

Wasserstoffübertragungen, 16^{1a)}

Freie 1-Phenylallyl-Kationen bei der Aromatisierung von Dihydronaphthalinen mit Triphenylmethyl-tetrafluoroborat

Georg Giese und Albert Heesing*

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

Eingegangen am 24. April 1990

Key Words: Hydride abstraction / Aromatisation / Phenylallyl cations / Isotope effects / Tunneling

Free 1-Phenylallyl Cations in the Aromatisation of Dihydronaphthalenes by Triphenylmethyl Tetrafluoroborate

The aromatisation of 1,2- and 1,4-dihydronaphthalenes by trityl cations proceeds by a common intermediate, the 1-phenylallyl cation **4** of sufficient lifetime to allow for both side reactions and loss of stereoselectivity. The primary hydride

abstraction occurs with moderate tunneling participation and in a linear geometry of the three participating atoms as shown by the temperature dependence of the primary isotope effect.

Triphenylmethyl-Kationen **3** werden gern zur Hydridabstraktion eingesetzt. Sie dienen vor allem zur Darstellung anderer, stabilerer Carbenium-Ionen oder zur Aromatisierung von Hydroarenen und -hetarenen²⁾.

Zum Mechanismus liegen Untersuchungen von Müller³⁾ vor. Danach erfolgt im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt eine Hydridabspaltung. Die kinetischen Untersuchungen erlaubten aber kaum weitere Aussagen, da Nebenreaktionen stark störten. Bei der Dehydrierung durch Chinone hatten wir ebenfalls eine primäre Hydridabstraktion gefunden. Die anschließende Abspaltung des Protons erfolgte dann strikt *cis*-selektiv im Inneren eines festen Ionenpaares⁴⁾.

Wir haben die Dehydrierung von 1,2- und 1,4-Dihydronaphthalin (**1** bzw. **2**) durch **3** zu Naphthalin (**6**) näher untersucht, auch mit dem Ziel, durch Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen eine Änderung der Stereoselektivität zu erreichen.

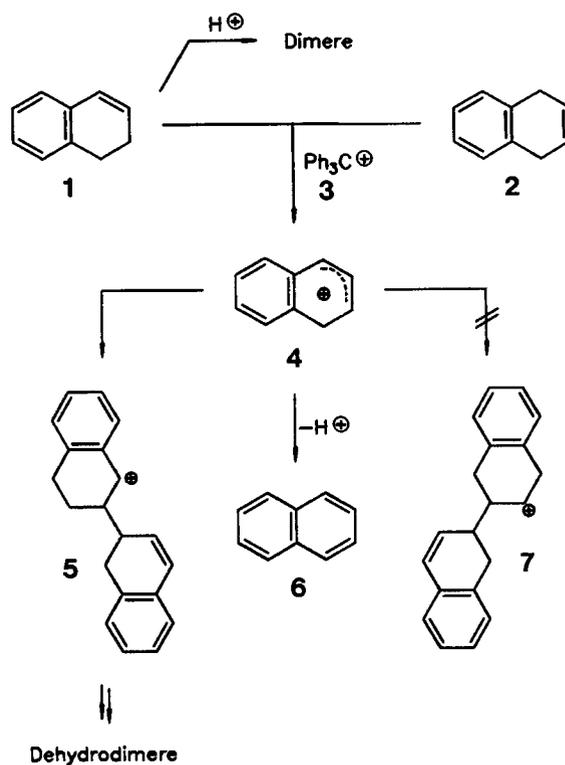
1. Produktanalyse

Die Dehydrierung von **2** mit Triphenylmethyl-tetrafluoroborat ($3 \cdot \text{BF}_4^-$) läuft in den hierfür üblichen Lösungsmitteln^{3,5)} Acetonitril und Dichlormethan bei 40 bzw. 35°C zügig ab; als einzige Reaktionsprodukte werden **6** und Triphenylmethan gefunden. Dagegen entstehen bei der analogen Umsetzung mit **1** höhermolekulare Nebenprodukte. Ihr Anteil steigt bei Erhöhung der Konzentration an **1** stark an.

Diese Substanzen konnten durch Vergleich ihrer Massenspektren mit denen bekannter Verbindungen als Dimere und Dehydrodimere des Edukts identifiziert werden (zur Struktur vgl. Lit.^{6a)} und Exp. Teil, Kapitel 3.2.1.3.a).

Erstere entstehen durch säurekatalysierte Dimerisierung von **1**^{6a,b)}. Dies zeigt auch ein Test: Aus **1** entstehen bei Zusatz von HBF_4 -Ether unter vergleichbaren Bedingungen

dieselben Dimere (aber keine Dehydrodimere). Bei der Bildung der Dehydrodimere wird dagegen aus **1** zunächst durch Hydridabstraktion das Phenylallyl-Kation **4** gebildet, das im zweiten Schritt in Konkurrenz zu seiner Aromatisierung die Doppelbindung eines zweiten Moleküls **1** angreift. Durch Deprotonierung entstehen dann Dehydrodimere.



Der Angriff von **4** auf **1** verläuft dabei mit einer Geschwindigkeit, die der Deprotonierung von **4** durch das Lö-

sungsmittel ähnelt. Daher ist es verständlich, daß diese Nebenprodukte im basischeren Acetonitril in geringerer Ausbeute entstehen als in Dichlormethan.

Obwohl auch bei Einsatz von **2** im ersten Schritt das Kation **4** entsteht, bleibt diese Nebenreaktion hier aus: Beim Angriff von **4** auf die isolierte Doppelbindung eines zweiten Moleküls **2** würden Carbenium-Ionen wie **7** entstehen, die im Gegensatz zu **5** nicht mesomeriestabilisiert sind.

Wir wollten beide Nebenreaktionen durch Basenzusatz vermeiden.

Diese Methode ist in der Literatur z. B. für Reaktionen beschrieben, bei denen Protonen abgefangen werden müssen, da sie dort schon in geringer Menge Nebenreaktionen katalysieren⁵⁾.

Die Dehydrierung von **1** wird dagegen durch Zusatz von Basen stark verlangsamt. Dies gilt besonders für Pyridin, aber auch für 2,6-Dimethylpyridin, die bei reaktiveren Edukten (Tritylierung von Alkoholen⁷⁾, Dehydrierung von Silylenolethern⁵⁾) noch gut einsetzbar sind.

Bei **1** verringern sie jedoch die Geschwindigkeit so weit, daß die Reaktion für präparative Zwecke kaum noch brauchbar ist. Dasselbe gilt auch für 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-en (DBU). Erst das sterisch sehr stark gehinderte 2,6-Di-tert-butylpyridin (DTBP) verlangsamt die Reaktion nur in einem noch akzeptablen Umfang. In keinem Fall treten Nebenprodukte auf: Einerseits werden Protonen abgefangen, die die Dimerisierung von **1** katalysieren, andererseits wird die Deprotonierung von **4** durch die Basen deutlich beschleunigt, so daß nur noch Aromatisierung eintritt.

Der Grund für die Hemmung der Reaktion ist die hohe Tendenz von **3**, sich in einer reversiblen Reaktion mit Basen zu unreaktiven Addukten zusammenzulagern. Das Pyridinium-Salz ist bereits in kristalliner Form isoliert und zu Tritylierungen eingesetzt worden⁷⁾. Wir haben diese Assoziation näher untersucht, da ein schnelles Vorgleichgewicht bei kinetischen Untersuchungen berücksichtigt werden muß.

