

Wasserstoffübertragungen, 17¹⁾

Elektronentransfer-induzierte Aromatisierung von 1,4-Dihydronaphthalin durch Tris(4-bromphenyl)aminiumyl-Ionen

Georg Giese und Albert Heesing*

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

Eingegangen am 27. März 1991

Key Words: Aromatization / Electron transfer / Isotope effects / Indirect electrochemical oxidation

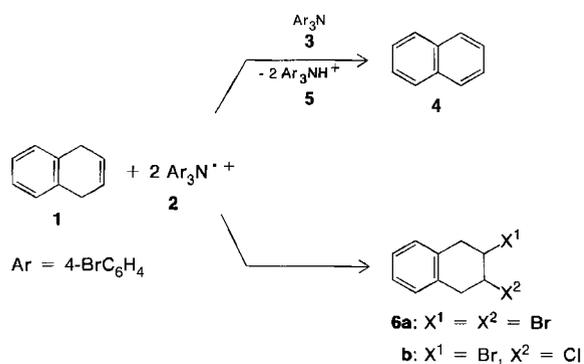
Hydrogen Transfer Reactions, 17¹⁾. – Electron-Transfer-Induced Aromatization of 1,4-Dihydronaphthalene by Tris(4-bromophenyl)aminiumyl Ions

The first step in the aromatization of 1,4-dihydronaphthalene (**1**) by the radical cation **2** of tris(4-bromophenyl)amine (**3**) is a rapid electron transfer in an equilibrium completely shifted to the side of the substrates. The deprotonation of the radical

cation **7** of 1,4-dihydronaphthalene is rate-determining as shown by both cyclovoltograms and isotope effects of deuterated hydrogen donors.

Radikalkationen der Triarylamine werden bei vielen Reaktionen als Oxidationsmittel eingesetzt. Dabei haben sich vor allem Salze von Tris(4-bromphenyl)aminiumyl (**2**) präparativ bewährt²⁾. Über Dehydrierungen wird selten berichtet, so die Bildung einer C,N-Doppelbindung bei einem Sulfenamid³⁾ und im Rahmen einer komplexen Ringschluß-Reaktion⁴⁾. Während man in derartigen Fällen früher die Abstraktion eines H-Radikals postulierte⁵⁾, wird jetzt durchweg ein primärer Elektronen-Transfer (ET) angenommen⁶⁾. Allerdings hängt der Mechanismus stark von den Ausgangsverbindungen^{7,8)} und auch den Reaktionsbedingungen^{8,9)} ab.

Wir haben untersucht, wie die Dehydrierung von 1,4-Dihydronaphthalin (**1**) durch **2** verläuft.



1. Vorarbeiten, Produktanalyse

Als Salz wählten wir das Hexachloroantimonat von **2** (**2a**), da es beständiger als das Tetrafluoroborat und Perchlorat⁸⁾ ist und in hoher Reinheit vorliegt (iodometrische Titration: 99%). Seine Stabilität in Lösung sinkt aber drastisch, wenn man nicht Sauerstoff und Licht strikt ausschließt. Unter Argon und im Dunkeln sind seine Lösungen in Acetonitril, besonders aber in Dichlormethan, über viele Stunden stabil, so daß auch kinetische Messungen möglich sind.

Setzt man **1** und **2** im Molverhältnis 1:2 um, dann entfärbt sich die Lösung nach kurzer Zeit, es tritt aber kaum Dehydrierung ein.

Wegen der Säureempfindlichkeit von **2** wird in der Literatur immer wieder der Zusatz von Hilfsbasen beschrieben^{3,4,10)}. Wir haben daher versucht, die bei der Dehydrierung entstehenden Protonen mit einer Base abzufangen.

