Dehydrierung von **1b** und **1c** mit DDQ bzw. oCA

Lösungsmittel/Edukt	1b	1c
1. Dehydrierung mit DDQ		
Dioxan	7.4/17.9/73.3	6.6/71.4/22.0
Acetonitril	7.2/20.1/72.7	5.6/59.7/34.5
N-Methylformamid	8.5/28.9/62.3	5.8/55.8/38.4
2. Dehydrierung mit oCA		
Dioxan	7.9/10.3/81.8	5.4/88.0/ 6.8
Acetonitril	8.0/8.9/83.2	5.5/88.2/ 6.3
N-Methylformamid	7.9/12.9/78.9	6.5/83.7/ 9.2

3.4. *Stereochemie der Wasserstoff-Abspaltung*: Die Durchführung erfolgte analog 3.3. Zur massenspektrometrischen Analyse diente die GC/MS-Kopplung. Die Meßwerte (mittlere Standardabweichung 1–2% absol.) sind in Tab. 6 angegeben.

4. *Dehydrierung von 1,4-Dihydronaphthalin (2) durch Chinone*

4.1. *Produktanalyse*: Die Durchführung der Reaktion entsprach 3.1. Als Lösungsmittel dienten Dioxan, Acetonitril und *N*-Methylformamid. Das Verhältnis der Summe von 2 und 4 zum Standard blieb während der Reaktion konstant. Es konnte keine weitere Substanz nachgewiesen werden.

4.2. *Bestimmung der kinetischen Gesamt-Isotopeneffekte*

4.2.1. *UV-Spektroskopische Methode*: Die UV-Messungen wurden wie bei 3.2.1. bei 25°C in Dioxan durchgeführt. Statistischer Fehler: vgl. 3.2.1. Die k_2 -Werte [$l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$] $\cdot 10^2$ betragen:

Bei Einsatz von DDQ: bei 2 4.2; bei 2c 2.1; bei Einsatz von oCA: bei 2 0.30₆; bei 2c 0.15₃. Kinetische Gesamt-IE siehe Tab. 3.

4.2.2. *Durch intermolekulare Konkurrenz*: Die Durchführung erfolgte wie bei 3.2.2. Die Lösung war je ca. 0.040 M an den beiden Isotopomeren sowie 0.02 M an DDQ oder 0.03 M an oCA. Die Reaktion wurde gestoppt und der Umsatz mittels GC bestimmt. Das Isotopenmuster in 4 ergab sich aus der GC-MS-Analytik. Umsatz und Meßwerte (bei 2a: Verhältnis D_0/D_{1-7} , bei 2d: D_0/D_{2-4}) waren für die Dehydrierung:

mit DDQ: 2a: Umsatz 57.0%, Meßwert: 1.21; 2d: Umsatz 43.7%, Meßwert: 7.81;

mit oCA: 2a: Umsatz 47.1%, Meßwert: 1.05; 2d: Umsatz 44.8%, Meßwert: 6.79.

Die Berechnung der kinetischen Gesamt-IE (Tab. 3) erfolgte wie bei 3.2.2.

4.3. *Lösungsmittelabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit*: In einem thermostatisierbaren Gefäß (vgl. 3.2.2.) wurden bei 25°C je 5 ml einer 0.10 M Lösung von 2 und einer 0.08 M Lösung von DDQ bzw. oCA in Acetonitril gemischt. Es wurden Proben durch ein Septum entnommen, wie bei 3.2.2. aufgearbeitet und gaschromatographisch analysiert. Die Auswertung erfolgte nach dem integrierten Zeitgesetz für Reaktionen 1. Ordnung bezüglich beider Komponenten¹⁹⁾. Der Fehler betrug $\pm 5\%$.

k_2 -Werte [$l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$] $\cdot 10^2$: bei Umsatz mit oCA: 2.5, bei Umsatz mit DDQ: 15.0.