2. Adduktbildung zwischen **3** und Stickstoffbasen

Für alle mechanistischen Untersuchungen wurde hochreines $3 \cdot \text{BF}_4^-$ verwendet, das nach der Vorschrift von Olah^{8a)} zur Verfügung steht. Eine ältere Vorschrift^{8b)} ergibt ein deutlich verunreinigtes Salz und damit stark schwankende kinetische Ergebnisse (vgl. auch Lit.³⁾). Zudem wurde durch strikten Ausschluß selbst von Wasserpuren erreicht, daß die Konzentration an **3** auch in den sehr verdünnten Lösungen, wie sie für UV-spektroskopische Untersuchungen benötigt werden, konstant bleibt.

Die UV-Bande der Addukte ist nicht langwellig verschoben, wie es von CT-Komplexen zu erwarten wäre. Sie liegt vielmehr bei etwa derselben Wellenlänge wie die der Basen, ist aber strukturlos und intensiver, wie es von einfachen *N*-Alkylpyridinium-Salzen bekannt ist⁹⁾.

Zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten und zugleich der molaren Extinktionskoeffizienten der Addukte haben wir die Änderung der Addukt-Bande bei Variation eines Basenüberschusses verfolgt. Die molare Absorption der Komponenten bei dieser Wellenlänge wurde ebenfalls

bestimmt und rechnerisch berücksichtigt. Die nach einem graphischen Verfahren¹⁰⁾ ermittelten Werte sind in Tab. 1 aufgeführt.

Tab. 1. Gleichgewichtskonstante (K_C [10^4 M^{-1}], Fehler: $\pm 6\%$) und molarer Extinktionskoeffizient (ϵ_C [$10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$], Fehler: $\pm 1\%$) der Komplexe aus **3** und einer Base (in Acetonitril bei 40°C)

Base	K_C	ϵ_C
Pyridin	46.4	7.33
2,6-Dimethylpyridin	9.4	8.44
DTBP	3.1 ^{a)}	9.14

a) Der Wert stimmt innerhalb der Fehlergrenze mit dem auf anderem Weg ermittelten überein, siehe Text.

Zur Absicherung wurde die Gleichgewichtskonstante der Assoziation mit DTBP aus der Abnahme an freiem **3** bei Basenzusatz ermittelt: $K_C = 3.0 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$.

Die Ergebnisse zeigen:

- Die Extinktion der Addukte nimmt mit steigendem Alkylierungsgrad zu.
- Eine Adduktbildung tritt nicht nur wie bekannt⁷⁾ beim Pyridin, sondern – im Gegensatz zu Literaturangaben⁵⁾ – auch bei sterischer Hinderung durch zwei Alkylgruppen in *o,o'*-Stellung ein.
- Dabei steigt die Stabilität der Addukte nicht in Abhängigkeit von der Basizität der Pyridin-Derivate an, die infolge spezieller Hydratationseffekte dem Gang $\text{DTBP} < \text{Pyridin} < \text{2,6-Dimethylpyridin}$ folgt¹¹⁾. Sie wird vielmehr direkt von der sterischen Behinderung durch die Alkylgruppen bestimmt.

Um die Art der Bindung zwischen **3** und den Basen zu untersuchen, wurden deren ^{13}C -NMR-Spektren gemessen. Diese konnten von äquimolaren Base-**3**-Mischungen aufgenommen werden, da die Konzentration der freien Komponenten höchstens 1% beträgt. C-1 des Tritylrestes zeigt eine von der Art der Base fast unabhängige chemische Verschiebung ($\delta = 82$), die für einen hohen kovalenten Bindungsanteil spricht⁹⁾.

Die experimentell ermittelten Unterschiede der Gleichgewichtskonstanten bedeuten einen Anstieg der Bildungsenthalpien um nur 3 bis 4 kJ mol^{-1} und sind daher mit unseren Kraftfeld- und MNDO-Rechnungen¹²⁾ nicht nachzuvollziehen. Betrachtet man jedoch die berechneten Molekülparameter, so stehen diese gut mit den spektroskopischen Daten in Einklang:

- das C-1 des Tritylrestes hat in den Addukten stets eine nahezu pyramidale Anordnung;
- die Länge der N-(C-1)-Bindung ist gegenüber der ohnehin großen bei *N*-Methylpyridinium-Salzen (1.50 \AA)⁹⁾ noch weiter gelockert (auf 1.57 \AA). Sie zeigt keinen deutlichen Gang mit zunehmendem Alkylierungsgrad, da dabei der Anstieg der sterischen Behinderung durch Drehung der Phenylreste weitgehend kompensiert wird.
- die Partialladungen für N und C-1 ändern sich kaum mit der Substitution, mit etwa $+0.3$ für C-1 liegen sie jedoch um 0.2 höher als bei *N*-Methylpyridinium-Salzen.

3. Reaktionsordnung und Aktivierungsparameter der Dehydrierung

Um die bei einer früheren Untersuchung³⁾ hinderlichen Nebeneffekte zu vermeiden, haben wir die Reaktion bei höheren Konzentrationen durchgeführt und den Umsatz gaschromatographisch bestimmt.

Bei **2** treten auch ohne Basenzusatz keine Schwierigkeiten auf; die Reaktion verläuft strikt als Reaktion zweiter Ordnung. Bei **1** ist die Reaktion nur anfangs zweiter Ordnung. Nach einiger Zeit weicht sie zunehmend davon ab, da das Ausmaß der Nebenreaktionen steigt. Setzt man hingegen DTBP zu, so verläuft die Aromatisierung zwar viel langsamer, wir fanden dann aber auch bei **1** eine Reaktion zweiter Ordnung. Unter Einrechnung der Gleichgewichtskonstanten der Adduktbildung (vgl. Kapitel 2.) erhielten wir eine Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung, die innerhalb der Fehlergrenze mit dem ohne Basenzusatz bestimmten Wert übereinstimmt.

Die Verringerung der Geschwindigkeit durch den Zusatz der anderen Pyridinbasen haben wir halbquantitativ bestimmt, indem wir die Reaktionen unter sonst gleichen Bedingungen durchführten, nach gleicher Zeit abstoppten und den Umsatz bestimmten. Die Werte entsprechen gut denen, die man rechnerisch aus dem k_2 -Wert und den Dissoziationskonstanten errechnet.

Für **1** wie **2** haben wir die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur untersucht und daraus die Aktivierungsparameter berechnet. Bei **1** mußte dies ohne Basenzusatz geschehen, da auch die Gleichgewichtskonstante temperaturabhängig ist.

Der Unterschied der ΔH^\ddagger -Werte (**1**: 70, **2**: 59 ± 5 kJ mol⁻¹) entspricht recht genau der höheren Stabilität von **1** gegenüber **2** ($\Delta\Delta H^0 = 13$ kJ mol⁻¹)¹³⁾. Dies ist nach dem Hammond-Prinzip¹⁴⁾ zu fordern, wenn in beiden Fällen in einem endothermen Schritt dasselbe Intermediat **4** entsteht.