1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) und Dicyclohexylethylamin werden durch **2** rasch zersetzt. Auch die stabileren Pyridin-Derivate waren kaum geeignet. 2,6-Dimethylpyridin³⁾ erlaubt eine Dehydrierung nur bei -40°C , die aber erst nach 72 Stunden beendet ist (Ausbeute 76%). 2,6-Di-*tert*-butylpyridin⁴⁾ läßt sich besser einsetzen (Ausbeute 93%), benötigt aber auch bei 20°C noch eine Reaktionszeit von über 6 Stunden. Ursache für die Verlangsamung der Reaktion ist eine Adduktbildung zwischen den Basen und **2**. Bei 2,6-Di-*tert*-butylpyridin erkennt man dies daran, daß die Intensität der blauen Bande von freiem **2** ($\lambda = 727 \text{ nm}$) bei Zusatz der Base stark sinkt. Die Gleichgewichtskonstante liegt bei $7 \cdot 10^3 [\text{M}^{-1}]$ ¹¹⁾. Eine (längerwellige) CT-Bande tritt nicht auf.

Wir wählten schließlich Tris(4-bromphenyl)amin (**3**) als Base. Sie ist stabil und bewirkt eine Dehydrierung in hoher Ausbeute. Die Reaktionszeit wird auch durch einen großen Überschuß gegenüber **2** nicht verlängert, da sich das Amin an **2** nicht anlagert, wie die unveränderte Extinktion der Bande bei $\lambda = 727 \text{ nm}$ zeigt. Da es bei der Reaktion in gleichem Maße entsteht wie es verbraucht wird, ist die Erfassung der kinetischen Daten vereinfacht. Seine sehr geringe Nucleophilie ist oft günstig¹²⁾, die niedrige Basizität kann aber kritisch sein.

Als Nebenprodukte entstehen die beiden dihalogenierten Tetraline **6**. Gegen Ende der Reaktion liegt ihr Anteil in CH_2Cl_2 bei 8%, und sogar bei 24% in Acetonitril. Wir füh-

ren ihre Bildung auf die im Gleichgewicht stattfindende debromierende Dimerisierung von **2**⁽¹³⁾ zurück. Das dadurch freigesetzte Brom lagert sich an **1** unter Bildung von **6a** an. In beiden Lösungsmitteln entsteht daneben etwas **6b**. Als Ursache muß ein Halogenidaustausch mit dem Hexachloroantimonat angenommen werden, wie er von **2** · BF₄⁻ bekannt ist⁽¹³⁾.

2. Kinetische Untersuchungen

Die hohe Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff verbunden mit der niedrigen Konzentration an **2** (besonders bei den UV-Messungen) erforderte einen strikten Ausschluß von Luft. Dann waren die Meßwerte aber gut reproduzierbar. Als Lösungsmittel diente Dichlormethan, da darin weniger Nebenprodukte entstehen (Kapitel 1).

Zunächst haben wir die Abnahme von **1** und die Zunahme von **4** mittels GC verfolgt. Wir setzten **1** und **2** in vergleichbaren Konzentrationen ein und arbeiteten stets mit einem kleinen Überschuß an **3**. In den Proben wurde die Reaktion mit NaHSO₃-Lösung abgestoppt und der Gehalt an **1** und **4** durch GC nach der Methode des internen Standards bestimmt. Die Summe von **1** und **4** (zum Schluß der Reaktion unter Berücksichtigung der Nebenprodukte **6**) war konstant. Außerdem wurde die Abnahme von **2** UV-spektrometrisch verfolgt.

Alle Reaktionen zeigten in den ersten 3 bis 10 Minuten (bis etwa 15% Umsatz) eine Startphase, in der die Abnahme von **1** und die Zunahme von **4** verlangsamt, dagegen die Abnahme von **2** beschleunigt war. Ihre Länge sank stark ab, wenn man die Konzentration an **2** erhöhte. Der Einfluß von **1** war weniger eindeutig, er schien von der Konzentration an **2** abzuhängen. Eine Deutung ist schwierig, zumal der relative Fehler der Analytik in diesem Bereich groß ist. Als eine der Ursachen ist der Effekt von Verunreinigungen, besonders von Sauerstoffspuren zu diskutieren, die zu Anfang einen Teil von **2** verbrauchen.

