

Zum Ablauf der Dehydrierung von Dihydroarenen durch Chinone

Rainer Radtke, Horst Hintze, Klaus Rösler, Albert Heesing*

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

Eingegangen am 4. September 1989

Key Words: Hydrogen transfer / Dehydrogenation of dihydroarenes / Isotope effects /
Quinones, dehydrogenation with chloranile

Hydrogen Transfer Reactions, 15¹⁾. – On the Transition State in the Dehydrogenation of Dihydroarenes by Quinones

In the hydride abstraction from 1,2-dihydronaphthalene by *o*-chloroanile the regioselectivity correlates with the stability of the carbenium ions as shown by both kinetic tests and reactions of isotopomeric hydrogen donors. – The temperature dependence of primary isotope effects does not correspond with any of the categories for the transition state as proposed

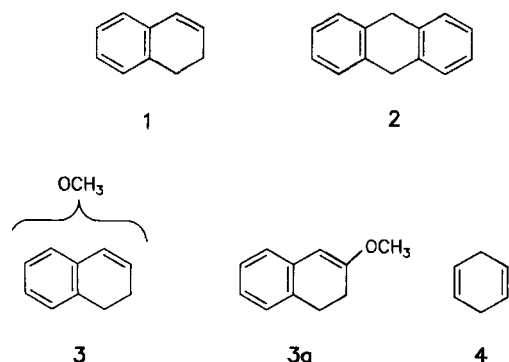
by Kwart²⁾. This was examined for 1,4-cyclohexadiene and 9,10-dihydroanthracene by a Bell correction and the parameters of activation (A_H/A_D und $[\Delta E_A]^{D/H}$). A VAT mechanism³⁾ is proposed to explain both these results and the large primary isotope effects.

Die Dehydrierung von Hydroarenen und -hetarenen ist seit den grundlegenden Arbeiten von Braude⁴⁾ vielfach untersucht worden. Die Deutung ist aber weiterhin strittig, da insbesondere die Frage nach einem pericyclischen Ablauf, der bei 1,2-Dihydroarenen symmetrie-erlaubt und sterisch gut möglich ist, kontrovers diskutiert wird⁵⁾.

Daher haben wir jetzt weitere Untersuchungen zur Regioselektivität der primären H-Abstraktion und zur Art des Übergangszustandes durchgeführt.

1. Bisherige Ergebnisse

Unsere bisherigen Ergebnisse zur Dehydrierung von 1,2-Dihydronaphthalin (1) mit Chinonen entsprechen einem mehrstufigen Ablauf, bei dem im ersten, geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ein Hydrid-Ion übertragen wird^{6,7)}.



Wir fanden für die Abspaltung des Protons im zweiten Schritt eine hohe *cis*-Selektivität, die aber nie vollständig ist. Ihr Ausmaß schwankt vielmehr in Abhängigkeit von Chinon und Lösungsmittel^{6,7)}. Wir haben dies als sterische Fixierung im sehr kurzlebigen (engen) Ionenpaar gedeutet. Dieser Befund für sich genommen läßt sich allerdings auch durch zwei

Konkurrenzreaktionen erklären, von denen eine strikt *cis*-selektiv ist, z. B. als pericyclische Gruppenübertragung verläuft⁵⁾.

Eine genauere Betrachtung der Isotopeneffekte (IE) schließt einen pericyclischen Mechanismus aber aus.

– Schon ein einfacher Vergleich von Ergebnissen, die bei der Dehydrierung von 1 mit *o*-Chloranil (oCA) erhalten wurden, zeigt dies: Die Gesamt-IE von [1,1-D₂]- und [2,2-D₂]-1 müßten bei einer synchronen H-Abstraktion sehr ähnliche und zudem große Werte zeigen, da stets ein D abstrahiert wird und daher ein primärer IE auftritt. Tatsächlich entspricht der Wert bei [1,1-D₂]-1 mit 1.1⁶⁾ nur einem sekundären Effekt. Bei einem zweistufigen Ablauf läßt sich dies durch eine hohe Regioselektivität deuten, bei der die H-Abstraktion bevorzugt an C-2 erfolgt (vgl. Kapitel 2).

– Präziser ist die rechnerische Bearbeitung der Gesamt-IE, die allerdings voraussetzt, daß eine hinreichende Anzahl an Isotopomeren eingesetzt werden kann. Dann kann man bei Vorgabe des korrekten Mechanismus die Einzel-IE berechnen, da sich die Gesamt-IE in charakteristischer Weise aus den Einzel-Effekten zusammensetzen (vgl. Lit.¹⁾). Dies wurde bereits für die Dehydrierung von 1⁶⁾ und 1,4-Dihydronaphthalin mit oCA⁷⁾ gezeigt. Im Kapitel 3 findet man eine entsprechende Diskussion für das 9,10-Dihydroanthracen (2).

Beim 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ) fanden wir eine Umkehrung der Regioselektivität. Diese Frage haben wir anhand substituierter und indizierter 1,2-Dihydronaphthaline weiter untersucht.

2. Substituenteneinflüsse auf die Regioselektivität

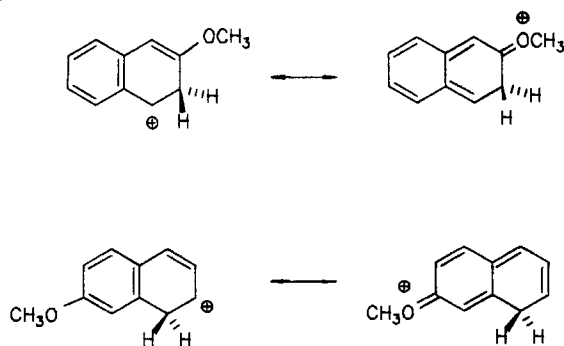
2.1. Stabilität der Kationen

Beim ersten Schritt, der stark endothermen Hydrid-Abstraktion aus der 1- oder 2-Stellung von 1, hat, wenn das

Hydrid-Ion innerhalb einer Serie von Rechnungen stets auf dasselbe Chinon übertragen wird, die Art des Chinons und seines Anions keine Bedeutung. Daher sollte nach dem Hammond-Prinzip⁸⁾ die relative Stabilität der Kationen ein Maß für die Aktivierungsenergien und damit auch für die kinetisch kontrollierte Regioselektivität sein.

Als Ursache für die Regioselektivität bei der Dehydrierung von **1** durch oCA haben wir die deutlich höhere Stabilität seines Phenylallyl-Kations (relativ zum Benzyl-Kation) angesehen⁶⁾. Ein Substituent wie die Methoxygruppe, die durch ihren starken +M-Effekt das Elektronensystem stark beeinflusst, könnte die relative Stabilität der Kationen und damit die Regioselektivität umkehren. Dies sollte z.B. für das 3-Methoxy-Derivat zutreffen, während beim 7-Methoxy-Isomeren weiterhin, allerdings verstärkt, das Phenylallyl-Ion stabilisiert wäre (Schema 1).