4. Stereochemie, Stufenzahl und Regioselektivität

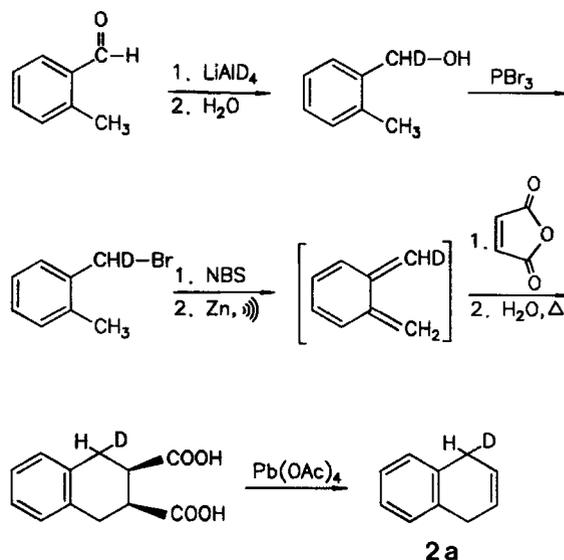
Wir setzten bei diesen Untersuchungen jeweils mehrere Isotopomere von **1** und **2** ein, deren Darstellung und Analytik meist schon beschrieben ist^{1,4)}.



- | | |
|--|--|
| 1a : R ¹ , R ² = D; R ³ , R ⁴ = H | 2a : R ¹ = D; R ² , R ³ , R ⁴ = H |
| 1b : R ¹ , R ² = H; R ³ , R ⁴ = D | 2b : R ¹ , R ² = D; R ³ , R ⁴ = H |
| 1c : R ¹ , R ² , R ³ , R ⁴ = D | 2c : R ¹ , R ² , R ³ , R ⁴ = D |
| 1d : R ¹ , R ³ = D; R ² , R ⁴ = H | 2d : R ¹ , R ³ = D; R ² , R ⁴ = H |
| 1e : R ¹ , R ⁴ = D; R ² , R ³ = H | 2e : R ¹ , R ² = H/D; R ³ , R ⁴ = H/D |

Zur Berechnung der Isotopeneffekte (IE) bei **2** benötigten wir noch sein [1-D₁]-Isotopomer **2a**, das wir in Analogie zur Synthese von **2b** darstellen^{1b)}.

Bei den anschließenden Versuchen zur Aromatisierung von Isotopomeren mit Hilfe von **3** fanden wir nie Anzeichen für einen H/D-Austausch oder -Verlust. So ließ sich ein intramolekulares Äquilibrieren im restlichen Edukt beim stereospezifisch indizierten **1d** ausschließen: Im Deuterium-entkoppelten ¹H-NMR-Spektrum des zurückgewonnenen **1d** trat das für die *trans*-Form typische Dublett des 1-H¹⁵⁾ nicht auf. Weiterhin ist ein intermolekulares Äquilibrieren nicht mit den Ergebnissen der Konkurrenzversuche (s. u.) zu vereinbaren, da in **6** stets nur die erwarteten Isotopomere nachzuweisen waren.

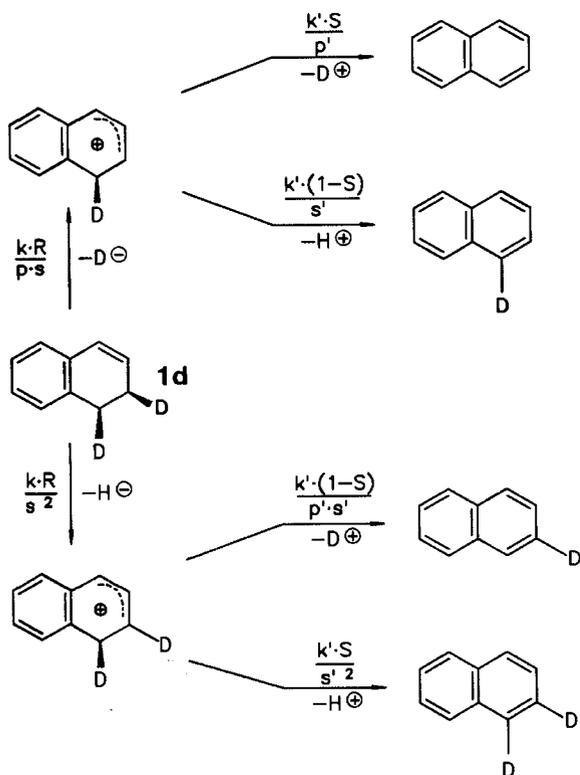


Wir haben sodann überprüft, ob die Wasserstoff-Abstraktion wie diskutiert³⁾ stereoselektiv, insbesondere als *trans*-Eliminierung abläuft. Zuerst haben wir die Stereochemie direkt durch Einsatz stereospezifisch deuterierter Isotopomere ermittelt. Wir fanden dabei eine sterisch unselektive Reaktion: Bei Einsatz von **1d** wie von seinem *trans*-Isomer **1e** liegt in **6** etwa dasselbe D_n-Gemisch vor. Und bei **2d** entsteht ein Isotopomeren-Gemisch, wie es auch beim sterisch unselektiv deuterierten **2e** anfällt.

Genauere Angaben sind allerdings auf diese Art nicht möglich, da bei einer zweistufigen, nicht vollständig stereoselektiven Abspaltung der D_n-Gehalt im Produkt nicht nur vom Ausmaß der Selektivität, sondern auch von den Isotopeneffekten beider Schritte abhängt. Die Abhängigkeit des D_n-Gehaltes von der Stereoselektivität sowie den IE beider Stufen sei hier für die primäre Abstraktion des Hydrid-Ions am C-2 von **1d** gezeigt; ein analoges Schema muß für die Abspaltung an C-1 erstellt werden.

Wir mußten daher stufenweise vorgehen und haben dazu zunächst Isotopomere untersucht, bei denen das Problem der Stereoselektivität nicht auftritt (**1a-c**, **2a-c**, **2e**). In zwei Fällen (**2a**, **2e**) mußte die Beeinflussung der Isotopenverteilung durch intramolekulare Konkurrenz rechnerisch berücksichtigt werden.

Diese Bestimmung geschah durch intermolekulare Konkurrenz mit **1** oder **2**. So konnten die Gesamt-IE und bei **1** die Regioselektivität bestimmt werden (Tab. 2).



Kürzel: k = Geschwindigkeitskonstante für die Abspaltung eines Wasserstoffatoms im nicht-indizierten Molekül bzw. Kation (entfällt bei der Berechnung des Isotopeneffektes); R = Regioselektivität (1, wenn nur an C-2); S = Stereoselektivität (1, wenn *cis*-selektiv); p = primärer IE, s = sekundärer IE (Apostroph: im zweiten Schritt)

Tab. 2. Gesamt-Isotopeneffekte bei der Dehydrierung von **1** und **2** durch **3** (Acetonitril, 40°C)

Isotopomer	Gesamt-IE	Isotopomer	Gesamt-IE
1a	1.07 ± 0.05	2a	1.26 ± 0.05
1b	3.9 ± 0.2	2b	1.7 ± 0.1
1c	4.0 ± 0.2	2c	4.4 ± 0.2
		2e	1.7 ± 0.1

Wie schon die gleich hohen IE für **1b** und **1c** zeigen, ist die synchrone Übertragung eines Hydrid-Ions auf **3** und eines Protons auf Lösungsmittel oder Base³⁾ mit diesen Ergebnissen nicht zu vereinbaren. Besser noch zeigte die genaue Auswertung nach einer schon beschriebenen Methode^{1b)}, daß man einen Synchron-Mechanismus eindeutig ausschließen kann.

Geht man dagegen davon aus, daß die Reaktion stufenweise abläuft, so findet man eine gute Übereinstimmung zwischen gefundenen und berechneten Gesamt-IE für die in Tab. 3 aufgeführten Einzel-IE der ersten Stufe sowie für eine bei **1** strikt regioselektive Abspaltung an C-2.