Nach diesem Abschnitt zeigten die Kurven einen regulären Verlauf, der erst gegen Ende durch die Bildung vom **6a** und **6b** gestört wurde. Im mittleren Teil lag stets eine Reaktion vor, die erster Ordnung bezüglich **1** wie **2** war und dieses Verhalten auch bei systematischer Variation der Konzentration von **1**, **2** und **3** beibehielt. Ein Zusatz von **4** hatte keinen Effekt. Die Korrelationskoeffizienten der einzelnen Kurven waren gut. Dagegen streuten die Werte für die Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung deutlich von Meßreihe zu Meßreihe und vor allem in Abhängigkeit von der Methodik, die sehr unterschiedliche Anfangskonzentrationen an **1** und **2** erforderte. Der Mittelwert beträgt $k_2 = (5.4 \pm 0.7) \cdot 10^{-3} \text{ [M}^{-1} \text{ s}^{-1}]$ (20°C, CH₂Cl₂).

3. Ergebnisse bei Einsatz markierter Ausgangsverbindungen

Wir setzten wie schon in früheren Arbeiten die selektiv deuterierten 1,4-Dihydronaphthaline **1a–e** ein.

Mit ihrer Hilfe konnten drei Aspekte geklärt werden:

a) Mit mehreren Methoden haben wir geprüft, ob die H-Übertragung reversibel ist. Bei den Versuchen fanden wir

nie eine Isomerisierung von **1** zum stabileren⁽¹⁴⁾ 1,2-Dihydronaphthalin, die eine H-Verschiebung bewiesen hätte.

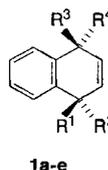
Zur Absicherung setzten wir deuterierte Ausgangsverbindungen ein. Ein H/D-Äquilibrieren mit intermolekularem Ablauf hätte zu einer Änderung des Isotopomergehaltes in **1** und nach dessen Dehydrierung auch in **4** geführt. So sollten bei **1c**, das bei normalem Ablauf nur [1,4-D₂]Naphthalin ergibt, nach einem H/D-Austausch auch andere Isotopomere auftreten, die aber nicht beobachtet wurden.

Auch ein intramolekularer Austausch ist auszuschließen, soweit er das Isotopenmuster in den Ausgangsverbindungen ändert. Zur Überprüfung haben wir **1d** zunächst nur zur Hälfte mit **2** umgesetzt. Danach wurde die andere Hälfte von **1d** vollständig mit *o*-Chloranil (das weitgehend *cis*-selektiv wirkt⁽¹⁵⁾) dehydriert. Nach beiden Schritten bestimmten wir den Isotopomeren-Gehalt in **4**. Rechnerisch läßt sich dann zeigen, daß in dem nach dem ersten Teil verbliebenen **1d** kein H/D-Äquilibrieren erfolgt war. Die Übertragung der Wasserstoffatome läuft somit irreversibel ab.

b) Die Abstraktion der beiden Wasserstoffatome erfolgt sterisch unselektiv, denn aus dem *cis*-markierten **1d** wie dem sterisch unspezifisch deuterierten **1e** entsteht **4** mit fast gleichem Isotopomergehalt.

c) Anhand der Isotopeneffekte (IE) haben wir geprüft, ob im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt eine Wasserstoffübertragung erfolgt. Hierzu bestimmten wir zunächst die kinetischen Gesamt-IE, die bei intermolekularen Konkurrenzreaktionen zwischen einem Isotopomeren (**1a**, **b**, **c**, **e**) und **1** auftreten. Die Reaktion wurde nach einem Umsatz von 5 bis 8% gestoppt und der Deuteriumgehalt in **4** bestimmt. Aus dem Verhältnis der isotopomeren Naphthaline lassen sich die Gesamt-IE der vier Isotopomeren und aus ihnen nach schon beschriebenem Verfahren⁽¹⁶⁾ die Einzel-IE berechnen. Dies gelingt mit hinreichender Genauigkeit, wenn man voraussetzt, daß die Übertragung der beiden Wasserstoffatome in zwei Stufen und der erste Transfer im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt erfolgt. Der hohe primäre IE (5.6 ± 0.4 , sekundärer IE 1.0 ± 0.1) bestätigt, daß der Transfer eines Wasserstoffatoms geschwindigkeitsbestimmend ist.

