

Zur Dehydrierung von 1,4-Dihydroarenen mit Mangan-Reagentien

Rainer Radtke und Albert Heesing*

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

Eingegangen am 28. August 1989

Key Words: Hydrogen transfer / Aromatization / Manganese reagents / Isotope effects / Dehydrogenation, mechanism of**Hydrogen Transfer Reactions, 14¹⁾. – The Dehydrogenation of 1,4-Dihydroarenes by Manganese Oxidants**

Hydrogen abstraction from 1,4-dihydroarenes by both MnO_2 and the KMnO_4 -dicyclohexano-[18]crown-6 complex occurs successively. In the first, rate-determining step one hydrogen is transferred. A synchronous transfer (by cyclic or termole-

cular pathways), a SET mechanism, or the addition of the permanganate ion to the double bond are not in accord with the large isotope effects. A moderate *cis*-selectivity is found for the abstraction of the second hydrogen by MnO_2 .

Mangandioxid und Kaliumpermanganat sind in der Organischen Chemie als starke Oxidationsmittel wertvolle Reagentien. Sie haben typische Anwendungsgebiete. MnO_2 wird vorwiegend zur hoch chemoselektiven Dehydrierung von Alkoholen verwendet, KMnO_4 dient zur stereospezifischen Bildung von *cis*-1,2-Diolen aus Alkenen sowie zur energischen Einführung von Sauerstofffunktionen in Alkylgruppen, oft unter Abbau der Kette. Diese Reaktionen sind auch mechanistisch gut untersucht²⁾.

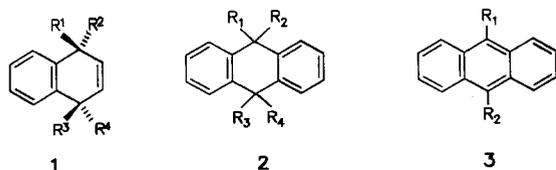
Zur Aromatisierung von Hydroarenen, besonders aber -hetarenen, mit Mangan-Reagenzien liegen viele präparative Arbeiten vor²⁾; mechanistische Fragen sind aber kaum bearbeitet.

Wir haben jetzt die Dehydrierung von 1,4-Dihydronaphthalin (1) und 9,10-Dihydroanthracen (2) mit MnO_2 sowie mit KMnO_4 untersucht. Dies geschah vorwiegend durch Einsatz von selektiv deuterierten Edukten.

1. Darstellung deuterierter 9,10-Dihydroanthracene und Anthracene

Die Synthesen der von uns eingesetzten Isotopomeren 1a–d sind bereits beschrieben⁷⁾.

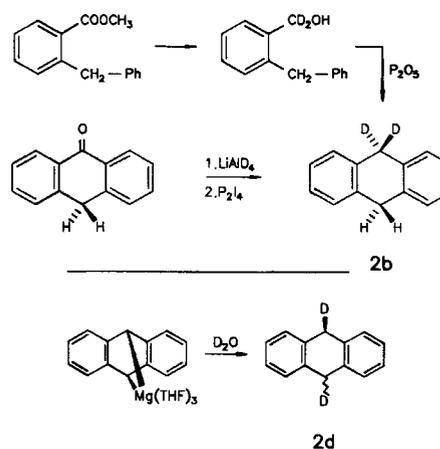
Die Isotopomeren 2a–d und 3a, b wurden in hoher Reinheit ($\geq 99\%$, GC) und Isotopomeren-Reinheit (bis auf 2d $\geq 97\%$) dargestellt.



	1	1a	1b	1c	1d	2	2a	2b	2c	2d	3	3a	3b
R ¹	H	D	D	D	D	H	D	D	D	D	H	D	D
R ²	H	D	D	H	H	H	H	D	D	H	H	H	D
R ³	H	H	D	D	D/H	H	H	H	D	D	–	–	–
R ⁴	H	H	D	H	H/D	H	H	H	D	H	–	–	–

Umsetzung von 2 mit der äquivalenten Menge *n*-Butyllithium unter Argon führt zum Monolithium-Salz, das mit D_2O zu 2a hydrolysiert wird. Durch mehrfache Wiederholung dieses H/D-Austausches erhält man 2c.

Beim ersten Versuch zur Synthese von 2b wurde zunächst aus Methyl-2-benzylbenzoat mit LiAlD_4 der deuterierte Alkohol dargestellt. Seine Cyclisierung zu 2b mittels P_2O_5 führte aber bei nur kleinen Ausbeuten zu einem starken Deuterium-Verlust. Daher haben wir Anthron mit $\text{LiAlD}_4/\text{P}_2\text{I}_4$ (vgl. Lit.⁴⁾) reduziert. Die Ausbeute ist zwar trotz längerer Optimierungsversuche gering, bei einer einstufigen Synthese aber akzeptabel.



Für die Darstellung von 2d gingen wir von dem von Bogdanovic beschriebenen Magnesium-Anthracen aus, bei dem die Bindungen von C-9 und C-10 zum Magnesium *cis*-ständig sind⁵⁾ und das bei der Reaktion mit Tetrahydrofuran stereoselektiv reagiert⁵⁾. Die Deuterolyse ergab ein reines D_2 -Isotopomer, sie lief aber mit ungenügender Stereoselektivität ab: Das Produkt lag nur zu 69% als *cis*-Form vor, wie die – bei 1 *cis*-selektive⁶⁾ – Dehydrierung mit *o*-Chlo-

ranil zeigte. Für stereochemische Untersuchungen ist es daher unbrauchbar.

Die beiden deuterierten Anthracene **3a** und **3b** benötigten wir als Referenzsubstanzen für die massenspektrometrischen Isotopomeren-Bestimmungen. Wir erhielten sie durch Dehydrierung von **2b** oder **2c** mit *o*-Chloranil in hoher Reinheit.

Die Substanzen wurden massenspektrometrisch nach dem low-voltage-Verfahren analysiert, um das Auftreten von *M* – *n*-Peaks weitgehend zu unterdrücken. Die Streuung konnte durch mindestens zehnfache Messung der Molekülpeak-Gruppe stark reduziert werden. Um systematische Fehler zu erkennen, wurde auch stets die nicht induzierte Verbindung mitvermessen.