Anschließend haben wir die Aromatisierung von Isotopomeren untersucht, die CHD-Gruppen enthalten, so daß dort intramolekulare Konkurrenz zwischen H- und D-Abspaltung auftritt. Einige sind zudem stereospezifisch indiziert (**1d**, **1e** und **2d**). Wir haben dann alle Werte nach dem schon

Tab. 3. Einzel-Isotopeneffekte bei der zweistufigen Dehydrierung von **1** und **2** (in Acetonitril bei 40°C)

Edukt	IE im ersten Schritt		IE im zweiten Schritt	
	primär	sekundär	primär	sekundär ^{a)}
1	3.8 ± 0.1	1.0 ± 0.1	3.2 ± 0.1	(1.0 ± 0.1)
2	4.2 ± 0.1	1.1 ± 0.1	3.4 ± 0.1	(1.1 ± 0.1)

^{a)} Diese Werte ließen sich nicht ermitteln, da die Anzahl der Isotopomeren zu gering war. Sie wurden daher mit den sekundären Isotopeneffekten der ersten Stufe gleichgesetzt.

beschriebenen Näherungsverfahren¹⁶⁾ ausgewertet (Tab. 3). Sie lassen sich deuten, wenn bei der Deprotonierung im zweiten Schritt keinerlei Stereoselektivität auftritt und der primäre IE hier bei 3.2 bis 3.4 liegt.

Die gute Übereinstimmung der primären IE des zweiten Schrittes bei **1** und **2** zeigt erneut, daß in beiden Fällen intermediär dasselbe Kation **4** entsteht, aus dem dann ein Proton abgespalten wird.

Die Werte für die primären IE des ersten Schrittes liegen bei beiden Edukten deutlich unter dem Maximalwert, der für eine linear-symmetrische Geometrie berechnet wird (6.9 bei 20°C). Sie passen eher zu einem linear-unsymmetrischen oder gewinkelten Übergangszustand¹⁷⁾.

Um dies näher zu prüfen, haben wir die Temperaturabhängigkeit der IE bei **2** untersucht. Nach Kwart¹⁷⁾ sind die Differenz der Aktivierungsenergien eines Isotopomers und der nichtindizierten Verbindung ($\Delta E_a^{H,D}$) sowie das Verhältnis der Frequenzfaktoren (A_H/A_D) Indizes für die Form des Übergangszustandes. Diese Größen lassen sich aus der Temperaturabhängigkeit des primären Isotopeneffektes berechnen¹⁸⁾.

Wegen der hohen Fehleranfälligkeit der Methode (vgl. z. B. Lit.¹⁹⁾) wurde der Gesamt-IE von **2c** in einem möglichst großen Temperaturbereich (10°C bis 60°C), für fünf Temperaturen und in je drei unabhängigen Meßreihen ermittelt. Wir bestimmten dann daraus $\Delta E_a^{H,D}$ zu 4.3 ± 0.3 kJ mol⁻¹ und A_H/A_D zu 0.8 ± 0.1 (zur Deutung vgl. Kapitel 5).

5. Ablauf der Reaktion

Über den zweistufigen Ablauf der Aromatisierung der beiden Dihydronaphthaline durch **3** können wir jetzt folgende Aussagen machen:

a) Zur Hydridübertragung

– Der Übergangszustand ist hoch geordnet, wie die Aktivierungsentropien ($\Delta S^\ddagger = -58$ und -83 J mol⁻¹ K⁻¹ bei **1** bzw. **2**) zeigen. Bei der Dehydrierung mit Chinonen treten allerdings noch stärker negative Werte auf⁴⁾ (z. B. beim DDQ: $\Delta S^\ddagger = -125$ J mol⁻¹ K⁻¹). Sie entsprechen der stärkeren Wechselwirkung der beiden planaren Edukte, die dort zu CT-Komplexen führt, und dem starken Zusammenhalt in den primär gebildeten Ionenpaaren.

– Einen Tunnelbeitrag kann man allein anhand der niedrigen Werte für die primären IE (Tab. 3) nicht ausschließen^{20a)}. Er ist allerdings gering, wie eine Korrektur der Meßwerte nach der Methode von Bell^{20b)} zeigt. Man findet einen Tunnelanteil (Q_H/Q_D) von ca. 1.2 ± 0.1, so daß der semi-

klassische Wert für den primären IE von 4.5 (berechneter IE für 25°C) auf 3.8 ± 0.3 , der für $\Delta E_a^{H,D}$ von 4.3 auf $3.3 \pm 0.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ sinkt.

– Im Übergangszustand sind die drei entscheidenden Atome (C...H...C) linear angeordnet. Dies ergibt sich aus den Werten für $\Delta E_a^{H,D}$ und A_H/A_D , die nach Kwart¹⁷⁾ für eine linear-unsymmetrische Geometrie typisch sind.

– Für die Regioselektivität bei **1** (an C-2; Kapitel 3.) sind zwei Gründe zu diskutieren. Einerseits entsteht so nach dem Hammond-Prinzip das stabilere Kation^{1a)}. Andererseits ist bei einer Annäherung der Reaktanden an dieser Stelle ein bezüglich der C...H...C-Atome linearer Übergangszustand gut möglich, da eines der Wasserstoffatome an C-2 infolge seiner pseudo-axialen Stellung aus der Ebene des Moleküls herausragt, wie eine MNDO¹²⁾-Rechnung zeigt.

– Das planare **2** kann leicht in eine nur wenig energie-reichere Bootform als reaktive Konformation übergehen ($\Delta\Delta H^0 = \text{ca. } 5 \text{ kJ mol}^{-1}$), wie Berechnungen²¹⁾ gezeigt haben. Diese hat an C-1 und C-4 je ein pseudo-axiales und damit sterisch gut zugängliches Wasserstoff-Atom.

b) Zur Abspaltung des Protons

Nach der Hydrid-Abstraktion hat der Ion-Molekül-Komplex eine sehr kurze Lebensdauer. Da die Deprotonierung relativ langsam erfolgt, liegt **4** einige Zeit als separates Teilchen vor. Dies hat zwei Konsequenzen. Einerseits können bei **1** Dehydrodimere entstehen (in Abwesenheit einer Base; Kapitel 1.). Andererseits ist die Blockierung der einen Seite von **1** durch das Akzeptormolekül trotz dessen Größe bereits völlig aufgehoben, ehe das Proton durch Anion, Lösungsmittel oder Base abstrahiert wird. Dies kann somit auf beiden Seiten von **4** erfolgen; die Reaktion ist bei **1** wie **2** sterisch unselektiv.

Die im Gegensatz hierzu hohe *cis*-Selektivität bei der Aromatisierung durch Chinone ist auf den viel festeren Zusammenhalt in dem dort intermediär gebildeten Ionenpaar zurückzuführen⁴⁾.

Somit konnte auch durch Verwendung sperriger Reagentien eine *trans*-Eliminierung³⁾ nicht erzwungen werden.

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

Experimenteller Teil

1. Allgemeine Verfahren: Die allgemeinen Methoden sind bereits weitgehend beschrieben^{1b,4)}. – Analytische Gaschromatographie: Perkin-Elmer F22, 3-m-Säule, Innendurchmesser 2 mm, 5% OV 22 auf Chromosorb WAW-DMCS 100/120 mesh, 140–260°C. – ²H-entkoppelte ¹H-NMR-Spektren: Bruker AM 360. – Die Approximierung und Fehlerbetrachtung für die Isotopeneffekte (IE) ist schon beschrieben^{1b)}.