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	
1a	D	H	H	H	} Gemisch
b	D	D	H	H	
c	D	D	D	D	
d	D	H	D	H	
e	D	H	D	H	
	D	H	H	D	



4. Elektrochemische Untersuchungen

Indirekte elektrochemische Oxidationen mit **2**, das aus dem in nur geringer Menge als Mediator zugesetzten **3** laufend anodisch erzeugt wird, haben sich vielfach bewährt⁽²⁾. Auch in unserem Fall lief die Aromatisierung von **1** in einem

präparativen Ansatz mit hoher chemischer und Stromausbeute ab.

Wir haben den Reaktionsablauf mit Hilfe vom Cyclovoltagrammen (CV) untersucht, da die Reversibilität der Elektrochemie von **2** gut gesichert ist²⁾. Die bei der Dehydrierung gebildeten Protonen wurden durch Zusatz von NaHCO_3 abgefangen.

Wir arbeiteten nach der von Savéant¹⁷⁾ ausgearbeiteten Methodik, die schon bei anderen Reaktionstypen mit Erfolg zur Klärung des Ablaufs verwendet wurde^{18,10)}. Dazu muß man den katalytischen Effekt bestimmen, die Differenz zwischen den anodischen Peakströmen von **2** mit (i_p) und ohne (i_{pD}) Zusatz von **1**. Er ist von der Durchfahrsgeschwindigkeit v , dem Verhältnis von **1** zu **3** (excess factor γ) und eventuell der Konzentration von **3** abhängig.

Wir haben verfolgt, wie sich eine Änderung von v und der Mediatorkonzentration auf den katalytischen Effekt auswirkt. Dabei wurde γ konstant gehalten. Die Meßwerte (Tab. 1) zeigen, daß der katalytische Effekt von beiden Variablen abhängt.

Nach Savéant ist jetzt entscheidend, ob sich das normierte Peakstromverhältnis $i_p \cdot i_{pD}^{-1} \cdot \gamma^{-1}$ bei Variation der Mediatorkonzentration ändert. Dabei muß man Messungen vergleichen, die mit gleicher Durchfahrsgeschwindigkeit durchgeführt wurden. Dies erlaubt Aussagen über das Auftreten eines ET zwischen **1** und **2** als ersten Schritt, vor allem aber über die relative Geschwindigkeit des ET und des ersten chemischen Schrittes, der Deprotonierung.

Tab. 1. Cyclovoltametrische Messungen und deren Auswertung nach Savéant^{17a,b)}

v	$[3]_0$	i_{pD}	i_p	Y
0.10	1.0	0.138	0.323	0.117
0.10	2.5	0.332	0.737	0.111
0.10	5.0	0.672	1.855	0.138
0.08	1.0	0.122	0.366	0.150
0.08	2.5	0.300	0.942	0.157
0.08	5.0	0.602	1.746	0.145
0.06	1.0	0.103	0.389	0.189
0.06	2.5	0.274	0.781	0.158
0.06	5.0	0.540	1.858	0.172
0.04	1.0	0.098	0.329	0.168
0.04	2.5	0.221	0.862	0.195
0.04	5.0	0.451	1.542	0.171
0.02	1.0	0.070	0.342	0.244
0.02	2.5	0.158	0.717	0.227
0.02	5.0	0.314	1.526	0.243

a) v = Durchfahrsgeschwindigkeit [V s^{-1}]; $[3]_0$ = Konzentration des Mediators $\cdot 10^3$ [M]; i_{pD} = anodischer Peakstrom $\cdot 10^3$ [A]; i_p = anodischer Peakstrom $\cdot 10^3$ [A] unter Zusatz von **1**; Y = normiertes Peakstromverhältnis = $0.5 \cdot i_p \cdot i_{pD}^{-1} \cdot \gamma^{-1}$ (der Faktor 0.5 berücksichtigt die Stöchiometrie); γ = excess factor, Verhältnis der Anfangskonzentrationen von **1** und **3** (stets = 10). — b) Zu den experimentellen Bedingungen: siehe Experimenteller Teil, Kapitel 1. und 6.1.