Bei der Untersuchung von Gemischen mit dem GC-MS-Verfahren wird mit einer Energie von 70 eV ionisiert. Dadurch traten starke, aber gut reproduzierbare *M* – *n*-Peaks auf. Aus den Meßwerten für die Gemische kann man den Gehalt an den einzelnen Isotopomeren durch Vergleich mit den Spektren der reinen Isotopomeren mittels Näherungsrechnung ermitteln. Dies geschah nach dem Prinzip der kleinsten Summe der Fehlerquadrate, bezogen auf die relativen Fehler für die einzelnen Peaks. Zum Schluß wurden die Werte – falls nötig – für eine nicht ganz vollständige Indizierung der Edukte korrigiert.

2. Dehydrierung mit Mangandioxid

Entscheidend für Untersuchungen mit deuterierten Edukten ist es, ein H/D-Äquilibrieren durch Wahl möglichst milder Reaktionsbedingungen auszuschließen. Daher haben wir ein MnO₂ eingesetzt, das durch seinen hohen γ -MnO₂-Gehalt⁸⁾ besonders reaktiv ist. Es wird nach Attenburrow⁹⁾ aus MnSO₄/KMnO₄/NaOH dargestellt und nach Goldman¹⁰⁾ durch azeotrope Destillation mit Benzol weiter aktiviert. Unter absol. Benzol ist es dann lange haltbar, ohne an Aktivität zu verlieren. Käufliches, aktives MnO₂ (Janssen) war für diese Untersuchungen nicht geeignet. Als Lösungsmittel wählten wir Benzol, das eine Affinität zum MnO₂ zeigt, die etwa der von Edukt und Produkt entspricht. Dagegen sind Hexan, Diethylether und Chloroform nicht in der Lage, das fest absorbierte **3** zu verdrängen, so daß die Dehydrierung von **2** kaum abläuft¹¹⁾.

Mit diesem System läßt sich **1** bei 60 °C, **2** schon bei 25 °C im Laufe von 2 Stunden quantitativ dehydrieren; 1,2-Dihydronaphthalin wird unter diesen Bedingungen kaum angegriffen. Um die Autoxidation der Dihydroarene zu vermeiden, arbeiteten wir unter Argon. Oligo- oder Polymere von **1** oder **2** (vgl. Lit.^{12,13)}) traten nicht auf. Das einzige Nebenprodukt war Anthrachinon (ca. 10%). Dies entsteht während der Dehydrierung von **2**, nicht sekundär aus **3**, wie ein Test zeigte.

Kinetische Untersuchungen sind in diesem heterogenen System nicht möglich: Führt man die Versuche mit einem großen Überschuß an MnO₂ durch, so findet man zwar eine Reaktion annähernd pseudo-erster Ordnung, doch sind die Korrelationskoeffizienten recht klein und die Geschwindigkeitskonstanten schwanken stark.

Vor den mechanistischen Untersuchungen mit Hilfe deuterierter Edukte haben wir abgesichert, daß unter den Reaktionsbedingungen kein H/D-Äquilibrieren auftritt: Bei der Dehydrierung von **1b** wie **2c** entsteht das bei einem H/D-Austausch zu erwartende monodeuterierte Aren nicht in meßbarer Menge. Daher ist die Abspaltung des ersten Wasserstoffatoms innerhalb der Fehlergrenze der Meßmethodik irreversibel.

Sowohl in der Reihe der Dihydronaphthaline wie der -anthracene haben wir die Gesamt-Isotopeneffekte (Gesamt-IE)¹⁴⁾ von mehreren Isotopomeren durch intermolekulare Konkurrenz-Versuche mit der nicht indizierten Substanz bestimmt. Der Gesamt-IE ist dabei gleich dem Mengenverhältnis von nicht indiziertem Produkt zu dem an dem jeweils typischen Isotopomer, z. B. bei den Tetradeuterio-Edukten **1b** und **2c** dem Gehalt an [D₂]Aren. Dabei ist rechnerisch zu berücksichtigen, daß sich das Edukt-Verhältnis mit steigendem Umsatz verschiebt und daß zugleich eine intramolekulare Konkurrenz ablaufen kann (siehe unten). Besonders hohe Werte traten bei den D₄-Isotopomeren auf (Tab. 1).

Tab. 1. Gesamt-IE bei der Dehydrierung von Dihydroarenen mit MnO₂ bei 60 °C (Werte in Klammern: bei 25 °C)

Isotopomer	Gesamt-IE ^{a)}	
	Gemessen	Simuliert ^{b)}
1a	2.1	1.9
1b	16.5	16.5
1d	1.9	1.9
2b	2.3 (2.4)	1.9 (1.9)
2c	12.3 (21.9)	12.3 (21.9)

^{a)} Fehlergrenzen bei kleinen Werten: ca. 5%, bei den höheren ca. 10%. Die höhere Fehlergrenze beruht auf der Schwierigkeit, die durch hohe IE verursachten sehr unterschiedlichen Anteil der Isotopomeren im Produkt massenspektrometrisch genau zu erfassen. – Diese Fehlergrenzen gelten auch für die daraus berechneten Einzel-IE. – ^{b)} Für einen zweistufigen Ablauf (siehe Text).

Bei Isotopomeren, die CHD-Gruppen enthalten (**1c**, **1d**), findet bei der Dehydrierung auch eine intramolekulare Konkurrenz statt. Aus dem Isotopomerenverhältnis im Produkt läßt sich der Gesamt-IE ermitteln, wenn man berücksichtigt, daß das nicht induzierte Produkt aus beiden Edukten entstehen kann. Dieser Wert wird beim intermolekularen Konkurrenzversuch mit **1d** (siehe oben) und der Ermittlung der Stereochemie bei den Versuchen mit **1c** und **1d** benötigt.

Für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ergibt sich aus diesen Befunden:

– Es liegt kein SET-Mechanismus vor, der bei dem auch als Ein-Elektronen-Oxidans wirksamen MnO₂^{2a)} möglich erscheint: Hierbei können nur kleine, sekundäre IE auftreten.

– Die IE sind mit der synchronen Abstraktion beider Wasserstoffatome in einem cyclischen¹⁵⁾ oder termolekularen Ablauf (vgl. Lit.¹⁶⁾) nicht vereinbar. Einerseits würden dann bei **1a** ein H und ein D zugleich abgespalten. Damit sollte der Gesamt-IE dem Produkt¹⁷⁾ aus einem primären und einem sekundären IE entsprechen und (wie ein Vergleich mit den hohen Gesamt-IE von **1b** zeigt) deutlich grö-

ber als der Meßwert sein. Andererseits müßten die Gesamt-IE der Tetradeutero-Analoga **1b** bzw. **2c** gleich dem Quadrat der Werte für die Dideutero-Isotopomeren **1a** bzw. **2b** sein, was offensichtlich nicht zutrifft.