Schema 1



Man muß allerdings innerhalb einer Serie Chinon und Lösungsmittel konstant halten, damit sich Solvatations-Effekte weitgehend kompensieren und die MNDO-Ergebnisse auch zum Vergleich von gelösten Teilchen geeignet sind.

Bei den MNDO-Rechnungen⁹⁾ zu den stellungsisomeren Methoxy-1,2-dihydronaphthalinen (**3**) und ihren Kationen traten durch die eingeschränkte Drehbarkeit der Methoxygruppe lokale Minima auf; angegeben sind die Werte für die stabilsten Konformeren (Tab. 1). Sie zeigen: Je nach Position der Methoxygruppe ist teils das Phenylallyl-, teils das Benzyl-Kation stabiler.

Tab. 1. Standard-Bildungsenthalpien [kJ/mol] der Stellungsisomeren von **3** und der daraus durch Hydrid-Abstraktion gebildeten Kationen

Position ^{a)}	Standard-Bildungsenthalpie [kJ/mol]			Differenz ^{c)}
	Edukt	Kationen ^{b)}		
		Benzyl	Phenylallyl	
0	105.9	905.6	889.5	783.6
3	-59.0	716.3	735.4	775.3
4	-51.5	754.2	701.3	752.8
6	-59.7	708.5	729.3	768.2
7	-58.9	748.3	700.0	758.9
8	-50.5	716.6	732.0	767.1

^{a)} Der Methoxygruppe; 0 = unsubstituiert. — ^{b)} Der Wert für das stabilere Kation ist kursiv gedruckt. — ^{c)} Zwischen Edukt und dem stabileren Kation.

2.2. Kinetische Untersuchungen

Wir haben zunächst die Umsetzung der stellungsisomeren Methoxy-1,2-dihydronaphthaline mit oCA sowie DDQ untersucht. Die Edukte konnten nach Literaturangaben oder in Analogie dazu in hoher Reinheit dargestellt werden. Alle Dehydrierungen laufen stöchiometrisch und durchweg ohne Nebenprodukte ab. Lediglich bei der als Enoether leicht hydrolysierbaren 3-Methoxy-Verbindung **3a** entstand bei der Aufarbeitung etwas 1,2,3,4-Tetrahydro-2-naphthalinon. Danach untersuchten wir die Kinetik der Reaktionen durch gaschromatographische Verfolgung der Konzentrationen an **3** und dem entsprechenden Naphthalin. Die Dehydrierungen laufen bezüglich beider Edukte strikt nach 1. Ordnung ab; die Geschwindigkeitskonstanten hängen stark von der Position der Methoxygruppe aber auch der Art des H-Akzeptors ab (Tab. 2).

Tab. 2. Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung für die Dehydrierung von **3** durch Chinone ($k_2 \cdot 10^4$ [$l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$])

Stellung der Methoxygruppe	oCA	DDQ
0 ^{a)}	2.0	9.5
3	5.3	52
8	6.1	120
6	10.9	3830
7	21	61
4	164	19100

^{a)} Unsubstituiertes **1**⁶⁾.

Unter den in Kapitel 2.1. genannten Prämissen sollte sich eine Lineare-Freie-Energie-Beziehung ergeben, wenn man die Logarithmen der k_2 -Werte gegen die Differenzen der Standard-Bildungsenthalpien von Edukt und dem jeweils stabileren Kation aufträgt. Für die Dehydrierung mit oCA ergibt sich mit guter Genauigkeit eine lineare Korrelation (Abb. 1, oben; Korrelations-Koeffizient 0.93); Die Stabilität des Kations ist hier das entscheidende Kriterium für die Regioselektivität.

Beim DDQ ist dagegen kein klarer Zusammenhang zu erkennen (Abb. 1, unten; Korrelations-Koeffizient 0.72). Durch Versuche an deuterierten Edukten wurde dies Problem dann weiter untersucht.

2.3. Befunde an deuterierten Edukten

Der Vergleich von IE bei mehreren Isotopomeren kann Rückschlüsse über den Ablauf der H-Abstraktion im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt geben. So hatten wir für das unsubstituierte **1** aufgezeigt, daß oCA bevorzugt die 2-, DDQ dagegen die 1-Stellung angreift⁶⁾.

Der Einfluß der Methoxygruppe auf die Regioselektivität wurde jetzt an zwei Isotopomeren von **3** überprüft. Nach den MNDO-Daten war hier eine bevorzugte Abstraktion aus der 1-Stellung zu erwarten, falls die Stabilität des Kations entscheidend ist. Dies sollte sich in den unterschiedlichen Gesamt-IE von Isotopomeren widerspiegeln, die in 1- oder 2-Stellung dideuteriert sind. Zur Synthese des [1,1-D₂]-

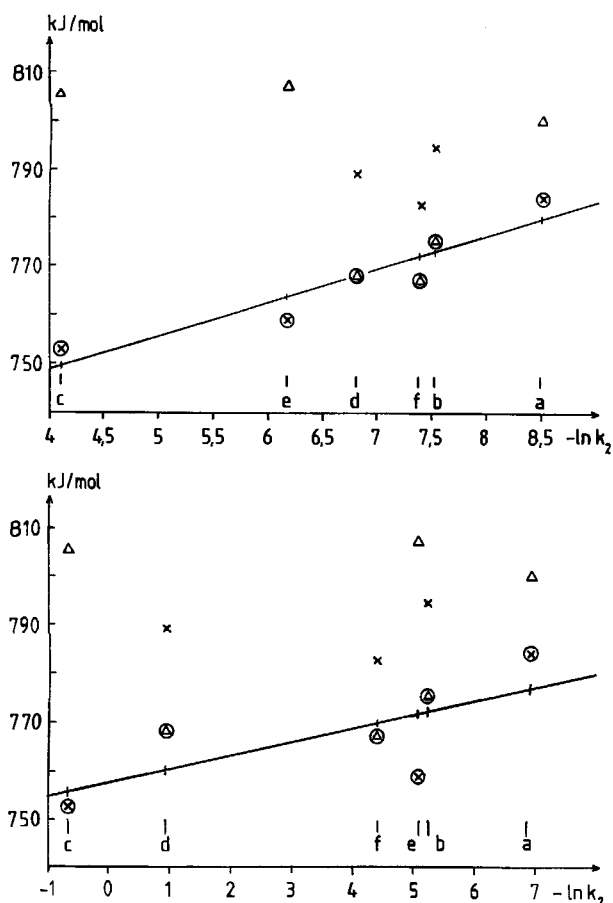


Abb. 1. Lineare-Freie-Energie-Beziehung zwischen der Geschwindigkeit der H-Abstraktion^{a,b)} aus 3 und der Stabilität der dabei intermediär gebildeten Carbenium-Ionen^{b)}