Zwar streuten die Werte deutlich (vgl. Lit.¹⁰⁾), jedoch bewirkte die Mediatorkonzentration bei keiner der fünf Durchfahrsgeschwindigkeiten (Tab. 1, erste Spalte) einen Gang des normierten Peakstromverhältnisses (Tab. 1, letzte Spalte).

Dies zeigt¹⁷⁾, daß der ET in einem schnellen Vergleichsgewicht erfolgt, das zudem ganz auf der Seite der Ausgangsverbindungen liegt. Der erste chemische Folgeschritt muß dann viel langsamer ablaufen.

Der endotherme Charakter des ET ergibt sich unabhängig davon auch aus den Redoxpotentialen von **1** und **2**. Da sich ein CV von **1** unter diesen Bedingungen nicht messen ließ¹⁹⁾, wurde der Wert für 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin [$1.57 \text{ V vs Ag/Ag}^+ (0.1 \text{ N})^{20)}$] mit dem von **2** ($1.3 \text{ V vs NHE}^{2)}$) verglichen. Aus der EMK von ca. -0.8 V ergibt sich eine stark endergonische Reaktion mit einer freien Reaktionsenthalpie von $\Delta_R G$ ca. 80 kJ mol^{-1} . Zu einem ähnlichen Ergebnis führten semiempirische Rechnungen an allen an der Reaktion beteiligten Teilchen (AM1-Methode²¹⁾, Tab. 2).

Tab. 2. AM1-Rechnungen²¹⁾ zur Bildungsenthalpie

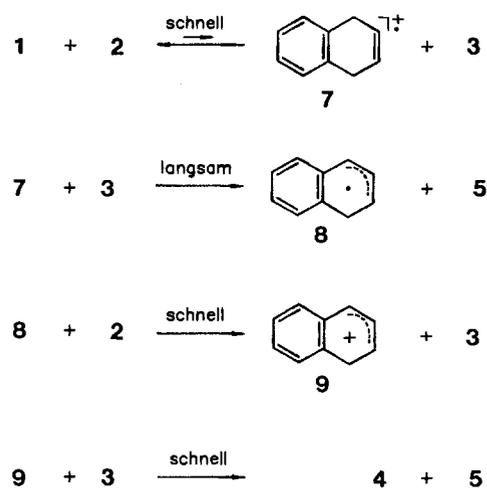
Substanz	$\Delta_B H$ [kJ mol^{-1}]	Substanz	$\Delta_B H$ [kJ mol^{-1}]
1	115.3	5	1144.4
2	1229.7	7	946.7
3	473.0	8	221.2
4	169.8	9	891.9

Die Rechnungen bestätigen mit einer Reaktionsenthalpie von ca. 75 kJ mol^{-1} für den reversiblen ET zwischen **1** und **2**, daß dieser weit auf der Seite der Ausgangsverbindungen liegt.

5. Diskussion

Alle Befunde sind mit Schema 1 deutbar.

Schema 1



Der einleitende Schritt ist ein Elektronentransfer von **1** auf **2**. Die elektrochemischen Messungen, die AM1-Rechnungen und das Auftreten großer Gesamt-IE zeigen, daß er in einem Vergleichsgewicht abläuft, das ganz auf der Seite der Ausgangsverbindungen liegt und sich zudem sehr schnell einstellt.

Geschwindigkeitsbestimmend ist dann die Deprotonierung des Radikalkations **7** zum Phenylallyl-Radikal **8**. Mit diesen beiden Schritten läßt sich das Zeitgesetz 2. Ordnung deuten: Das Intermediat **7** liegt in quasi-stationärer Konzentration vor; die Konzentration der im zweiten Schritt zur Deprotonierung benötigten Base ändert sich nicht, da sie bei der Reaktion in gleicher Menge durch Protonierung verbraucht und durch Reduktion aus **2** gebildet wird.