– Die IE lassen sich mit einem zweistufigen Ablauf deuten²⁰⁾. Hierzu gibt man die unterschiedlichen Mechanismen vor und berechnet jeweils einen Satz von Einzel-IE. Dies geschieht wiederum durch eine Approximationsrechnung mit dem Ziel, eine möglichst kleine Summe der Fehlerquadrate zwischen gefundenen und berechneten Gesamt-IE zu erreichen (zu den Gleichungen siehe Lit.²²⁾). In diesem Fall führte nur die Vorgabe eines zweistufigen Ablaufs zu Werten, die innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen zueinander paßten: Der primäre IE wird zu 16 ± 1.5 (25 °C), der sekundäre zu 1.03 berechnet. Für **2** ergibt sich (bei Vorgabe eines sekundären IE von 1.03²³⁾ ein primärer IE von 21 ± 2 (25 °C) bzw. 12 ± 1 (60 °C). Die damit simulierten Werte der Gesamt-IE entsprechen den Meßwerten innerhalb der Fehlergrenze (Tab. 1).

– Da die primären IE weit über dem nach der klassischen Theorie berechneten Wert^{24a)} liegen, muß die Wanderung des Wasserstoffs zu einem erheblichen Anteil durch Tunneln erfolgen, wie es auch bei anderen MnO₂-Oxidationen¹⁵⁾ angenommen wird. Hierfür spricht auch der deutliche Anstieg des primären IE mit der Temperatur^{24b)}.

Die Dehydrierung ist nur mäßig *cis*-selektiv. Dies zeigen die sehr ähnlichen Isotopomeregehalte im Naphthalin bei der Dehydrierung von **1c** und **1d**, obwohl dies *cis/trans*-isomere Edukte sind. Bei der Ermittlung der Stereochemie muß man berücksichtigen, daß eine mehrstufige Reaktion vorliegt und daher die Bildung der einzelnen Isotopomeren auch vom IE der zweiten Stufe abhängt. Durch Approximation (unter Vorgabe eines sekundären IE der zweiten Stufe von 1.03²³⁾ findet man einen primären IE von 1.2, der einer weitgehenden Lockerung der C–H-Bindung im Übergangszustand des zweiten Schrittes entspricht^{24c)} und eine nur zu ca. 62% *cis*-selektive Abstraktion des zweiten Wasserstoffs.

Wir deuten die (geringfügige) Bevorzugung der *cis*-Eliminierung als einen Oberflächeneffekt, den man auch von anderen MnO₂-Reaktionen kennt. So wird bei disubstituierten Cyclohexenen die *cis*-Form²⁵⁾ kinetisch bevorzugt, da die Absorption des *trans*-Isomeren stärker gestört ist. Noch stärker ist der Effekt bei der Dehydrierung von Hydrazobenzol, das ausschließlich in die *cis*-Azoverbindung übergeht²⁶⁾.

Die Bildung von Anthrachinon könnte ein Anzeichen dafür sein, daß primär die Homolyse einer C–H-Bindung eintritt, wie sie von Hydroxyl-Radikalen auf der Oberfläche des MnO₂ bewirkt werden könnte^{2a,27)}.

3. Dehydrierung mit Kaliumpermanganat

Reaktionen mit KMnO₄ werden ganz überwiegend in wäßriger Phase durchgeführt. Bei wasserunlöslichen Edukten kann man die Reaktionsgeschwindigkeit durch Zusatz von Phasentransfer-Katalysatoren stark erhöhen^{2b)}. Olefine lassen sich in Gegenwart von Wasser in *cis*-Dirole überfüh-

ren, eine Aromatisierung erfordert daher wasserfreies Arbeiten.

Wir haben in Benzol gearbeitet und durch Komplexierung des Kalium-Ions mit einer äquivalenten Menge *cis*-Dicyclohexano-[18]krone-6 (DHC) eine homogene Lösung erhalten^{28,29)}. Erst wenn man den Komplex im Überschuß einsetzt (Molverhältnis 1 zu Komplex = 1:2; 25 °C, 2–3 h), wird **1** fast quantitativ, bei Einsatz äquimolarer Mengen auch nach längerer Zeit nur zu 55% dehydriert. Wir fanden bei Reaktionszeiten von 2–3 h keine Nebeneffekte durch die Selbstzersetzung des KMnO₄-DHC-Komplexes ($t_{1/2}$ = 48 h bei 25 °C²⁹⁾).

Die kinetischen Untersuchungen ergaben folgendes Bild: Alle Messungen waren nach einem Zeitgesetz zweiter Ordnung auswertbar, bei einem deutlichen KMnO₄-DHC-Überschuß auch als Reaktion pseudo-erster Ordnung, stets mit einem guten Korrelationskoeffizienten. Mit Hilfe der Methode der Anfangsgeschwindigkeiten³⁰⁾ ließ sich weiterhin zeigen, daß eine Reaktion erster Ordnung an **1** vorliegt. Dies entspricht einer Reaktion, die bimolekular zwischen dem H-Donator und dem durch die Komplexierung des Kations reaktiveren Permanganat-Ion stattfindet.

Die beim präparativen Arbeiten gefundene Stöchiometrie (Edukt zu KMnO₄/DHC = 1:2³¹⁾) ließ sich durch kinetische Untersuchungen nicht absichern, da die Geschwindigkeitskonstanten für Ansätze mit unterschiedlichem Edukt-Verhältnis nicht übereinstimmen (siehe Exp. Teil). Ursache kann die auch von organischen Reaktionen bekannte, autokatalytische Zersetzung des Permanganats³²⁾ sein, die sich aber bei einem höheren Permanganat-Überschuß kaum bemerkbar macht.

Der erste, geschwindigkeitsbestimmende Schritt der H-Abstraktion ist irreversibel, denn wir fanden (wie beim MnO₂, Kapitel 2) kein H/D-Äquilibrieren.

Die Dehydrierung zeigt fast keine Stereoselektivität: Aus der Dehydrierung von **1c** und **1d** ergibt sich, daß die beiden Wasserstoffe nur zu ca. 55% aus der *cis*-Position abgespalten werden (bei einem primären IE der zweiten Stufe von 2.8 und einem sekundären von 1.18 wie in der ersten Stufe²³⁾). Das schließt den für die Dehydrierung mit Chromsäure vorgeschlagenen³³⁾ pericyclischen, daher strikt *cis*-selektiven Mechanismus für die Permanganat-Reaktion aus. Auch hier ermittelten wir hohe Gesamt-IE (Tab. 2).