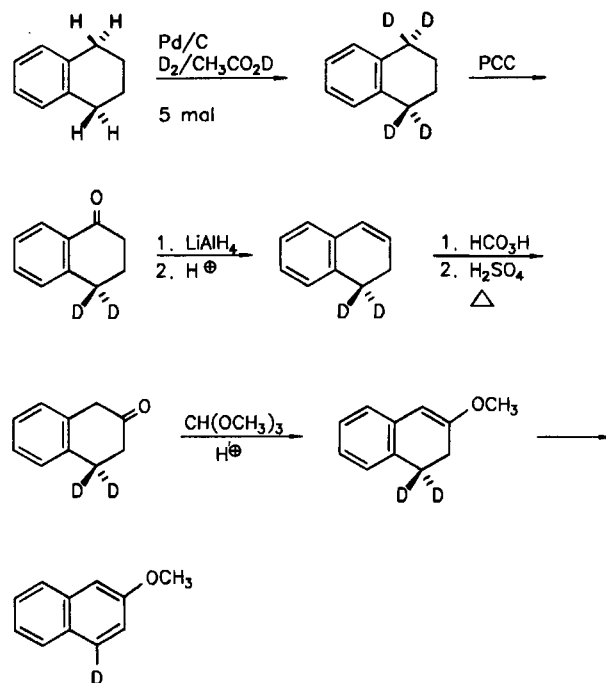
a) Oberes Diagramm: durch oCA; unteres Diagramm: durch DDQ. — b) a: unsubstituiertes 1,2-Dihydronaphthalin, Stellungsisomere: b: 3-, c: 4-, d: 6-, e: 7-, f: 8-Methoxy-1,2-dihydronaphthalin. — c) Bildungsenthalpien laut MNDO-Rechnung, [kJ/mol]; Δ = Benzyl-Kation; \times = Phenylallyl-Kation; das jeweils stabilere Kation ist durch einen Kreis markiert.

Isotopomere gingen wir von [1,1-D₂]-1 aus, dessen Darstellung wir erheblich verbesserten (Gesamtausbeute 38% statt 7%¹⁰⁾). Dazu werden die benzylichen Wasserstoffe im 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin unter Palladium-Katalyse¹¹⁾ gegen Deuterium ausgetauscht. Bei der Oxidation des D₄-Isotopomers zu [4,4-D₂]-1,2,3,4-Tetrahydro-1-naphthalin¹²⁾ ersetzen wir das carcinogene Benzol durch CH₂Cl₂ und führten die Reaktion wegen der geringen Löslichkeit des Pyridiniumchlorochromats im Ultraschallbad durch. Die Folgeschritte sind schon beschrieben¹⁰⁾ (Schema 2).

Die Einführung der Oxogruppe in 2-Stellung erfolgt durch Epoxidierung und regioselektive, saure Ringöffnung¹³⁾. Danach wurde durch Acetalisierung mit Trimethylorthoformat und anschließende Eliminierung von Methanol¹⁴⁾ der Enolether mit einem D₂-Gehalt von 96% dargestellt.

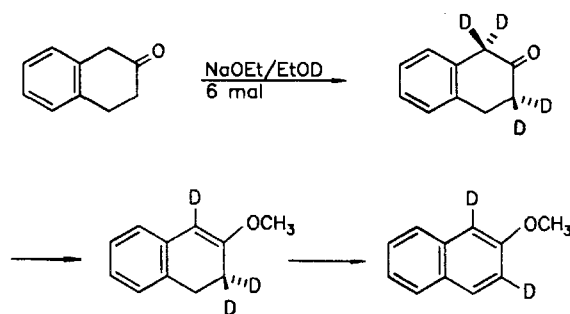
Die analoge Reaktion ausgehend von [2,2-D₂]-1¹⁰⁾ war nicht möglich, da bereits bei Epoxidierung und Ringöffnung quantitativer H/D-Austausch stattfindet.

Schema 2



Daher haben wir zunächst im 1,2,3,4-Tetrahydro-2-naphthalinon unter Basenkatalyse die α -ständigen Wasserstoffe gegen Deuterium ausgetauscht. Danach überführt man wie beschrieben in den Enolether. Dieses [2,2,4-D₃]-Isotopomer fiel nur in ungenügender Reinheit an: statt 3 sind nur ca. 2,4 D eingeführt worden; dies verhindert genaue quantitative Aussagen (Schema 3).

Schema 3



Die Gesamt-IE bestimmten wir durch intermolekulare Konkurrenz mit der nicht indizierten Substanz. Wie beim nicht substituierten 1 differierten die Werte, die für die Reaktionen mit oCA oder DDQ bestimmt wurden, deutlich (Tab. 3).

Aus diesen Werten lassen sich die Regioselektivität und der primäre IE der ersten Stufe berechnen, wenn man einen sekundären Effekt von 1.1 wie bei 1⁶⁾ vorgibt. Wegen der unvollständigen Indizierung des [2,2,3-D₃]-3a haben die folgenden Zahlenwerte allerdings einen relativ hohen Fehler. Die Hydrid-Abstraktion erfolgt danach zwar durch beide Chinone bevorzugt an C-1. Die Regioselektivität ist aber bei

Tab. 3. Gesamt-IE für die Dehydrierung von 3a

Isotopomer	Bei Dehydrierung mit	
	oCA	DDQ
[1,1-D ₂]	2.3	5.7
[2,2,3-D ₃] ^{a)}	1.5	1.2

^{a)} Wegen des zu geringen Deuteriumgehalts (siehe Text) sind diese Gesamt-IE zu klein.

oCA nur mäßig (ca. 65%), bei DDQ dagegen stark ausgeprägt ($\geq 95\%$).

Diese Befunde bestätigen die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen (Kapitel 2.2).

Wie in CT-Komplexen werden sich die Edukte im hochgeordneten Stoßkomplex der ersten Stufe koplanar anordnen. Nach der Hydrid-Wanderung behalten sie diese Lage bis zur Abstraktion des Protons im zweiten Schritt bei, wie die hohe *cis*-Selektivität der Abstraktion zeigt (vgl. auch Lit.^{6,7)}). Die Regioselektivität des ersten Schrittes setzt dabei voraus, daß die koplanar angeordneten Moleküle sich gegeneinander verdrehen können. Beim oCA ist für die Hydrid-Abstraktion die Ausbildung des stabilsten Kations entscheidend (Hammond-Prinzip⁸⁾). Beim DDQ führt das stark variierte Substitutionsmuster zur Änderung der Regioselektivität.