2. Synthese und D_n-Gehalt deuterierter Edukte

2.1. [1-D₁]-1,4-Dihydronaphthalin (**2a**)

2.1.1. 1-(Hydroxy[D₁]methyl)-2-methylbenzol: 2-Methylbenzaldehyd wird mit LiAlD₄ (>99% D, Fluka) reduziert²²⁾ und durch Umkristallisieren gereinigt; Ausb. 89%, Schmp. 34°C, Reinheit: >99% (GC). – D_n-Gehalt in der CHD-Gruppe: ≥95% D₁ (¹H-NMR).

Die folgenden Stufen werden analog zur Darstellung von **2b**^{1b)} durchgeführt.

2.1.2. 1-(Brom[D₁]methyl)-2-methylbenzol: Die Vorstufe wird mit Phosphortribromid in absol. Toluol 1 h bei 100°C umgesetzt; Ausb. 84%.

2.1.3. 1-(Brommethyl)-2-(brom[D₂]methyl)benzol: Unter Zusatz von Azobis(isobutyronitril) wird die Vorstufe mit *N*-Bromsuccinimid 1 h bei 70°C in absol. Tetrachlorkohlenstoff bromiert; Ausb. 76%.

2.1.4. [1-D₁]-1,2,3,4-Tetrahydro-2,3-naphthalindicarbonsäure-anhydrid: Die Vorstufe und Maleinsäureanhydrid werden unter Schutzgas in absol. Dioxan gelöst und bei 25°C mit aktiviertem Zink 48 h im Ultraschallbad umgesetzt; Ausb. 78%.

2.1.5. [1-D₁]-1,2,3,4-Tetrahydro-2,3-naphthalindicarbonsäure: Die Vorstufe hydrolysiert man 10 h in Wasser in der Siedehitze. Das Produkt fällt in der Kälte aus; Ausb. 98%.

2.1.6. [1-D₂]-1,4-Dihydronaphthalin: In absol., sauerstoffgesättigtem Pyridin entwickelt sich aus der Vorstufe mit Blei(IV)-acetat bei 60°C heftig CO₂. Nach ca. 3 min wird die Mischung auf kalte, halbkonz. Salpetersäure gegossen und das Rohprodukt extrahiert; Ausb. 61%, Reinheit: 78% **2**, 22% **6** (GC). – Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch nach dem Verfahren von Radtke^{1b)}, Reinheit: >99% (GC). – ¹H-NMR: δ = 3.35 (m; 3.0H; 1- und 4-H), 5.92 (m; 2.0H; 2- und 3-H), 7.05–7.20 (m; 4.0H; arom. H). – D_n-Gehalt: vgl. Kapitel 2.2.

2.2. Isotopomeregehalt der Edukte: Die übrigen Isotopomeren von 1,2- und 1,4-Dihydronaphthalin (**1** bzw. **2**) sowie die von Naphthalin (**6**) wurden nach bekannten Verfahren^{1b,4)} dargestellt und ihre D_n-Gehalte bestimmt (Tab. 4). Der Fehler liegt für Werte von 1–3% bei ±0.3% (absol.), für Werte von über 95% bei ±0.5% (absol.).

Tab. 4. D_n-Gehalte (%) der Edukte und Vergleichssubstanzen^{a)}

Isotopomer	Kürzel	D ₀	D ₁	D ₂	D ₃	D ₄
a) Isotopomere von 1						
[1,1-D ₂]	1a		2.5	97.5		
[2,2-D ₂]	1b		0.8	99.2		
[1,1,4,4-D ₄]	1c	1.6	0.3	0.6	3.5	94.0
[<i>cis</i> -1,2-D ₂]	1d	0.6	4.3	95.1		
[<i>trans</i> -1,2-D ₂]	1e		4.5	95.5		
b) Isotopomere von 2						
[1-D ₁]	2a	0.6	99.4			
[1,1-D ₂]	2b		0.3	99.7		
[1,1,4,4-D ₄]	2c				0.9	99.1
[<i>cis</i> -1,4-D ₂]	2d	1.5	2.1	95.8	0.8	
[<i>cis/trans</i> -1,4-D ₂]	2e		5.0	95.0		
c) Isotopomere von 6						
[1-D ₁]		3.3	96.7			
[2-D ₁]		2.8	97.2			
[1,2-D ₂]		1.9	0.8	97.3		
[1,4-D ₂]			0.4	99.6		

^{a)} Werte unter 0.3% sind nicht angegeben.

3. Reaktionsbedingungen und -produkte

3.1. Darstellung und Reinheit des Triphenylmethyl-tetrafluoroborates (**3** · BF₄⁻): Das nach Olah et al.^{8a)} aus der Benzol-Lösung des gereinigten Chlorids durch Fällen mit 54proz. HBF₄ in Diethylether unter Stickstoff dargestellte und mit Petrolether gewaschene Salz ist bei 0°C im Dunkeln haltbar. Seine Reinheit (≥95%) wurde wie folgt nachgewiesen:

a) Wenig **3** · BF₄⁻ wurde durch Zugabe von Wasser hydrolysiert, DC (Laufmittel: Toluol/*n*-Pentan, 1:1) und GC zeigten Triphenylmethanol als einziges Produkt.

b) Die Suspension von 1.00 g (3.00 mmol) $3 \cdot \text{BF}_4^-$ in 25 ml absol. Toluol/*n*-Pentan (1:1) wird nach Zusatz von Diphenyl als innerem Standard unter Argon 15 min auf 50°C erwärmt. Die filtrierte Lösung enthält ca. 5% Triphenylmethanol (GC).

3.2. Produktanalyse

3.2.1. Reaktionen in Abwesenheit einer Base

3.2.1.1. *Allgemeine Vorschrift:* Die Lösung von 21.5 mg (0.165 mmol) von **1** oder **2** und 52.7 mg (0.160 mmol) $3 \cdot \text{BF}_4^-$ in 2 ml Acetonitril oder Dichlormethan (mit einem Zusatz von Biphenyl als innerem Standard) erwärmt man ca. 1 h auf die Reaktionstemperatur (Dichlormethan: 35°C, Acetonitril: 40°C). Man stoppt durch Zugabe von 1 ml Wasser und gibt bei den Versuchen in Acetonitril 1 ml Diethylether hinzu. Die organische Phase wird abgetrennt, über Na_2SO_4 getrocknet und analysiert (GC).

3.2.1.2. *Dehydrierung von 2:* In den zu verschiedenen Reaktionszeiten gezogenen Proben war die Summe von **2** und **6** stets konstant; Nebenprodukte ließen sich nicht nachweisen (GC). Nach Beendigung der Reaktion war **6** zu $\geq 96\%$ entstanden.

3.2.1.3. *Dehydrierung von 1.* — A) *Bildung und Struktur der Dimeren und Dehydrodimeren:* Nach Ende der Umsetzung war **6** beim Versuch in Dichlormethan zu 51%, in Acetonitril zu 85% entstanden. Vier höher siedende Nebenprodukte wurden mittels GC/MS untersucht. Zwei Substanzen konnten durch Vergleich ihrer Spektren mit denen der authentischen Proben^{6a)} identifiziert werden:

a) (\pm) -1,2,3,3',4,4'-Hexahydro-1,2'-binaphthyl, Ausb. 27% (in CH_2Cl_2) bzw. 7% (in CH_3CN).

b) Gemisch von (\pm) -*cis,syn*- und (\pm) -*cis,anti*-4,5,6,6a,6b,7,8,12b-Octahydrobenzo[*j*]fluoranthen, Ausb. 11% (in CH_2Cl_2), 3% (in CH_3CN). — Die beiden anderen Nebenprodukte sind nach Massenspektren Dehydrodimere, die auch bei der Umsetzung von **1** mit ZrO_2 entstehen^{6c)}: *m/z* (%) = 258 (98, M^+), 229 (37), 215 (14), 131 (14), 130 (100), 129 (26), 128 (15), 115 (16), 114 (23), 91 (6). — *m/z* (%) = 258 (100, M^+), 165 (8), 154 (26), 153 (45), 141 (14), 131 (9), 130 (75), 129 (21), 128 (38), 104 (89).