Tab. 2. Gesamt-IE bei der Dehydrierung von 1,4-Dihydronaphthalin mit KMnO₄-DHC bei 25 °C

Isotopomer	Gesamt-IE ^{a)}	
	Gemessen	Simuliert
1a	2.3	2.0
1b	36.7	36.7
1d	2.3	2.3

^{a)} Siehe die Fußnoten zu Tab. 1.

Folgende Aussagen zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt sind damit möglich:

– Die Höhe der Werte (Tab. 2) schließt einen SET-Mechanismus aus, der nur sekundäre IE bewirken kann.

– Aus dem gleichen Grund kann auch keine Addition an die Doppelbindung von **2** (mit nachfolgender Hydrolyse und doppelter Dehydratisierung bei der Aufarbeitung mit angesäuerter NaHSO_3 -Lösung) abgelaufen sein. Der Additionsschritt tritt zwar auch in aprotischen Lösungsmitteln ein³⁴⁾, er könnte aber nur einen kleinen, zudem inversen sekundären β -IE ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ ca. 0.95) bewirken, wie er für eine sp^2/sp^3 -Umhybridisierung typisch ist³⁴⁾.

– Die synchrone Übertragung der beiden Wasserstoffe – in einem cyclischen oder termolekularen Mechanismus – kann die Gesamt-IE von **1a** und **1b** nicht erklären (vgl. Kapitel 2).

– Dagegen lassen sich die Ergebnisse mit einem mehrstufigen Ablauf deuten, bei dem im ersten, geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ein Wasserstoff aus der Benzyl-Position (wohl als Hydrid-Ion^{35,36)}) abstrahiert wird.

– Der aus obigen Werten errechnete hohe primäre IE von 31 ± 3 (sekundärer IE: 1.2 ± 0.1) läßt auf ein starkes Tunneln schließen (vgl. Lit.^{24d)}). Die Abspaltung des zweiten Wasserstoffs erfolgt dann (fast) ohne *cis*-Selektivität.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeiten.

Experimenteller Teil

1. Allgemeine Vorschriften

Die allgemeinen Verfahren sind beschrieben^{1,7)}. – GC: Bei den Reaktionen des 9,10-Dihydroanthracens: Duran-Säule mit 1.6 mm Innendurchmesser, 2.5 m, SE 30, 4% auf Chromosorb WAW-DMCS 100/200 mesh. Temperaturprogramm: 15 min bei 215°C, danach mit 5°C/min auf 280°C aufgeheizt, 40 min bei 280°C; Standard: *n*-Nonadecan. – Die NMR-Spektren wurden in $[\text{D}_6]$ Aceton mit Tetramethylsilan als innerem Standard gemessen. Bei den Isotopomeren sind nur die für die Deuterierung typischen Veränderungen angeführt. – Säulenchromatographie: An Al_2O_3 (Aktivitätsstufe 1, unter Zusatz von 1% Wasser), Laufmittel *n*-Pentan. – Der massenspektrometrisch ermittelte D_n -Gehalt in den Arenen ist soweit erforderlich für die nicht ganz vollständige Indizierung der Edukte korrigiert. – Zur Fehlergrenze der Isotopeneffekte siehe Tab. 1, Fußnote a).

2. Deutierte Substanzen

2.1. $[9\text{-D}_1]\text{-}9,10\text{-Dihydroanthracen}$ ³⁷⁾ (**2a**): Unter Stickstoff gibt man zur Lösung von 1.99 g (11.0 mmol) 9,10-Dihydroanthracen (**2**) in 40 ml absol. Tetrahydrofuran bei -40°C 8.44 ml (13.3 mmol) 1.57 N *n*-Butyllithium in *n*-Hexan, wobei das Monolithium-Salz auskristallisiert. Nach 30 min versetzt man mit 20 ml (16 mmol) 0.8 N $[\text{D}_1]$ Trifluoressigsäure ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$) in D_2O . Man extrahiert mit Ether, schüttelt mit 2 N NaOH und Wasser aus und trocknet. Nach dem Entfernen des Ethers i. Vak. wird der Rückstand chromatographisch gereinigt; Ausb. 1.86 g (93.9%), Schmp. 108°C, GC-Reinheit $\geq 99.7\%$. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 3.89$ [t, $^2J(^1\text{H}, ^2\text{H}) = 1.74$ Hz, 1H, 9-H], 3.91 (s, 2H, 10-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 36.16$ [dt, $^1J(^{13}\text{C}, ^2\text{H}) = 19.7$ Hz, C-9], 36.51 (t, C-10). – D_n -Gehalt: D_0 1.3, D_1 98.7.

2.2. $[9,9\text{-D}_2]\text{-}9,10\text{-Dihydroanthracen}$ (**2b**)

2.2.1. Synthese durch Ringschluß

2.2.1.1. 2-Benzyl- $[\alpha,\alpha\text{-D}_2]$ -benzylalkohol: Zur Suspension von 295 mg (7.33 mmol) LiAlD_4 in 50 ml absol. Diethylether tropft man unter striktem Feuchtigkeitsausschluß die Lösung von 2.21 g (9.8

mmol) Methyl-2-benzylbenzoat in 20 ml absol. Ether. Man erhitzt 4 h zum Rückfluß, zersetzt überschüssiges LiAlD_4 mit Ethylacetat und arbeitet wie üblich auf; Ausb. 1.82 g (93%), Schmp. 40°C (Lit.³⁸⁾ Schmp. 40–41°C). – Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum fehlt das Signal bei $\delta = 4.6$. – D_n -Gehalt: D_1 1.7, D_2 98.3.

2.2.1.2. $[9,9\text{-D}_2]\text{-}9,10\text{-Dihydroanthracen}$ (**2b**): Analog Lit.³⁹⁾ werden 520 mg (2.6 mmol) der Vorstufe mit 1.10 g (7.8 mmol) P_2O_5 und 35 g NaCl gemischt und bei 0.1 Torr auf 80–90°C erhitzt. **2b** wird durch Sublimation und säulenchromatographisch gereinigt; Ausb. 81 mg (17%), Schmp. 107°C. – D_n -Gehalt: D_0 5.8, D_1 6.0, D_2 88.2.