3. Zur Art des Übergangszustandes bei der H-Abstraktion

Für die Wanderung eines Wasserstoffs zwischen zwei organischen Molekülen ist die lineare Anordnung der drei beteiligten Atome optimal^{15a)}. Beim intramolekularen H-Transfer über einen Sechsring-Übergangszustand entspricht dies aber nicht den ursprünglichen Bindungswinkeln, die für eine lineare Anordnung stark deformiert werden müßten. Daher könnte hier eine gewinkelte Anordnung günstiger sein. Durch mehrere ab-initio-Rechnungen¹⁶⁾ wurde letzteres für die sigmatrope 1,5-Wasserstoff-Verschiebung im 1,3-Pentadien bestätigt.

Andererseits hat Kwart²⁾ die Temperaturabhängigkeit des primären IE als Kriterium für den Ablauf des H-Transfers vorgeschlagen. Aus dem Verhältnis der Frequenzfaktoren (A_H/A_D) sowie den Differenzen der Aktivierungsenergien ($[\Delta E_A]^{D/H}$) soll es danach möglich sein, Rückschlüsse auf die Geometrie des Übergangszustandes beim H-Transfer sowie auf ein nichtklassisches Tunneln zu ziehen. Diese Methodik ist umstritten; einige Autoren beschreiben Reaktionen, die dem Schema entsprechen¹⁷⁾, andere sprechen sich dagegen aus^{3,18,19)}.

Als Modelle wählten wir die Dehydrierung von 1,4-Cyclohexadien (4), deren Ablauf wir schon untersucht haben⁷⁾, und die von 2 mit oCA. 2 läßt sich von oCA ebenfalls in einer Reaktion 2. Ordnung schnell und ohne Bildung von Nebenprodukten aromatisieren, während mit DDQ ein schwerlösliches Addukt gebildet wird. Die stark negative Aktivierungsentropie ($\Delta S^\ddagger = -101 \pm 6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ bei $\Delta H^\ddagger = 62 \pm 2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) weist auf einen hochgeordneten Übergangszustand hin.

Die Gesamt-IE der Isotopomeren von 2, deren Synthesen schon beschrieben sind, ermittelten wir durch kinetische Messungen und berechneten¹⁾ aus ihnen die Einzel-IE (Tab. 4).

Tab. 4. Gesamt- und Einzel-IE bei der Dehydrierung von Isotopomeren von 2^{a)}

Isotopomer von 2	Gefunden	Gesamt-IE	
		Berechnet, falls synchron	H-Transfer zweistufig
[9-D ₁]	1.34	1.46	1.30
[9,9-D ₂]	1.88	2.52	1.85
[9,9,10,10-D ₄]	12.0	6.86	11.96
[9,10-D ₂]	1.80	^{b)}	1.85
Primärer IE	—	2.4	11.9
Sekundärer IE	—	1.05	1.0

^{a)} Zur Methode: Siehe Text. — ^{b)} Hier ungeeignet, da Gemisch der *cis/trans*-Formen.

Wir haben dann den Gang der IE mit der Temperatur bei der Dehydrierung von 1,4-Dihydroarenen durch oCA wie durch DDQ untersucht. Dazu setzten wir [9,9,10,10-D₄]-2 und [3,3,6,6-D₄]-4 ein. Bei diesen Isotopomeren entfallen die Effekte der — evtl. temperaturabhängigen — Regio- und Stereoselektivität. Zudem sind sie in hoher Isotopomeren-Reinheit darstellbar. Hier wählten wir die Methode der intermolekularen Konkurrenz, da sie Schwankungen der experimentellen Größen weitgehend kompensiert und daher besser vergleichbare Werte liefert. Der Temperaturbereich wie die Zahl der Meßpunkte konnten bei 2 aus experimentellen Gründen höher gewählt werden als bei 4, so daß die Meßwerte bei ersterem deutlich präziser sind (Tab. 5) und somit insbesondere der kritische Wert für A_H/A_D ²⁰⁾ zuverlässig bestimmbar ist.

Tab. 5. Temperaturabhängigkeit der Gesamt-IE und der primären IE bei der Dehydrierung von Dihydroarenen mit oCA

Edukte	IE bei verschiedenen Temperaturen [°C]					
	15	30	45	60	75	90
a) Gesamt-IE						
[9,9,10,10-D ₄]-2	17.8	15.1	12.9	10.9	9.5	8.4
[3,3,6,6-D ₄]-4	13.8	11.9	11.0	9.8	—	—
b) Primäre IE ^{a)}						
[9,9,10,10-D ₄]-2	17.8	15.1	12.9	10.9	9.5	8.4
[3,3,6,6-D ₄]-4	12.5	10.8	10.0	8.9	—	—

^{a)} Zur Berechnung: siehe Text.

Wir berechneten¹⁾ aus diesen Gesamt-IE die primären IE (Tab. 5). Dazu wurden die sekundären α -IE (bei 2: 1.0 ± 0.1 , siehe Tab. 4, bei 4: 1.08 ⁷⁾) als innerhalb der Meßgenauigkeit temperaturunabhängig angesehen.

Schließlich ermittelten wir für alle Reaktionen das Verhältnis der Frequenzfaktoren A_H/A_D und die Differenz der Aktivierungsenergien $[\Delta E_A]^{D/H}$ (vgl. Lit.^{15b)}, Korrelationskoeffizient bei 4 0.995, bei 2 0.9995; Tab. 6).

Bei beiden Dehydrierungen mit oCA entsprechen die Werte für die primären IE und die Aktivierungs-Parameter

Tab. 6. Temperaturabhängigkeit der IE bei der Dehydrierung: Aktivierungsparameter und Bell-Korrektur²¹⁾

Edukte	A_H/A_D	$[\Delta E_A]^{D/H}$	Bell-Korrektur: IE ^{a)} $[\Delta E_A]^{D/H}$ b)	
a) Dehydrierung mit oCA				
[9,9,10,10-D ₄]-2	0.45 ± 0.02	8.8 ± 0.2	10.0 ± 1.3	5.4 ± 0.2
[3,3,6,6-D ₄]-4	0.6 ± 0.1	7.7 ± 0.3	9.5 ± 2.5	5.5 ± 0.7
b) Dehydrierung mit DDQ				
[3,3,6,6-D ₄]-4	1.1 ± 0.1	5.9 ± 0.3	— ^{c)}	—

^{a)} Semiklassischer, primärer IE. — ^{b)} Um das Tunneln korrigierter Wert. — ^{c)} Ein Wert für $A_H/A_D \geq 1$ erlaubt keine Bell-Korrektur.

denen, die von Kwart für einen linearen Übergangszustand mit Tunnelanteil vorgegeben werden. Gerade dieser ist aber in Analogie zum intramolekularen Transfer (s.o.) wenig wahrscheinlich. Infolge der koplanaren Anordnung der Edukte im Übergangszustand (Kapitel 2.3.) können sich die Bindungen der wandernden Wasserstoffe nur gewinkelt zum Akzeptor-Atom hin anordnen.