B) *Produktbildung in Abhängigkeit von den Bedingungen:* Der Anteil an Produkten und Nebenprodukten wurde in Abhängigkeit von Eduktkonzentration und Temperatur im Umsatzbereich von 5–90% (unter Zusatz von Biphenyl als innerem Standard) ermittelt. In Tab. 5 sind die Werte für 30proz. und 90proz. Umsatz angegeben.

Tab. 5. Produktbildung aus **1** und $3 \cdot \text{BF}_4^-$

Konz. an 1	<i>T</i> [°C]	Ausbeute (%) an				
		1	6	Dimeren ^{a)}	DHD ^{b)}	TPM ^{c)}
a) 30proz. Umsatz						
0.08 M	40	69.8	23.6	3.9	2.7	24.7
0.04 M	40	67.9	29.6	1.1	1.3	30.4
0.02 M	10	70.0	28.3	0.1	1.6	29.0
0.02 M	60	68.7	29.6	1.2	0.5	29.4
b) 90proz. Umsatz						
0.08 M	40	10.3	73.8	10.7	5.2	76.8
0.04 M	40	6.5	88.2	2.8	2.5	89.0
0.02 M	10	10.6	86.0	0.3	3.1	88.2
0.02 M	60	11.9	83.6	3.4	1.0	84.1

a) Summe der drei Dimeren. — b) Summe der beiden Dehydrodimeren. — c) Triphenylmethan.

3.2.2. *Umsatz in Gegenwart von Basen:* a) Bei der Dehydrogenierung von **2** wird bei allen Versuchen auf einen Zusatz von Base verzichtet, da keine Nebenprodukte auftreten.

b) Die Reaktionen von **1** mit **3** werden unter Zusatz der 1.1molaren Menge einer Base durchgeführt. Zusätzlich zur Aufarbeitung nach Kapitel 3.2.1. wird die organische Phase mit 1 ml 2 N HCl zur Entfernung der Base ausgeschüttelt.

c) Zur qualitativen Bestimmung der Hemmung durch die Pyridin-Basen wurden die Umsetzungen von **1** nach 84 h gestoppt. Angegeben sind die Base, der durch GC bestimmte Umsatz (%) und der Wert für den Umsatz, der sich aus den Gleichgewichtskonstanten (Kapitel 4.2.3.) und der Geschwindigkeitskonstanten (Kapitel 5.3.1.) hierfür rechnerisch ergibt (%): Pyridin, 3.7, 6.8; 2,6-Dimethylpyridin, 36.8, 39.9; 2,6-Di-*tert*-butylpyridin (DTBP), 54.6, 52.4.

3.3. *Säurekatalyse bei der Bildung der Nebenprodukte aus 1:* Etwa 0.08 M Lösungen von **1** oder **2** werden in absol. Dichlormethan bzw. Acetonitril unter Zusatz äquimolarer oder katalytischer Mengen HBF_4 -Ether 12 h auf 35°C bzw. 40°C erwärmt. Nach Aufarbeitung analog Kapitel 3.2.1. werden die Produkte analysiert (GC) (vgl. Tab. 6).

Tab. 6. Säurekatalysierte Bildung von Dimeren aus **1**

Edukt	<i>T</i> [°C]	Solvens	HBF_4 ^{a)}	Ausbeute (%) ^{b)}	
				1 bzw. 2	Dimer 1 ^{c)} Dimer 2 ^{d)}
1	35	CH_2Cl_2	1	—	72 28
1	40	CH_3CN	1	—	68 32
1	40	CH_3CN	0.1	23	51 26
2	40	CH_3CN	0.1	100	— —

a) Verhältnis $\text{HBF}_4/1$ (bzw. **2**). — b) Die beiden Dehydrodimeren (Kap. 3.2.1.3.a) waren nicht nachzuweisen. — c) (\pm) -1,2,3,3',4,4'-Hexahydro-1,2'-binaphthyl. — d) Gemisch von (\pm) -*cis,syn*- und (\pm) -*cis,anti*-4,5,6,6a,6b,7,8,12b-Octahydrobenzo[*j*]fluoranthen.

4. Zur Bildung der Addukte aus Pyridinderivaten und $3 \cdot \text{BF}_4^-$

4.1. *¹³C-NMR-Spektren:* Es wurden ¹H-breitband-entkoppelte ¹³C-NMR-Spektren äquimolarer $3 \cdot \text{BF}_4^-$ -Base-Mischungen in CD_3CN aufgenommen. Angegeben ist die chemische Verschiebung für das C-1 des Tritylrestes: Addukt mit Pyridin: $\delta = 82.41$; mit 2,6-Dimethylpyridin: $\delta = 82.39$; mit DTBP: $\delta = 82.33$.

4.2. UV-Spektrometrische Untersuchungen

4.2.1. *Methodik:* Bei diesen Untersuchungen ist ein strikter Ausschluß von Wasserspuren erforderlich. Sie werden unter Argon in wasserfreiem Acetonitril bei 40°C durchgeführt. Die Lösungen sind ca. 10^{-4} M an den Komponenten.

4.2.2. *UV-Spektren der Addukte von $3 \cdot \text{BF}_4^-$:* Addukt von $3 \cdot \text{BF}_4^-$ mit Pyridin: $\lambda_{\text{max}} = 256$ nm; mit 2,6-Dimethylpyridin: $\lambda_{\text{max}} = 266$ nm, mit DTBP: $\lambda_{\text{max}} = 270$ nm. Bei diesen Wellenlängen haben die Komponenten folgende molare Extinktionskoeffizienten ϵ [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]: $3 \cdot \text{BF}_4^-$: $\epsilon_{256} = 1246$, $\epsilon_{266} = 1083$, $\epsilon_{270} = 694$; Pyridin: $\epsilon_{256} = 2841$; 2,6-Dimethylpyridin: $\epsilon_{266} = 4172$; DTBP: $\epsilon_{270} = 3682$.

4.2.3. *Bildungskonstanten und molare Extinktionskoeffizienten der Addukte:* a) Für die Adduktbildung von $3 \cdot \text{BF}_4^-$ mit den drei Aminen in ca. 10^{-4} M Lösungen werden drei Serien mit je 9 Meßwerten gemessen. In ihnen variiert das Verhältnis von Base zu $3 \cdot \text{BF}_4^-$: bei Pyridin zwischen 3:1 und 50:1, bei 2,6-Dimethylpyridin zwischen 2:1 und 40:1, bei DTBP zwischen 3:1 und 30:1. Die Extinktion beim Absorptionsmaximum der Bande des Addukts wird nach einer graphischen Methode¹⁰⁾ unter Berücksichtigung der Extinktion der Komponenten bei dieser Wellenlänge (vgl. Kapitel 4.2.2.) ausgewertet. Angegeben sind die Base, die molaren Extinktionskoeffizienten der Addukte ϵ_c ($[10^3 \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}]$, Fehler $\pm 1\%$), und die Gleichgewichtskonstanten K_c ($[10^4 \text{M}^{-1}]$, Fehler $\pm 6\%$). —

Addukt mit Pyridin: 7.33, 46.4; mit 2,6-Dimethylpyridin: 8.44, 9.4; mit DTBP: 9.14, 3.1.

b) Die Abnahme der Tritylbande ($\epsilon_{405} = 2980 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) durch Zusatz von DTBP wird UV-spektroskopisch für unterschiedliche Molverhältnisse ermittelt und hieraus die Gleichgewichtskonstante berechnet. Die Lösungen sind ca. $2.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, das Verhältnis $3 \cdot \text{BF}_4^-/\text{Base}$ liegt zwischen 12:1 und 1:1. Mittelwert von drei Serien mit je 5–9 Messungen: $K_C = (3.00 \pm 0.03) \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$.