Diese erste H-Abspaltung ist irreversibel, wie sich aus dem Fehlen eines H/D-Äquilibrierens ergibt, und stark endotherm, wie die AM1-Rechnungen zeigen (Tab. 2, $\Delta_R H$ ca. -54 kJ mol^{-1}). Dadurch zieht sie das Reaktionsgeschehen auf die Seite der Produkte.

Der auf diesem Schritt beruhende primäre IE (5.6) ist weit höher, als daß er durch die bei einem ET möglichen sekundären IE²²⁾ deutbar wäre. Er ist aber kleiner als der Maximalwert, der für eine lineare Anordnung der C...H...N-Gruppierung berechnet wurde (6.9 bei 25°C ²³⁾). Eine unsymmetrische, eventuell auch gewinkelte Form dieser Gruppierung ist bei den unterschiedlichen Reaktanden und der starken sterischen Behinderung aber auch zu erwarten.

Die Folgeschritte, der ET von **8** auf **2** und die Deprotonierung von **9** zu **4** laufen dann schnell ab. Die Vielstufigkeit der Aromatisierung bewirkt zudem, daß die Abstraktion des zweiten Wasserstoffatoms sterisch unselektiv abläuft.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

1. Die allgemeinen Verfahren sind weitgehend beschrieben¹⁾.

2. Ausgangsverbindungen

2.1. Reinheitsbestimmung des Tris(4-bromphenyl)aminiumyl-hexachlorantimonats (**2a**): Man titriert das Salz (Fa. Fluka) iodometrisch unter Argon in Acetonitril. Gehalt: mindestens 99%.

2.2. Deuterierte Ausgangsverbindungen: Verwendet wurden fünf Isotopomere; Synthese, Reinheit und Deuteriumgehalt entsprechen denen in Lit.¹⁾: [1-D₁]-1,4-Dihydronaphthalin (**1a**), [1,1-D₂]-1,4-Dihydronaphthalin (**1b**), [1,1,4,4-D₄]-1,4-Dihydronaphthalin (**1c**), [cis-1,4-D₂]-1,4-Dihydronaphthalin (**1d**) und [cis/trans-1,4-D₂]-1,4-Dihydronaphthalin (**1e**).

3. Voruntersuchungen zur Wasserstoffübertragung

3.1. Standardverfahren

a) Schutz gegen Luft und Licht: Die Lösungsmittel (Dichlormethan p.a., Fa. Baker-Chemicals B.V.) und Acetonitril (99%, spectrophotometric grade, Fa. Janssen-Chimica) wurden vor Beginn der Reaktion im Ultraschallbad entgast und mit Argon gesättigt. Die Reaktionslösungen wurden mit Aluminiumfolie gegen Licht geschützt (Zersetzung nach 6 h im Sonnenlicht: 24%). Man arbeitete unter Argon (die Lösung verfärbt sich an der Luft nach wenigen min braun). Bei Schutz gegen Licht und Sauerstoff sinkt die Extinktion (bei $\lambda = 727 \text{ nm}$) einer $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ Lösung von **2a** in Dichlormethan nach 6 h um maximal 2%.

b) Allgemeine Vorschrift: Eine Lösung von **2a** in 19 ml Dichlormethan (wenn nicht anders angegeben) wird auf $20 \pm 0.2^\circ\text{C}$ temperiert. Dann spritzt man zügig 1.0 ml einer Lösung von 1,4-Dihydronaphthalin (**1**), Tris(4-bromphenyl)amin²⁴⁾ (**3**) und Biphenyl (in-

terner Standard zur GC-Analytik) ein. Die Reaktionslösung ist 5–30 mM an **1** und enthält jeweils die doppelt molaren Mengen an **2a** und **3**. — Zur Untersuchung des Reaktionsablaufes entnimmt man Proben und spritzt diese in eine gesättigte NaHSO₃-Lösung. Die organische Phase wird abgetrennt, mit 2 N HCl zur Entfernung der Amine ausgeschüttelt und i. Vak. eingengt. Den Rückstand nimmt man mit 0.5 ml Ether auf und analysiert ihn durch GC.