Wir haben daher geprüft, ob man die hohen primären IE durch ein Tunneln deuten kann und ob sich die für den Tunnelanteil bereinigten semi-klassischen pIE berechnen lassen. Dazu wurde eine Korrektur mit Hilfe der Bell-Gleichung²¹⁾ durchgeführt. Wegen der hohen Aktivierungsbarriere ($\Delta H^\ddagger = 62 \pm 2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) und des relativ kleinen Temperaturbereichs genügt es, ihren ersten Term zu verwenden²¹⁾.

Die korrigierten Werte für die Reaktion mit oCA entsprechen den Werten für die Dehydrierung mit DDQ, bei denen eine Korrektur nach der Bell-Gleichung wegen des über 1 liegenden Wertes von A_H/A_D nicht möglich ist.

In allen Fällen ergeben sich aber Werte (Tab. 5), die noch immer erheblich über dem semiklassischen Maximalwert von 6.9 (bei 25 °C^{15c)} liegen.

Diese Abweichungen machen es unmöglich, hier die von Kwart aufgestellten Kriterien für die Art des Übergangszustandes zu akzeptieren. Sie gehen von zu einfachen Voraussetzungen aus. Besonders die allen hier verwendeten Verfahren zur Berechnung von primären IE und Tunneleffekten zugrunde liegende Vereinfachung¹⁹⁾, nach der im Übergangszustand keine Schwingungen angeregt sind, kann nicht zutreffen.

Wir nehmen vielmehr an, daß das Tunneln aus einem höheren Schwingungszustand erfolgt (VAT-Mechanismus von Dewar³⁾). Quantitative Aussagen zum IE sind nach dieser Theorie (auch bei extremem Rechenaufwand¹⁹⁾) allerdings derzeit noch nicht möglich.

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

Experimenteller Teil

1. *Allgemeine Verfahren*: Die allgemeinen Verfahren sind beschrieben^{1,6,7)}.

2. Synthetische Arbeiten

2.1. *Synthesen nicht deuterierter Edukte*: Die 6-, 7- und 8-Methoxy-1,2-dihydronaphthaline wurden nach Lit.²²⁾ aus den käuflichen

Methoxy-1,2,3,4-tetrahydronaphthalinen, die 3- und 4-Methoxy-Isomeren nach Lit.^{14,23)} oder in Analogie dazu aus 1,2,3,4-Tetrahydro-1- oder -2-naphthalinon dargestellt; vgl. auch Kapitel 2.2.2.2. — Alle Produkte waren (soweit nicht anders angegeben) zu $\geq 99\%$ rein (GC).

2.2. Synthesen deuterierter Substanzen

2.2.1. *[1,1-D₂]-1,2-Dihydronaphthalin* ([1,1-D₂]-1): Die Darstellung²⁴⁾ des als Zwischenprodukt benötigten Isotopomers wurde verbessert:

2.2.1.1. *[1,1,4,4]-D₄-1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin*: Nach Lit.¹¹⁾ werden 20.4 g (0.154 mol) frisch destilliertes 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin in 200 ml CH₃CO₂D mit 980 mg Palladium/Kohle und 24 h bei 55 °C unter einem Deuteriumdruck (99.5% der Fa. Merck) von 2–3 bar in einer Parr-Knorr-Apparatur geschüttelt und dann aufgearbeitet. Dieser Austausch wird viermal wiederholt; Ausb. 92 ± 4% (pro Austausch), Sdp. 84–85 °C/12 Torr. — ¹H-NMR: $\delta = 1.74$ (s, 4H, 2-H und 3-H), 2.70 (s, 0.085H, 1-H und 4-H), 6.98–7.05 (m, 4H, Ar-H). — ¹³C-NMR: $\delta = 22.76$ (t, C-2/3), 28.34 [quint, ¹J(¹³C,²H) = 19.29 Hz, C-1 und C-4], 28.74 (dt, ¹J(¹³C,²H) = 19.2 Hz, C-1 und C-4), 125.13 (d, C-5/8), 128.72 (d, C-6/7), 136.35 (s, C-9/10). — D_n-Gehalt: D₂ 0.4, D₃ 10.2, D₄ 84.7, D₅ 4.3, D₆ 0.3.

2.2.1.2. *[4,4-D₂]-1,2,3,4-Tetrahydro-1-naphthalinon*: In einem braunen Kolben wird die Suspension von 100 g Molekularsieb (4 Å), 50 g (0.24 mol) Pyridiniumchlorchromat¹²⁾ und 7.10 g (52.2 mmol) [1,1,4,4-D₄]-1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin in 200 ml absol. Dichlormethan 5 Tage unter Rückfluß im Ultraschallbad erhitzt. Man reinigt an SiO₂ (Diethylether) und destilliert restliches Edukt und das Produkt; Ausb. 1.96 g (57%, bezogen auf umgesetztes Edukt), Sdp. 73–74 °C/0.1 Torr (Lit.²⁵⁾ 90–91 °C/0.5–0.7 Torr), Reinheit (GC) $\geq 97.5\%$. — ¹H-NMR: $\delta = 2.08$ (t, 2H, 2-H), 2.59 (t, 2H, 3-H), 7.29–7.35 (m, 2H, Ar-H), 7.48–7.53 (m, 1H, Ar-H), 7.91–7.94 (m, 1H, Ar-H).

2.2.1.3. *[1,1-D₂]-1,2-Dihydronaphthalin*²⁴⁾ ([1,1-D₂]-1): Die Umsetzung der Vorstufe erfolgt nach Lit.²⁴⁾; Ausb. 2.63 g (72%).