4.4. *Stereochemie der Wasserstoff-Abspaltung und Produkt-Isotopeneffekt*: Analog zu 3.3. wurden äquimolare Mengen von 2b und Chinon umgesetzt. Als Lösungsmittel dienten Dioxan und *N*-Methylformamid. Die Isotopomerenverteilung ($D_0/D_1/D_2$; %) und der Produkt-IE (bei strikter *cis*-Eliminierung) betragen:

in Dioxan mit DDQ: 11.0/7.3/81.7, IE = 7.4; mit oCA: 9.0/7.5/83.5, IE = 9.3;

in *N*-Methylformamid mit DDQ: 12.5/8.0/79.4, IE = 6.4; mit oCA: 8.8/7.7/83.4, IE = 9.5.

CAS-Registry-Nummern

3a: 1120-89-4 / DDQ: 84-58-2 / oCA: 2435-53-2 / Phenylbromid: 108-86-1 / Hydrid: 12184-88-2 / Deuterium: 7782-39-0 / 1,4-Cyclohexadien: 628-41-1 / 1,4-Dihydronaphthalin: 612-17-9

¹⁾ 9. Mitteilung: M. Brock, H. Hintze und A. Heesing, Chem. Ber. 119, 3718 (1986), vorstehend.

²⁾ ^{a)} E. A. Braude, L. M. Jackman und R. P. Linstead, J. Chem. Soc. 1954, 3548. — ^{b)} E. A. Braude, A. G. Brook und R. P. Linstead, J. Chem. Soc. 1954, 3569.

³⁾ N. T. Anh, Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung, S. 224, Verlag Chemie, Weinheim 1972.

⁴⁾ F. Stoops und J. Rocek, J. Am. Chem. Soc. 94, 2719 (1972).

- ⁵⁾ P. Müller, *Helv. Chim. Acta* **56**, 1243 (1973).
- ⁶⁾ J. D. Hermes und W. W. Cleland, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 7263 (1984).
- ⁷⁾ R. P. Thummel, W. E. Cravey und D. B. Cantu, *J. Org. Chem.* **45**, 1633 (1980).
- ⁸⁾ P. Müller und D. Joly, *Helv. Chim. Acta* **67**, 105 (1984).
- ⁹⁾ P. Müller und D. Joly, *Helv. Chim. Acta* **66**, 1110 (1983).
- ¹⁰⁾ R. Paukstat, M. Brock und A. Heesing, *Chem. Ber.* **118**, 2579 (1985).
- ¹¹⁾ A. Heesing und W. Müllers, *Chem. Ber.* **113**, 24 (1980); B. M. Jacobson, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 886 (1980).
- ¹²⁾ P. Müller und D. Joly, *Tetrahedron Lett.* **21**, 3033 (1980).
- ¹³⁾ M. J. Carter, I. Fleming und A. Percival, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1981**, 2415.
- ¹⁴⁾ Die Isotopenreinheit der Edukte¹⁾ ist berücksichtigt.
- ¹⁵⁾ L. Melander und W. H. Saunders, *Reaction Rates of Isotopic Molecules.* — ^{15a)} S. 95, 102. — ^{15b)} S. 170. — ^{15c)} S. 130, Wiley, New York 1980.
- ¹⁶⁾ Die Werte für die Produkt-IE können bei **2**, nicht aber bei **1** verwertet werden, da bei letzterem keine hinreichend hohe *cis*-Selektivität vorliegt; vgl. Tab. 2.
- ¹⁷⁾ Ein Vergleich mit den Literaturangaben¹²⁾ für hochdeuterierte **2** ist nicht möglich, da sie unter völlig anderen experimentellen Bedingungen gemessen wurden.
- ¹⁸⁾ M. Brock, H. Hintze und A. Heesing, unveröffentlichte Versuche.
- ¹⁹⁾ K. Schwetlick, *Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen*, S. 30, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977.

[162/86]