2.2.2. Durch Reduktion von Anthron: Unter Stickstoff werden 1.99 g (10.2 mmol) Anthron in 100 ml absol. Dioxan gelöst und mit 589 mg (14.1 mmol) LiAlD_4 versetzt. Nach zwei Stunden gibt man 5.81 g (10.2 mmol) Diphosphortetraoxid zu, läßt 5 h bei 20°C rühren und arbeitet wie in Lit.²⁾ beschrieben auf; Ausb. 312 mg (16.8%), Schmp. 108°C, GC-Reinheit: $\geq 99\%$. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 3.90$ (s, 2H, 10-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 35.73$ [quint, $^1J(^{13}\text{C}, ^2\text{H}) = 19.3$ Hz, C-9], 36.44 (t, C-10). – D_n -Gehalt: D_1 1.7, D_2 95.3, D_3 1.4, D_4 1.6.

2.3. $[9,9,10,10\text{-D}_4]\text{-}9,10\text{-Dihydroanthracen}$ (**2c**): Unter Stickstoff tropft man zur Lösung von 10.1 g (55.9 mmol) **2** in 250 ml absol. Dioxan bei -55°C 45 ml (70.7 mmol) einer 1.57 N *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan. Man erwärmt langsam auf 20°C und versetzt mit 25 ml 0.7 N $[\text{D}_1]$ Trifluoressigsäure ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$) in D_2O . Man extrahiert mit Diethylether, wäscht die organische Phase mit 2 N Na_2CO_3 , dann mit Wasser. Nach Trocknen der Etherlösung und Einengen i. Vak. wird säulenchromatographisch an Al_2O_3 mit Pentan gereinigt. Der Austausch wird siebenmal wiederholt; Ausb. 8.45 g (83.7%), Schmp. 108°C, GC-Reinheit: $\geq 99.5\%$. – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 35.73$ [quint, $^1J(^{13}\text{C}, ^2\text{H}) = 19.6$ Hz, C-9/10]. – D_n -Gehalt: D_3 0.8, D_4 99.2.

2.4. $[cis,trans\text{-}9,10\text{-D}_2]\text{-}9,10\text{-Dihydroanthracen}$ (**2d**): Nach der Vorschrift von Bogdanovic et al.⁵⁾ stellt man unter Stickstoff aus 150 mg (6.17 mmol) Magnesium, das mit 0.05 ml 1,2-Dibromethan aktiviert wurde, und 1.01 g (5.67 mmol) **3** in 50 ml absol. Tetrahydrofuran das Magnesium-Anthracen dar. Dies wird durch vorsichtiges Zutropfen der Mischung von 20 ml D_2O und 50 ml Tetrahydrofuran hydrolysiert. Man extrahiert mit Ether, wäscht diesen mit Wasser und trocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand chromatographisch gereinigt; Ausb. 805 mg (79%), Schmp. 107°C. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 3.9$ (m, 2H, 9,10-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 36.03$ [t, $^1J(^{13}\text{C}, ^2\text{H}) = 19.6$ Hz]. – D_n -Gehalt: D_0 2.8, D_1 2.9, D_2 93.7, D_3 0.6. – *cis/trans*-Verhältnis: Die Lösung von 208 mg (0.846 mmol) *o*-Chloranil und 10.1 mg (0.055 mmol) **2d** in 2 ml absol. Dioxan wird 10 h auf 30°C erwärmt. Man arbeitet wie beschrieben⁶⁾ auf. D_n -Gehalt: D_0 8.9, D_1 30.8, D_2 60.3. Der Gehalt an *cis*-Form beträgt somit 69.2%.

2.5. $[9\text{-D}_1]\text{-Anthracen}$ (**3a**): Die Lösung von 20 mg (0.110 mmol) **2b** und 100 mg (0.407 mmol) *o*-Chloranil in 2 ml absol. Dioxan wird 48 h auf 30°C erwärmt. Man schüttelt mit 5 ml 10proz. Natriumsulfatlösung aus und extrahiert mit Diethylether. Nach Entfernen des Ethers i. Vak. ist der Rückstand für die MS-Bestimmung geeignet; Ausb. quantitativ, Schmp. 215°C. – GC-Reinheit: $\geq 99\%$. – D_n -Gehalt: D_0 0.8, D_1 93.7, D_2 5.5.

2.6. $[9,10\text{-D}_2]\text{-Anthracen}$ (**3b**): Die Synthese erfolgt durch Dehydrieren von **2c** analog zu 2.5.; Ausb. quantitativ, Schmp. 216°C. – GC-Reinheit: $\geq 99\%$. – D_n -Gehalt: D_1 0.5, D_2 99.5.

2.7. Isotopomere des 1,4-Dihydronaphthalins: Die Darstellung der Isotopomeren ist schon beschrieben⁷⁾. Die Reinheit war stets $\geq 99\%$. Der D_n -Gehalt betrug:

- a) [1,1-*D*₂]-1,4-Dihydronaphthalin (**1a**): D₁ 0,3, D₂ 99,7.
 b) [1,1,4,4-*D*₄]-1,4-Dihydronaphthalin (**1b**): D₃ 0,9, D₄ 99,1.
 c) [*cis*-1,4-*D*₂]-1,4-Dihydronaphthalin (**1c**): D₀ 1,5, D₁ 2,1, D₂ 95,8, D₃ 0,8.
 d) [*cis/trans*-1,4-*D*₂]-1,4-Dihydronaphthalin (**1d**): D₁ 5,0, D₂ 95,0.

Gehalt an *cis*- und *trans*-Form: Drei Proben wurden mit *o*-Chloranil (25°C, Dioxan) quantitativ dehydriert⁶⁾, und der Naphthalin-Gehalt wurde gemessen. — D_n-Gehalt (Mittelwert): D₀ 7,1, D₁ 54,3, D₂ 38,4. Gehalt an *cis*-Isomer: 45,6 ± 0,5%.

3. Dehydrierungen mit aktiviertem Mangandioxid

3.1. *Darstellung von aktiviertem Mangandioxid*^{9,10)}: Eine Lösung von 89,9 g (0,527 mol) MnSO₄ · H₂O in 200 ml Wasser wird mit 150 ml 6,7 N Natriumhydroxidlösung versetzt und danach bei 80°C langsam unter Rühren in eine Lösung von 100 g (0,633 mol) Kaliumpermanganat in 300 ml Wasser getropft. Nach 1 h bei 90°C filtriert man den Rückstand ab und wäscht ihn mit viel heißem Wasser aus. Durch azeotrope Destillation mit Benzol wird das restliche Wasser entfernt. Danach kann das MnO₂ ohne Aktivitätsverlust unter absol. Benzol mehrere Monate gelagert werden. Vor jedem Versuch wird die Suspension durch Abdestillieren von Benzol entwässert, das MnO₂ abgesaugt und noch benzolfleucht eingesetzt.