2.2.2. [1,1-D₂]-3-Methoxy-1,2-dihydronaphthalin

2.2.2.1. *[4,4-D₂]-1,2,3,4-Tetrahydro-2-naphthalinon*: Zur Lösung von 4.0 ml 30proz. (35 mmol) H₂O₂ und 20 ml 99proz. Ameisensäure tropft man bei höchstens 38 °C 2.54 g (19.2 mmol) [1,1-D₂]-1 langsam zu und läßt noch 2 h bei 35 °C, dann 24 h bei 20 °C reagieren. Nach Zusatz von 60 ml 10proz. FeSO₄-Lösung engt man i. Vak. auf ein Drittel ein, versetzt mit 15 ml 20proz. H₂SO₄ und läßt 9 h unter Rückfluß kochen. Man arbeitet auf und destilliert i. Vak.; Ausb. 1.16 g (41%), Sdp. 84 °C/0.3 Torr (Lit.¹³⁾ 97–98 °C/1 Torr). — ¹H-NMR: $\delta = 2.53$ (s, 2H, 3-H), 3.06 (s, 0.02H, 4-H), 3.58 (s, 2H, 1-H), 7.11–7.14 (m, 1H, Ar-H), 7.19–7.25 (m, 3H, Ar-H). — Isotopomengehalt: D₀ 0.2, D₁ 1.5, D₂ 90.3, D₃ 2.2, D₄ 5.8.

2.2.2.2. *[1,1-D₂]-3-Methoxy-1,2-dihydronaphthalin* ([1,1-D₂]-3a): Unter Argon mischt man 0.86 g (5.8 mmol) der Vorstufe, 1.09 g (10.3 mmol) Trimethylorthoformat und 1 mg 4-Toluolsulfonsäure und läßt 7 h bei 20 °C stehen. Dann erhitzt man 20 min auf 60 °C, wobei Methanol abgespalten wird. Danach destilliert man i. Vak.; Ausb. 710 mg (79%), Sdp. 58 °C/0.05 Torr. — ¹H-NMR: $\delta = 2.38$ (s, 2H, 2-H), 3.61 (s, 3H, OCH₃), 5.53 (s, 1H, 4-H), 6.92–7.21 (m, 4H, Ar-H). — ¹³C-NMR: $\delta = 26.98$ (t, C-2), 27.66 [quint, ¹J(¹³C,²H) = 19.5 Hz, C-1], 27.76 [dt, ¹J(¹³C,²H) = 19.5 Hz, C-1], 54.34 (q, OCH₃), 96.13 (d, C-4), 124.16 (d), 124.56 (d), 126.29 (d), 126.78 (d), 131.63 (s), 135.32 (s) (Aromaten-C), 160.02 (s, C-3). — D_n-Gehalt: D₀ 0.3, D₁ 1.5, D₂ 95.9, D₃ 2.1, D₄ 0.2.

2.2.3. *[1-D₂]-3-Methoxynaphthalin*: 27.0 mg (0.167 mmol) [1,1-D₂]-3-Methoxy-1,2-dihydronaphthalin werden bei 40 °C in 2.5 ml

absol. Dioxan mit 40 mg (0.163 mmol) *o*-Chloranil umgesetzt. Nach 24 h nimmt man in Diethylether auf und entfernt überschüssiges *o*-Chloranil durch Ausschütteln mit 3 ml 10proz. Na₂SO₃-Lösung; Schmp. 71 °C (Lit.²⁷) 73 °C). — D_n-Gehalt: D₀ 1.0, D₁ 89.0, D₂ 10.0.

2.2.4. [2,2,4-D₃]-3-Methoxy-1,2-dihydronaphthalin ([2,2,4-D₃]-3a)

2.2.4.1. [1,1,3,3-D₄]-1,2,3,4-Tetrahydro-2-naphthalinon: Die Lösung von 100 mg (4.35 mmol) Natrium in 10 ml C₂H₅OD (99.5% D₁) versetzt man unter Argon mit 1.10 g (7.53 mmol)-1,2,3,4-Tetrahydro-2-naphthalinon. Nach 48 h destilliert man das Ethanol i. Vak. ab. Der Rückstand wird mit 5 ml C₂H₅OD versetzt und nach 48 h analog aufgearbeitet. Dies wiederholt man viermal. Dann versetzt man mit 5 ml CF₃CO₂D (99% D₁), extrahiert mit Diethylether und wäscht die organische Phase mit 2 N Na₂CO₃-Lösung, dann mit Wasser. Nach Trocknen mit MgSO₄ engt man i. Vak. ein und destilliert den Rückstand; Ausb. 520 mg (46%), Sdp. 84 °C/0.3 Torr. — ¹H-NMR: δ = 2.53 (t, <0.1 H, 3-H), 3.06 (s, 2H, 4-H), 3.57 (t, 0.3 H, 1-H), 7.11–7.15 (m, 1 H, Ar-H), 7.20–7.26 (m, 3 H, Ar-H). — D_n-Gehalt: D₀ 0.1, D₁ 0.8, D₂ 15.0, D₃ 42.2, D₄ 41.9.

2.2.4.2. [2,2,4-D₃]-3-Methoxy-1,2-dihydronaphthalin ([2,2,4-D₃]-3a): Die Umsetzung der Vorstufe erfolgt analog Kapitel 2.2.2.2.; Ausb. 240 mg (79%), Sdp. 68 °C/0.2 Torr, Reinheit (GC): ≥96%, daneben ca. 1% 2-Methoxynaphthalin. — ¹H-NMR: δ = 2.37 (t, 0.19 H, 2-H), 2.86 (s, 2H, 1-H), 3.69 (s, 3H, OCH₃), 5.53 (s, 0.10 H, 4-H), 6.93–7.10 (m, 4H, Ar-H). — ¹³C-NMR: δ = 26.64 [quint, J(¹³C,²H) = 20.6 Hz, C-2], 26.97 (dt, J(¹³C,²H) = 19.7 Hz, C-2), 28.40 (t, C-1), 54.74 (q, OCH₃), 96.25 (d, C-4), 95.99 [t, J(¹³C,²H) = 24.0 Hz, C-4], 124.40 (d), 124.69 (d), 126.49 (d), 127.01 (d), 131.98 (s), 135.45 (s) (Aromaten-C), 160.18 (s, C-3). — D_n-Gehalt: D₀ 3.0, D₁ 7.9, D₂ 35.3, D₃ 53.6, D₄ 0.2.

2.2.5. Deuterierte 9,10-Dihydroanthracene und Anthracene: Darstellung, Analytik und Reinheit sind beschrieben¹⁾.

3. Untersuchungen zur Substituenten-Abhängigkeit der Regioselektivität

3.1. Kinetische Untersuchung der Dehydrierung von Methoxy-1,2-dihydronaphthalinen durch Chinone

3.1.1. Produktanalyse: 23.5 mg (0.147 mmol) eines der Methoxy-1,2-dihydronaphthaline (Kapitel 2.1.) und 330 mg (1.34 mmol) *o*CA oder 29.7 mg (0.131 mmol) DDQ werden in 20 ml absol. Dioxan 300 bzw. 30 min auf 40 °C erwärmt. Aufarbeitung und Analytik entsprechen denen bei 1⁶⁾. Die Summe der Aromaten bleibt während der Reaktion konstant, Nebenprodukte entstehen nur beim 3-Methoxy-Derivat (siehe Kapitel 3.2.).