5. Kinetische Untersuchungen

5.1. *Allgemeine Vorschrift:* Alle Untersuchungen werden in absol. Acetonitril bei 10–60 °C durchgeführt. Die Ausgangskonzentrationen an **1** bzw. **2** liegen je nach der Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Basenzusatz und Temperatur zwischen 0.08 M und 0.01 M. In den einzelnen Meßreihen werden wechselnde Überschüsse an $3 \cdot \text{BF}_4^-$ (1.1–1.5fache molare Menge) eingesetzt. Aus den thermostatisierten Reaktionslösungen entnimmt man Proben, stoppt die Reaktion durch Einspritzen in ca. 1 ml Wasser und ermittelt den Umsatz an **1** oder **2** mittels GC.

5.2. Dehydrierung von **1**

5.2.1. *Reaktionsordnung und Geschwindigkeitskonstanten:* Bei Ausgangskonzentrationen von ca. 0.02 M an **1** und 0.022–0.03 M an $3 \cdot \text{BF}_4^-$ wird der Umsatz im Bereich von 5–30% bei jeder Temperatur mit je 3 Meßreihen zu je 6 Meßpunkten verfolgt. Ausgewertet wird nach dem integrierten Zeitgesetz zweiter Ordnung (Korrelationskoeffizienten > 0.999). Angegeben sind die Temperatur [°C] und die Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung (k_2 [$\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$], Fehler $\pm 6\%$): 10, $6.24 \cdot 10^{-4}$; 25, $2.67 \cdot 10^{-3}$; 40, $1.16 \cdot 10^{-2}$; 50, $2.71 \cdot 10^{-2}$; 60, $6.45 \cdot 10^{-2}$.

5.2.2. *Einfluß der Base auf die Reaktionsgeschwindigkeit:* Die Ausgangskonzentrationen an **1** ist ca. 0.08 M, an $3 \cdot \text{BF}_4^-$ ca. 0.09–0.12 M; DTBP wird in ca. 1.1–1.05fachem Überschuß (relativ zu $3 \cdot \text{BF}_4^-$) zugegeben. Der Umsatz wird bei 40 °C über je 9 Meßpunkte von 10–90% verfolgt und wie bei 5.1.2., aber unter Berücksichtigung der Gleichgewichtskonstanten des $3 \cdot \text{BF}_4^-$ -Base-Vergleichgewichtes ausgewertet (Korrelationskoeffizienten > 0.999). Mittelwert der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung aus drei Meßreihen: $k_2(40^\circ\text{C}) = (1.25 \pm 0.08) \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

5.2.3. *Aktivierungsparameter:* Die k_2 -Werte aus 5.2.1. zeigen einen strikt linearen Zusammenhang von $\ln k$ mit T^{-1} (23) (Korrelationskoeffizient = 0.9996). Hieraus ergeben sich: $\Delta H^\ddagger = 70 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta S^\ddagger = -58 \pm 10 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

5.3. Zur Dehydrierung von **2**

5.3.1. *Reaktionsordnung und Geschwindigkeitskonstanten:* Bei Ausgangskonzentrationen von ca. 0.02 M an **2** und 0.022–0.03 M an $3 \cdot \text{BF}_4^-$ wird der Umsatz über je 9 Meßpunkte von 10–90% verfolgt und wie bei 5.1.2. ausgewertet (Korrelationskoeffizienten > 0.999). Angegeben sind die Temperatur [°C] und die Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstanten (k_2 [$\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$], Fehler $\pm 4\%$) aus je drei Meßreihen: 10, $4.19 \cdot 10^{-3}$; 25, $1.65 \cdot 10^{-2}$; 40, $5.90 \cdot 10^{-2}$; 50, $1.11 \cdot 10^{-2}$; 60, $2.01 \cdot 10^{-1}$.

5.3.2. *Aktivierungsparameter:* Berechnung wie bei 5.2.3. Ergebnis: $\Delta H^\ddagger = 59 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -83 \pm 10 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

6. Untersuchungen an deuterierten Edukten

6.1. H/D-Äquilibrieren

6.1.1. *Erhaltung der Stereochemie in **1** (als Edukt):* Eine Lösung in [D_3]Acetonitril, die 23 mM an *cis*-1,2-Verbindung, 5 mM an DTBP und 13 mM an $3 \cdot \text{BF}_4^-$ ist, wird 18 h auf 40 °C erwärmt (Umsatz 47%, GC), dann mit 1 ml D_2O versetzt. Man schüttelt mit CDCl_3 aus und entfernt die Base mit 1.3 N DCl. Im deuterium-entkoppelten

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheint nur das für die *cis*-Form typische 1-H-Dublett, das entsprechende Signal der *trans*-Form¹⁵⁾ fehlt.

6.1.2. *Intermolekularer H/D-Austausch:* Bei den Konkurrenzversuchen zwischen nichtindiziertem und indiziertem **1** oder **2** (vgl. Kapitel 6.3.) ergaben sich für das resultierende **6** Fehlindizierungen von maximal 1.5%.

6.2. *Stereochemie der H-Abstraktion:* Die Lösungen in Acetonitril, die ca. 0.04 M an **1**, 0.12 M an $3 \cdot \text{BF}_4^-$ und gegebenenfalls 0.04 M oder 0.08 M an DTBP sind, erwärmt man 24 h auf 40 °C (vollständiger Umsatz). Der D_n -Gehalt in **6** wird mit der GC/MS-Methode bestimmt. Angegeben sind die Mittelwerte von je 3 Versuchen (Tab. 7).

Tab. 7. D_n -Gehalt in **6** bei der Dehydrierung von **1** und **2** mit $3 \cdot \text{BF}_4^-$

Edukt	Basenzusatz ^{a)}	D_n -Gehalt in 6		
		D_0	D_1	D_2
1d	1	6.0	35.6	58.4
1e	—	6.9	33.5	59.6
1e	1	6.2	32.6	61.2
1e	2	6.6	34.4	59.0
2a	—	25.8	74.2	—
2d	—	4.3	32.7	63.0
2e^{b)}	—	5.3	34.1	60.6

^{a)} Verhältnis DTBP/1. — ^{b)} Der *cis*-Anteil beträgt 45.6%^{1b)}.