3.2. *Allgemeine Vorschrift*: In einen 25-ml-Duranglaskolben mit Heizmantel gibt man unter Argon absol. Benzol und benzolfleuchtes MnO₂, rührt intensiv und thermostatisiert (wenn nicht anders angegeben) auf 60°C. Dann versetzt man mit dem Dihydroaren. Nach Ende der Reaktion saugt man mit einer 10 ml Spritze 2 ml der Suspension auf, hydrolysiert mit 3 ml 1 N Schwefelsäure, welche 10proz. an Natriumsulfit ist, extrahiert mit 4 ml Diethylether und wäscht diesen zweimal mit je 2 ml Wasser. Die organische Phase trocknet man mit Magnesiumsulfat und engt sie auf 1 ml ein. Die Restlösung wird gaschromatographisch sowie mit der GC-MS-Methode untersucht.

3.3. Umsetzungen mit 9,10-Dihydroanthracenen

3.3.1. *Produktanalyse*: Die Dehydrierung von 51,3 mg (0,285 mmol) **2** in 25 ml absol. Benzol mit 0,93 g benzolfleuchtem Mangandioxid erfolgt nach 3.2. Neben **3** entsteht noch 9,10-Anthrachinon. Ausbeuten an 3/9,10-Anthrachinon nach 50 min 58/8%, nach 200 min 88/10%.

Werden 50,1 mg (0,281 mmol) **3** mit 1,12 g benzolfleuchtem Mangandioxid wie oben beschrieben umgesetzt, so läßt sich kein 9,10-Anthrachinon nachweisen.

3.3.2. Bestimmung der Gesamt-Isotopeneffekte

3.3.2.1. *Durch intermolekulare Konkurrenz*: Die Gesamt-Isotopeneffekte werden durch intermolekulare Konkurrenz zwischen **2** und **2b** oder **2c** bestimmt. In das Reaktionsgefäß gibt man 20 ml absol. Benzol, ca. 700 mg benzolfleuchtes Mangandioxid und 2,00 ml einer Lösung, die äquimolare Mengen an **2** und **2b** enthält (insgesamt 5,6 · 10⁻² M). Nach 1 h bei 25°C oder aber 15 min bei 60°C wird die Reaktion abgebrochen, der Umsatz (ca. 20%) gaschromatographisch und der D_n-Gehalt in **3** durch GC-MS-Kopplung bestimmt.

Analog werden 1,00 ml einer Lösung, die **2** und **2c** im Molverhältnis 1:2 und einer Gesamtkonzentration von ca. 16,6 · 10⁻² mol/l enthält, 6 h bei 25°C oder 1 h bei 60°C umgesetzt. — Gesamt-Isotopeneffekte:

2b: bei 25°C 2,4 ± 0,1; bei 60°C 2,3 ± 0,1.

2c: bei 25°C 21,9 ± 2,0; bei 60°C 12,3 ± 1,3.

3.3.2.2. *Intramolekulare Konkurrenz*: 2,0 ml einer Lösung, die 1,0 · 10⁻² M an **2a** ist, werden nach 3.3.1. 9 h bei 25°C oder aber 3,5 h bei 60°C umgesetzt. Verhältnis von **3a**/**3**: bei 25°C 2,10 ± 0,03; bei 60°C 2,07 ± 0,02.

3.4. *Umsetzungen mit 1,2-Dihydronaphthalin*: 45,4 mg (0,349 mmol) 1,2-Dihydronaphthalin werden analog 3.3.1. 26 h bei 70°C umgesetzt (Umsatz 23%). Neben Naphthalin, das in stöchiometrischer Menge entsteht, kann kein weiteres Produkt nachgewiesen werden.

3.5. Umsetzung mit 1,4-Dihydronaphthalinen

3.5.1. *Produktanalyse*: 52,3 mg (0,402 mmol) **1** und 1,50 g benzolfleuchtes Mangandioxid werden nach 2.3.1. bei 60°C umgesetzt. Der Umsatz beträgt nach 50 min ca. 60%, nach 100 min ca. 80%. Während der Reaktion ist die Summe von **1** und Naphthalin konstant. Andere Produkte können nicht nachgewiesen werden (GC). — Ein analoger Versuch mit käuflichem, aktiviertem MnO₂ (p.a., Firma Janssen) brachte nach 5 h keinen Umsatz an **1**.

3.5.2. *Intermolekulare Konkurrenzversuche*: 1,00 ml einer Lösung, die **1** und eines seiner Isotopomeren enthält (Gesamt-Konzentration ca. 0,1 M) wird analog 3.3.1. in 20 ml Benzol umgesetzt. Das Verhältnis des Isotopomers zu **1** beträgt bei **1b** ca. 2,0, bei den beiden anderen ca. 1,0. — Bei Versuchen mit **1b** arbeitet man nach ca. 30 min, bei denen mit **1a** sowie mit **1d** nach ca. 10 min auf (Umsatz ca. 20%). — Gesamt-Isotopeneffekte (Mittelwerte von jeweils vier Parallelversuchen): **1a**: 2,1 ± 0,1. — **1b**: 16,5 ± 1,7. — **1d**: 1,9 ± 0,1. Bei **1d** ist die gleichzeitig ablaufende intramolekulare Konkurrenz (vgl. 3.5.3.) rechnerisch berücksichtigt.

3.5.3. *Intramolekulare Konkurrenzversuche*: Die Umsetzung von ca. 4,0 mg (0,030 mmol) **1c** bzw. **1d** mit 1,0 g benzolfleuchtem Mangandioxid in 20 ml absol. Benzol erfolgt bei 60°C. Nach 4 h (Umsatz meist > 98%) wird aufgearbeitet. Angegeben ist der D_n-Gehalt im Naphthalin (Mittelwerte von jeweils vier Parallelversuchen). — **1c**: D₀ 2,8 ± 0,4, D₁ 36,2 ± 0,4, D₂ 61,0 ± 0,5; **1d**: D₀ 6,1 ± 0,3, D₁ 46,9 ± 0,6, D₂ 47,2 ± 0,3.