3.1.2. Kinetische Messungen: Lösungen in absol. Dioxan, die je nach der Reaktivität 0.0028 und 0.013 M an einem der Methoxy-1,2-dihydronaphthaline und zwischen 0.018 und 0.27 M an *o*CA bzw. DDQ waren (fünf- bis zehnfacher Chinon-Überschuß), werden auf 40 ± 0.1 °C erwärmt. Die Aufarbeitung erfolgt wie in Kapitel 3.1.1. angegeben. Man verfolgt den Ablauf mittels GC bis zu ≥80% Umsatz mit ≥6 Meßpunkten (zur Methodik siehe Lit.¹⁾). Bei Auswertung als Reaktionen pseudo-erster Ordnung war der Korrelations-Koeffizient mindestens 0.999. Angegeben sind die Mittelwerte von mindestens 3 Meßreihen. Die Streuung betrug maximal ±4%. Bei den besonders schnellen Reaktionen von 4- und 6-Methoxy-1,2-dihydronaphthalin mit DDQ wurden die Komponenten in gleichen Konzentrationen (ca. 0.004 mol/l) eingesetzt. Bei 40 °C müssen alle Proben in den ersten 20 min genommen und die Reaktionen sehr schnell gestoppt werden. Meßwerte: Siehe Tab. 2.

3.2. Kinetische Gesamt-IE bei der Dehydrierung des 3-Methoxy-1,2-dihydronaphthalins (3a): 1.00 ml einer 0.1 M Lösung, die äquimolare Mengen 3a und [1,1-D₂]-3a oder [2,2,3-D₃]-3a in absol.

Dioxan enthält, versetzt man mit 1.00 ml einer 0.03 M Lösung von *o*CA oder DDQ in absol. Dioxan. Nach 24 h bei 40 ± 0.1 °C (Umsatz ca. 20%) arbeitet man wie im Kapitel 3.1.1. beschrieben auf. Bei der Dehydrierung entsteht neben 2-Methoxynaphthalin etwas 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalinon, bei *o*CA 16% (GC, relativ), bei DDQ 5% (relativ). Der Isotopomeregehalt im 2-Methoxynaphthalin wird mit der GC-MS-Methode ermittelt, dann nach Bigeleisen^{15a)} der Gesamt-IE berechnet. Im Hauptteil, Tab. 3 sind die Mittelwerte für jeweils 3 Versuche angegeben. Die Streuung beträgt 1–2%.

4. Versuche zur Temperaturabhängigkeit des primären IE bei der Dehydrierung von 9,10-Dihydroanthracen (2) durch *o*CA

4.1. Produktanalyse: Die Lösung von 65.2 mg (0.362 mmol) 2 und 518.5 mg (2.11 mmol) *o*CA in 25 ml Dioxan wird 8 h auf 30 °C erwärmt. Dann wird wie in Kapitel 3.1.1. beschrieben aufgearbeitet; Umsatz: ca. 90%. Anthracen war in stöchiometrischer Menge entstanden, Nebenprodukte ließen sich nicht nachweisen.

4.2. Kinetische Messungen

4.2.1. Reaktionsordnung und Einzel-IE: Lösungen in absol. Dioxan, die 0.0041 bis 0.016 M an 2 oder eines seiner Isotopomeren sowie 0.0325 bis 0.1376 M an *o*CA waren, werden auf 30.0 ± 0.2 °C erwärmt. Aufarbeitung und Analytik erfolgen wie in Kapitel 4.1. beschrieben. Der Korrelations-Koeffizient bei einer Auswertung nach pseudo-erster Ordnung war stets mindestens 0.999. — Angegeben sind die Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung (Mittelwerte von mindestens 2 Meßreihen, k₂ · 10³, [l · mol⁻¹ · s⁻¹]; Streuung: 2–3%).

2: 43.3, [9-D₁]-2: 32.7, [9,9-D₂]-2: 23.0, [9,10-D₂]-2: 24.5, [9,9,10,10-D₄]-2: 3.62. — Werte der hieraus berechneten IE: Siehe Tab. 4.

4.2.2. Aktivierungsparameter: Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung des Systems 2/*o*CA erfolgte analog zu 4.2.1. k₂ bei 288 K: 1.92 · 10⁻⁴, bei 303 K: 7.30 · 10⁻⁴, bei 319 K: 26.7 · 10⁻⁴, bei 333 K: 71.8 · 10⁻⁴. Daraus berechnet: ΔH[‡] = 62 ± 2 kJ · mol⁻¹; ΔS[‡] = -101 ± 6 J · mol⁻¹ · K⁻¹.

4.3. Versuche zur intramolekularen Konkurrenz: Die Lösung von 198 mg (0.805 mmol) *o*CA und 19.4 mg (0.107 mmol) [9-D₁]-2 oder [9,10-D₂]-2 in 2.0 ml absol. Dioxan wird 20 h auf 30 °C erwärmt. Man arbeitet wie beschrieben auf und mißt den D_n-Gehalt im Anthracen mit der GC/MS-Methode. Angegeben sind die Mittelwerte von je 3 Versuchen nach Korrektur für die nicht ganz vollständige Indizierung der Edukte.

[9-D₁]-2: D₀ 31.1, D₁ 68.9.

[9,10-D₂]-2: D₀ 8.9, D₁ 30.8, D₂ 60.3.

4.4. Temperaturabhängigkeit der Gesamt-IE beim System 2/*o*CA

4.4.1. Meßergebnisse: Lösungen in absol. Dioxan, die ca. 2 · 10⁻² M an *o*CA, 3 · 10⁻² M an 2 sowie 6 · 10⁻² M an [9,9,10,10-D₄]-2 sind, werden 48 h bei verschiedenen Temperaturen (±0.2 °C) erwärmt. Nach der üblichen Aufarbeitung wird der D_n-Gehalt im Anthracen bestimmt und dann nach Bigeleisen^{44e)} der Gesamt-IE berechnet. Ergebnisse: Siehe Tab. 4.