6.3. *Isotopeneffekte:* Die Reaktionslösungen in Acetonitril sind ca. 0.005 M an $3 \cdot \text{BF}_4^-$, 0.025 M an **1** bzw. **2** und gegebenenfalls 0.005 M an DTBP. Das Verhältnis von indiziertem zu nichtindiziertem **1** bzw. **2** variiert zwischen 0.5 und 2.0. Die Proben werden auf 40 °C erwärmt, wie beschrieben aufgearbeitet und analysiert. Aus dem durch GC/MS gemessenen D_n/D_0 -Verhältnis in **6** ergibt sich mit Hilfe der Bigeleisen-Gleichung^{20c)} unter Berücksichtigung des Umsatzes (6–24%, GC) der Gesamt-IE. Angegeben sind die Mittelwerte der Gesamt-IE aus jeweils 3 Proben: **1a**, 1.07; **1b**, 3.9; **1c**, 4.0; **2a**, 1.26; **2b**, 1.65; **2c**, 4.4; **2e**, 1.72. — Bei **2a** und **2e** wurde der D_0 -Anteil aus der intramolekularen Konkurrenz in den CHD-Gruppen rechnerisch berücksichtigt.

6.4. *Temperaturabhängigkeit des primären Isotopeneffektes bei **2**:* Wie in Kapitel 6.3. beschrieben werden die Gesamt-IE von **2c** durch intermolekulare Konkurrenz für 5 verschiedene Temperaturen (10–60 °C) ermittelt und durch Optimierungsrechnung^{1b)} daraus der primäre IE des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes berechnet. Angegeben sind die Temperatur [°C] und der Mittelwert des primären IE aus je drei unabhängigen Meßreihen: 10, 4.9; 25, 4.4; 40, 4.2; 50, 3.9; 60, 3.7.

Auftragen von $\ln \text{IE}$ gegen T^{-1} ergibt eine Gerade (Korrelationskoeffizient = 0.9925). Daraus werden berechnet¹⁸⁾: das Verhältnis der Frequenzfaktoren ($A_{\text{H}}/A_{\text{D}}$) zu 0.8 ± 0.1 und die Differenz der Aktivierungsenergien ($\Delta E_{\text{H,D}}^\ddagger$) zu $4.3 \pm 0.3 \text{ kJ mol}^{-1}$.

CAS-Registry-Nummern

1: 447-53-0 / **2**: 612-17-9 / **2a**: 127882-49-9 / $3 \cdot \text{BF}_4^-$: 341-02-6 / $3 \cdot \text{BF}_4^-$ (Addukt mit Pyridin): 127882-50-2 / $3 \cdot \text{BF}_4^-$ (Addukt mit 2,6-Dimethylpyridin): 127882-51-3 / **D**: 7782-39-0 / 2-Methylbenzaldehyd: 529-20-4 / 1-(Hydroxy[D_1]methyl)-2-methylbenzol: 127882-45-5 / 1-(Brom[D_1]methyl)-2-methylbenzol: 127882-46-6 / 1-(Brommethyl)-2-(brom[D_2]methyl)benzol: 104997-06-2 / [1- D_1]-1,2,3,4-Tetrahydro-2,3-naphthalindicarbonsäureanhydrid: 127882-47-7 / [1- D_1]-1,2,3,4-Tetrahydro-2,3-naphthalindicarbonsäure: 127882-48-8 / [1- D_1]-1,4-Dihydronaphthalin: 127882-49-9 /

(±)-1,2,3,3',4,4'-Hexahydro-1,2'-binaphthyl: 74929-95-6 / (±)-*cis,syn*-4,5,6,6a,6b,7,8,12b-Octahydrobenzo[*jj*]fluoranthen: 74983-82-7 / (±)-*cis,anti*-4,5,6,6a,6b,7,8,12b-Octahydrobenzo[*jj*]fluoranthen: 74983-81-6

- ¹⁾ ^{1a)} 15. Mitteilung: R. Radtke, H. Hintze, K. Rösler, A. Heesing, *Chem. Ber.* **123** (1990) 627. — ^{1b)} R. Radtke, A. Heesing, *Chem. Ber.* **123** (1990) 621, und dort zitierte Literatur.
- ²⁾ P. P. Fu, R. G. Harvey, *Chem. Rev.* **78** (1978) 317. — W. Bonthrone, D. H. Reid, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2773.
- ³⁾ P. Müller, *Helv. Chim. Acta* **56** (1973) 1243.
- ⁴⁾ R. Paukstat, M. Brock, A. Heesing, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2579.
- ⁵⁾ M. T. Reetz, W. Stephan, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 533.
- ⁶⁾ ^{6a)} T. K. Dobbs, D. V. Hertzler, G. W. Keen, E. J. Eisenbraun, R. Fink, M. B. Hossain, D. van der Helm, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 4769. — ^{6b)} R. R. Beishline, B. Gould, E. B. Walker, D. K. Stuart, J. Schultzki, J. K. Shigley, K. Calvert, D. K. Dalling, L. L. Anderson, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 1668. — ^{6c)} H.-J. Laue, *Diplomarbeit*, Universität Münster 1982.
- ⁷⁾ S. K. Bhatia, J. Hajdu, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 5034.
- ⁸⁾ ^{8a)} G. A. Olah, J. J. Svoboda, J. A. Olah, *Synthesis* **1972**, 544. — ^{8b)} H. J. Dauben, L. R. Honnen, K. M. Harmon, *J. Org. Chem.* **25** (1960) 1442.
- ⁹⁾ H. Weber, J. Pant, M. Liedigk, H. Wunderlich, *Chem. Ber.* **114** (1981) 1455.
- ¹⁰⁾ H.-H. Perkampus, *UV/Vis-Spektroskopie und ihre Anwendungen*, S. 130 ff., Springer Verlag, Berlin 1986.
- ¹¹⁾ M. Meot-Ner (Mautner), L. W. Sieck, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 2956.
- ¹²⁾ T. Clark, *A Handbook of Computational Chemistry*, J. Wiley & Sons, New York 1985; QCPE Program No. 581, Indiana University, Department of Chemistry; M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4899.
- ¹³⁾ S. W. Benson, F. R. Cruickshank, D. M. Golden, G. R. Haugen, H. E. O'Neal, A. S. Rodgers, R. S. Shaw, R. Walsh, *Chem. Rev.* **69** (1969) 279.
- ¹⁴⁾ G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 334.
- ¹⁵⁾ A. Heesing, W. Müllers, *Chem. Ber.* **113** (1980) 9.
- ¹⁶⁾ Wir setzen dabei voraus, daß einerseits die primären IE in 1- und 2-Stellung des 1,2-DHN, andererseits alle sekundären IE innerhalb der Fehlergrenze der Methode übereinstimmen.
- ¹⁷⁾ H. Kwart, *Acc. Chem. Res.* **15** (1982) 401.
- ¹⁸⁾ J. W. Verhoeven, W. van Gerresheim, F. M. Martens, S. M. van der Kerk, *Tetrahedron* **42** (1986) 975.
- ¹⁹⁾ D. J. Miller, W. H. Saunders, Jr., *J. Org. Chem.* **46** (1981) 4247.
- ²⁰⁾ L. Melander, W. H. Saunders, Jr., *Reaction Rates of Isotopic Molecules*, J. Wiley & Sons, New York 1980. — ^{20a)} S. 141. — ^{20b)} S. 147. — ^{20c)} S. 95.
- ²¹⁾ K. B. Lipkowitz, P. W. Rabideau, D. J. Raber, L. E. Hardee, P. v. R. Schleyer, A. J. Kos, R. A. Kahn, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 1002.
- ²²⁾ *Organikum*, 16. Aufl., S. 494, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1986.
- ²³⁾ R. Ebisch, E. Fanghänel, W. D. Habicher, R. Hahn, K. Unverfehrt, *Chemische Kinetik*, S. 28, Verlag Chemie, Weinheim 1980.

[148/90]