4. Dehydrierung von 1,4-Dihydronaphthalin mit KMnO₄

4.1. *Allgemeine Vorschrift und Produktanalyse*: In einem 25-ml-Duran-Glaskolben mit angeschmolzenem Mantel löst man unter Argon bei 25°C 98,6 mg (0,624 mmol) frisch gemörsertes KMnO₄ (p.a.) und 232 mg (1,25 mmol) *cis/trans*-Dicyclohexano-[18]kronen-6 (DHC; 99proz. 50% *cis*-Form; Fa. Janssen) in 20 ml absol. Benzol (vgl. Lit.^{28,29)}. Dann versetzt man mit 40,6 mg (0,312 mmol) **1** und arbeitet nach Ende der Reaktion wie bei 3.2. beschrieben auf. Außer Naphthalin, das in stöchiometrischer Menge entsteht, können keine anderen Produkte nachgewiesen werden. Der Umsatz beträgt nach 10 min ca. 40%, nach 130 min ca. 96%. Setzt man die Edukte im Molverhältnis 1:1 ein, so ist **1** auch nach 24 h erst zu 55% dehydriert.

4.2. Kinetische Versuche

4.2.1. *Bestimmung der Stöchiometrie und der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung*: In einen auf 25°C thermostatisierten 120-ml-Kolben werden 51 mg (0,32 mmol) KMnO₄ und die Lösung von 240 mg (0,64 mmol) DHC in 20 ml absol. Benzol gegeben. Man rührt 15 min und fügt so viel absol. Benzol hinzu, daß das End-

Vorgabe zu Ordnung und Stöchiometrie (1 zu KMnO ₄)	k_2 [l · mol ⁻¹ · s ⁻¹]		Korrelations- koeffizient	
	Serie A	Serie B	Serie A	Serie B
a) Pseudo- 1. Ordnung	0,13 ± 0,02	—	0,998	—
b) 2. Ordnung				
1:2	0,21 ± 0,03	0,12 ± 0,02	0,998	0,997
1:1	0,15 ± 0,02	0,065 ± 0,009	0,998	0,985
3:2	0,044 ± 0,007	0,011 ± 0,001	0,998	0,991

volumen inklusive der Lösung von **1** (s.u.) 105 ml beträgt. Nach Temperaturengleich versetzt man mit einer 0.032 M Lösung von **1** (in den drei Parallelversuchen der Serie A: 2.0 ml, Molverhältnis KMnO_4 zu **1** = 5:1; in den beiden Parallelversuchen der Serie B: 5.0 ml, Molverhältnis KMnO_4 zu **1** = 2:1). Es werden 8-ml-Proben entnommen, wie unter 2.2. beschrieben aufgearbeitet und i. Vak. auf ca. 0.3 ml eingengt. Der Umsatz wird durch GC bestimmt. Die Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung (k_2) wird nach unterschiedlichen kinetischen Gesetzen berechnet.

4.2.2. *Bestimmung der Ordnung an 1,4-Dihydronaphthalin*: Bei den kinetischen Untersuchungen in 4.2.1. wird die Anfangsgeschwindigkeit (Differenzquotient $\Delta\text{Umsatz}/\Delta\text{Zeit}$ für den ersten Meßpunkt) bestimmt. Aufgeführt sind die Mittelwerte für die Anfangskonzentration an **1** (c_n , $[\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}]$) und die Anfangsgeschwindigkeit (v_n , $[\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$).

Parallelversuche A: $c_1 = 6.07 \cdot 10^{-4}$, $v_1 = 2.89 \cdot 10^{-7}$.

Parallelversuche B: $c_2 = 15.4 \cdot 10^{-4}$, $v_2 = 6.84 \cdot 10^{-7}$. Für die Ordnung (RO) an **1** gilt bei konstanter KMnO_4 -Konzentration³⁰⁾: $\text{RO} = \ln(v_1/v_2)/\ln(c_2/c_1)$. Aus den obigen Messungen ergibt sich: $\text{RO} = 0.93$.

4.3. Gesamt-Isotopeneffekte

4.3.1. *Intermolekulare Konkurrenzversuche*: Analog 4.1. werden jeweils 1.00 ml einer Lösung, die **1** und eines seiner Isotopomeren enthält (Gesamtkonzentration ca. 0.1 M; das Verhältnis Isotopomer zu **1** ist unten jeweils angegeben), mit 13 mg (0.080 mmol) KMnO_4 und 30 mg (0.086 mmol) DHC umgesetzt. Nach ca. 24 h arbeitet man auf (Umsatz 15–30%). Angegeben sind die Mittelwerte von vier bis sechs Parallelansätzen.

1a: Eduktverhältnis: 0.5 bis 1.0; Gesamt-Isotopeneffekt: 2.5 ± 0.3 ;

1b: Eduktverhältnis: 2.0; Gesamt-Isotopeneffekt: 36.7 ± 3.3 ;

1d: Eduktverhältnis: 1.0; Gesamt-Isotopeneffekt: 2.3 ± 0.1 .

4.3.2. *Intramolekulare Konkurrenzversuche*: 4.0 mg (0.03 mmol) **1c** oder **1d** werden analog 4.1. 24 h (Umsatz $\geq 90\%$) umgesetzt. Angegeben sind die Mittelwerte für den D_n -Gehalt im Naphthalin aus 4 oder 2 Parallelversuchen.

Isotopomer	D_0	D_1	D_2
1c	1.6 ± 0.7	28.9 ± 1.4	69.1 ± 1.2
Nach Korrektur ^{a)}	≤ 0.1	28.7	71.2
1d	2.9 ± 0.1	32.3 ± 0.5	65.0 ± 0.7
Nach Korrektur ^{a)}	1.2	30.5	68.3

^{a)} Korrektur für die Fehlindizierung des Eduktes, Kap. 2.7.

CAS-Registry-Nummern

1a: 104977-08-4 / **1b**: 104977-09-5 / **1c**: 104977-13-1 / *trans-1d*: 104977-10-8 / **2**: 613-31-0 / **2a**: 123570-19-4 / **2b**: 123570-20-7 / **2c**: 59785-52-3 / *cis-2d*: 123670-22-4 / *trans-2d*: 123670-23-5 / **3**: 120-12-7 / **3a**: 4485-03-4 / **3b**: 4484-97-3 / KMnO_4 : 7722-64-7 / 2-Benzyl- $[\alpha, \alpha\text{-D}_2]$ -benzylalkohol: 123570-21-8 / Methyl-2-benzylbenzoat: 6962-60-3 / Anthron: 90-44-8 / Mangandioxid: 1313-13-9 / 9,10-Anthracinon: 84-65-1 / 1,2-Dihydronaphthalin: 447-53-0 / Naphthalin: 91-20-3 / Dicyclohexano[18]krone-6: 16069-36-6 / 1,4-Dihydronaphthalin: 612-17-9

¹⁾ 13. Mitteilung: M. Brock, A. Heesing, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1925.