4.4.2. Bestimmung der Aktivierungsparameter: Die Bestimmung erfolgte graphisch durch Auftragung von ln IE gegen T⁻¹ (vgl. Lit.^{44e)}); Korrelations-Koeffizient 0.9995. — Verhältnis der Frequenzfaktoren A_H/A_D: 0.45 ± 0.02. — Differenz der Aktivierungsenergien ΔE_A^{D/H}: 8.8 ± 0.2 [kJ/mol].

4.4.3. Bell-Korrektur: Aus den Werten für A_H/A_D und ΔE_A^{D/H} wurden nach Bell²¹⁾ der semiklassische IE und der für das Tunneln korrigierte Wert für ΔE_A^{D/H} (für 25 °C) berechnet. Die mittlere Temperatur der Meßreihe betrug 325.65 K (52.5 °C). Ergebnisse: Siehe Tab. 6.

4.5. Temperaturabhängigkeit der Gesamt-IE beim System 4/oCA

4.5.1. *Meßergebnisse*: Die Methodik zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten ist beschrieben⁷⁾; Korrelations-Koeffizient 0.997. Ergebnisse: Siehe Tab. 5.

4.5.2. *Aktivierungsparameter und Bell-Korrektur*: Analog zu Kapitel 4.4.2. und 4.4.3. wurden die Werte für eine mittlere Temperatur von 310.65 K ermittelt (siehe Tab. 6).

CAS-Registry-Nummern

[1,1-D₂]-1: 73073-34-4 / 1 (Benzyl-Kation): 73979-59-6 / 1 (Phenylallyl-Kation): 41636-41-3 / 2: 613-31-0 / 3 (3-Methoxy): 40815-23-4 / 3 (3-Methoxy, Benzyl-Kation): 123624-67-9 / 3 (3-Methoxy, Phenylallyl-Kation): 123624-73-7 / 3 (4-Methoxy): 84716-82-5 / 3 (4-Methoxy, Benzyl-Kation): 123624-71-5 / 3 (4-Methoxy, Phenylallyl-Kation): 41636-55-9 / 3 (6-Methoxy): 60573-58-2 / 3 (6-Methoxy, Benzyl-Kation): 123624-68-0 / 3 (6-Methoxy, Phenylallyl-Kation): 123624-74-8 / 3 (7-Methoxy): 52178-91-3 / 3 (7-Methoxy, Benzyl-Kation): 123624-72-6 / 3 (7-Methoxy, Phenylallyl-Kation): 123624-70-4 / 3 (8-Methoxy): 60573-59-3 / 3 (8-Methoxy, Benzyl-Kation): 123624-69-1 / 3 (8-Methoxy, Phenylallyl-Kation): 123624-75-9 / [1,1-D₂]-3a: 123624-63-5 / [2,2,4-D₃]-3a: 123624-66-8 / 4: 628-41-1 / oCA: 2435-53-2 / DDQ: 84-58-2 / [1,1,4,4-D₄]-1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin: 92633-06-2 / [4,4-D₂]-1,2,3,4-Tetrahydro-1-naphthalinon: 51086-49-8 / [4,4-D₂]-1,2,3,4-Tetrahydro-2-naphthalinon: 123624-62-4 / [1-D₁]-3-Methoxynaphthalin: 123624-64-6 / [1,1,3,3-D₄]-1,2,3,4-Tetrahydro-2-naphthalinon: 123624-65-7 / 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin: 119-64-2 / Deuterium: 7782-39-0

¹⁾ 14. Mitteilung: R. Radtke, A. Heesing, *Chem. Ber.* **123** (1990) 621, voranstehend.

²⁾ H. Kwart, *Acc. Chem. Res.* **15** (1982) 401.

³⁾ M. J. S. Dewar, K. M. Merz, J. J. P. Stewart, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 166.

- ⁴⁾ E. A. Braude, L. M. Jackmann, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1954**, 3548, 3564.
- ⁵⁾ P. Müller, N. Pautex, H. Hagemann, *Chimia* **42** (1988) 414.
- ⁶⁾ R. Paukstat, M. Brock, A. Heesing, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2579.
- ⁷⁾ M. Brock, H. Hintze, A. Heesing, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3727.
- ⁸⁾ G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 334.
- ⁹⁾ M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4899, 4907; Die Parameter stimmen überein mit MOPAC (QCPE 455).
- ¹⁰⁾ A. Heesing, W. Müllers, *Chem. Ber.* **113** (1980) 19.
- ¹¹⁾ K. Ofosu-Asante, L. M. Stock, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 5452.
- ¹²⁾ R. Rathore, N. Saxena, S. Chandrasekaran, *Synth. Commun.* **16** (1986) 1493.
- ¹³⁾ J. Vebrel, R. Carrié, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1982**, II-161.
- ¹⁴⁾ E. Taskinen, M. Kuusisto, *Acta. Chem. Scand., Ser. B*, **39** (1985) 495.
- ¹⁵⁾ L. Melander, W. H. Saunders, *Reaction Rates of Isotopic Molecules*, Verlag J. Wiley and Sons, New York 1980; ^{15a)} S. 29; ^{15b)} S. 144; ^{15c)} S. 130; ^{15d)} S. 95.
- ¹⁶⁾ B. A. Hess, L. J. Schaad, J. Panzir, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 149; F. Jensen, K. N. Houk, *ibid.* **109** (1987) 3139.
- ¹⁷⁾ J. W. Verhoeven, W. van Gerresheim, F. M. Martens, S. M. van der Kerk, *Tetrahedron* **42** (1986) 975; W. Shune-Long, T. Yu-Tai, W. H. Saunders, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 7583; R. Shrinivasan, H. Fisher, *ibid.* **107** (1985) 4301; R. D. Gilliom, R. M. Brewer, K. R. Miller, *J. Org. Chem.* **48** (1983) 3600.
- ¹⁸⁾ M. F. Powell, T. C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 7139; G. J. M. Dormans, H. M. Buck, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 3253.
- ¹⁹⁾ M. J. S. Dewar, E. F. Healy, J. M. Ruiz, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 2666.
- ²⁰⁾ D. J. Miller, W. H. Saunders, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 4247.
- ²¹⁾ R. P. Bell, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **55** (1959) 1; R. P. Bell, W. H. Sachs, R. L. Tranter, *ibid.* **67** (1971) 1995; R. P. Bell, *Chem. Soc. Rev.* **3** (1974) 513.
- ²²⁾ F. M. Hauser, S. Prasanna, *Synthesis* **1980**, 621.
- ²³⁾ R. A. Wohl, *Synthesis* **1974**, 38.
- ²⁴⁾ A. Heesing, W. Müllers, *Chem. Ber.* **113** (1980) 9.
- ²⁵⁾ H. R. Snyder, F. X. Werber, *Org. Synth., Coll. Vol. III* (1967) 798.

[275/89]