²⁾ ^{2a)} A. J. Fatiadi, *Synthesis* **1976**, 65, 133. — ^{2b)} A. J. Fatiadi, *ibid.* **1987**, 85.

³⁾ H. Suzuki, R. Masuda, H. Kubota, A. Osuka, *Chem. Lett.* **1983**, 909.

⁴⁾ B. Bogdanovic, N. Janke, C. Krüger, R. Mynott, K. Schlichte, U. Westeppe, *Angew. Chem.* **97** (1985) 972, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 960.

⁵⁾ B. Bogdanovic, S. Liao, R. Mynott, K. Schlichte, U. Westeppe, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1378.

⁶⁾ M. Brock, H. Hintze, A. Heesing, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3727.

⁷⁾ M. Brock, H. Hintze, A. Heesing, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3718.

⁸⁾ L. I. Vereshchagin, S. R. Gainulina, S. A. Podskrebysheva, L. A. Gaivoronskii, L. L. Okhapkina, V. G. Vorob'eva, V. P. Latyshev, *J. Org. Chem. (USSR)* **8** (1972) 1143.

⁹⁾ J. Attenburrow, A. F. B. Cameron, J. H. Chapman, R. M. Evans, B. A. Hems, A. B. A. Jansen, T. Walker, *J. Chem. Soc.* **1952**, 1094.

¹⁰⁾ I. M. Goldman, *J. Org. Chem.* **34** (1969) 1979.

¹¹⁾ R. J. Highet, W. C. Wildman, *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 4399.

¹²⁾ A. Heesing, W. Müllers, *Chem. Ber.* **113** (1980) 9.

¹³⁾ A. Heesing, H.-J. Lauc, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1263.

¹⁴⁾ Alle Werte für die Gesamt-IE sind soweit erforderlich für eine nicht ganz vollständige Indizierung der Edukte korrigiert.

¹⁵⁾ H. Kwart, T. J. George, *J. Org. Chem.* **44** (1979) 162.

¹⁶⁾ P. Müller, *Helv. Chim. Acta* **56** (1973) 1243.

¹⁷⁾ Bei mehrfach-deuterierten Edukten können mehrere Isotopeneffekte zugleich auftreten. Der Gesamt-IE entspricht dann, von Sonderfällen¹⁸⁾ abgesehen, sehr genau dem Produkt der Einzel-IE (rule of the geometric mean¹⁹⁾), d.h. die Isotope wirken unabhängig voneinander.

¹⁸⁾ M. Amin, R. C. Price, W. H. Saunders, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 4085.

¹⁹⁾ J. Bigeleisen, *J. Chem. Phys.* **23** (1955) 2264; W. H. Saunders, *Techn. Chem. (New York)* **1986**, 578.

²⁰⁾ Die für eine zweistufige Reaktion etwas zu hohen Gesamt-IE von **1a** und **2b** (Maximal-Wert: 2.0) können auf Gleichgewichts-IE bei der Adsorption²¹⁾ beruhen.

²¹⁾ I. M. Goldman, *J. Org. Chem.* **34** (1969) 3289.

²²⁾ Beispiel für eine derartige Berechnung: Wenn man die Geschwindigkeitskonstante für die Abstraktion eines Hydrid-Ions aus einer der vier äquivalenten Positionen von **1** als k_H ansetzt, so sind die Gesamtgeschwindigkeiten¹⁷⁾ von **1**: $k = 4 \cdot k_H$; von **1a**: $k = 2 \cdot k_H [1 + (\text{pIE} \cdot \text{sIE})^{-1}]$; von **1b**: $k = 4 \cdot k_H (\text{pIE} \cdot \text{sIE})^{-1}$; von **1c**: $k = 2 \cdot k_H (\text{pIE}^{-1} + \text{sIE}^{-1})$ (mit $\text{pIE} = \text{primärer IE}$ und $\text{sIE} = \text{sekundärer } \alpha\text{-IE}$). — Division, bei der k_H entfällt, führt zu den Gesamt-IE. — Eine direkte Berechnung der IE aus den Meßwerten ist wegen der durch Streuung und systematische Fehler bedingten Abweichungen nicht möglich. Daher werden durch computer-unterstützte Approximation die Werte ermittelt, bei denen berechnete und gemessene Gesamt-IE die geringsten Unterschiede zeigen. Dabei dient die Summe der Quadrate der absoluten Fehler als Kriterium.

²³⁾ In Fällen, in denen die Zahl der Isotopomeren zu gering und/oder die für die Berechnung erforderlichen Gleichungen (vgl. Lit.²²⁾) mathematisch nicht unabhängig sind, lassen sich nicht alle Variablen (primäre und sekundäre IE beider Stufen, Stereochemie) berechnen. Wir haben dann den sekundären IE vorgegeben.

²⁴⁾ L. Melander, W. H. Saunders, *Reaction Rates of Isotopic Molecules*, J. Wiley, New York 1980; ^{24a)} S. 29; ^{24b)} S. 144; ^{24c)} S. 42; ^{24d)} S. 140.

²⁵⁾ J. C. Leffingwell, H. J. Bluhm, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 1151.

²⁶⁾ J. A. Hyatt, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 141.

²⁷⁾ A. J. Fatiadi, *J. Chem. Soc. B*, **1971**, 889.

²⁸⁾ A. Poulou, R. Croteau, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 243.

²⁹⁾ D. J. Sam, H. F. Simmons, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 4024.

³⁰⁾ K. Schwetlick, H. Dunken, G. Pertschner, H. J. Tiller, *Chemische Kinetik*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, S. 94, Leipzig 1982.

³¹⁾ Für die Dehydrierung von disubstituierten Cyclohexadienen wird eine etwas andere Stöchiometrie (Edukt zu $\text{KMnO}_4 = 2:3$) berichtet²⁸⁾.

³²⁾ L. F. Fieser, M. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, Coll. Vol. 1, S. 942, Wiley, New York 1967.

³³⁾ P. Müller, N. Pautex, H. Hagemann, *Chimia* **42** (1988) 414.

³⁴⁾ J. F. Perez-Benito, D. G. Lee, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 3239.

³⁵⁾ K. K. Banerji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46** (1973) 3623.

³⁶⁾ K. K. Banerji, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1973**, 435.

³⁷⁾ W. Espelöer, *Diplomarbeit*, Universität Münster, 1985.

³⁸⁾ W. R. Brasen, C. R. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 4158.

³⁹⁾ F. A. Vingiello, P. E. Newallis, *J. Org. Chem.* **25** (1960) 905.