3.2. Einfluß von Basen auf den Reaktionsablauf: Die Basen wurden äquimolar zu **2a** zugesetzt und die Umsetzung wie oben beschrieben durchgeführt. Angegeben sind Reaktionstemperatur [$^\circ\text{C}$]/Reaktionszeit [min]/Ausbeute an Naphthalin [%]/Aufreten von Zersetzung (Entfärbung, Trübung). Reaktion ohne Base: 20/25/10/+; mit 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU): 0/0.5/–/+; mit Dicyclohexylethylamin: 0/3/2.5/+; mit 2,6-Lutidin: 0/120/34/+; –40/4320/76/–; mit 2,6-Di-tert-butylpyridin: 0/1440/86/–; 20/390/93/–; mit **3**: 20/180/92/–.

3.3. Nebenprodukte: Ab etwa 20% Umsatz wird die Summe aus **1** und **4** stetig kleiner. Bei vollständigem Umsatz beträgt die Ausbeute an **4** in Dichlormethan 92%, in Acetonitril 76%. Der Rest besteht aus zwei Nebenprodukten im Verhältnis von 4.7:1 bzw. 6.3:1. Sie wurden anhand ihrer Massenspektren (GC/MS-Kopplung) identifiziert (zur Synthese der Referenzsubstanz **6a** vgl. Lit.²⁵⁾):

a) *trans*-2,3-Dibrom-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (**6a**): MS: m/z (%) = 292 (8), 290 (17), 288 (9) [M^+], 211 (8), 209 (9), 129 (100), 128 (82), 115 (10), 102 (7), 77 (6), 64 (20), 51 (12).

b) *trans*-2-Brom-3-chlor-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (**6b**): MS: m/z (%) = 248 (4), 246 (14), 244 (11) [M^+], 165 (3), 129 (100), 128 (28), 115 (7), 102 (4), 77 (5), 64 (23), 51 (12).

4. Kinetische Untersuchungen

4.1. UV-spektroskopische Messungen

4.1.1. Einfluß von Basen auf das Absorptionsspektrum von **2**: Ein äquimolarer Zusatz von 2,6-Di-tert-butylpyridin senkt die Extinktion der Bande bei $\lambda = 727 \text{ nm}$ ($\lg \epsilon = 4.461$, vgl. auch Lit.¹²⁾) um den Faktor 2.8, führt aber weder zu einer Verschiebung des Maximums noch zum Auftreten einer neuen Bande. Für die Gleichgewichtskonstante der Adduktbildung läßt sich damit $K = 7360 \text{ M}^{-1}$ berechnen. Ein Zusatz von **3** hat auch in mehrfach molarem Überschuß keinen Effekt.

Tab. 3. Kinetische Messungen (UV-Methode)

[2a] ₀ ^{a)}	[1] ₀ ^{b)}	[3] ₀ ^{b)}	x ^{c)}	k_2 ^{d)}
7.08	16.94	16.89	4	6.23
4.76	16.94	16.89	4	6.23
2.41	16.94	16.89	4	6.23
7.08	33.96	16.89	3	5.33
7.08	8.11	16.89	8	6.76
7.08	16.94	33.99	5	6.76
7.08	16.94	8.02	3	5.25

a) Anfangskonzentration $\cdot 10^4$ [M]. — b) Anfangskonzentration $\cdot 10^3$ [M]. — c) Zahl der Meßpunkte im linearen Bereich. — d) Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung $\cdot 10^3$ [$\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$]; zum Korrelationskoeffizienten siehe Text.

4.1.2. Kinetische Messungen: Die UV-Messungen wurden in Dichlormethan bei $20.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ unter Argon durchgeführt. Zum Abfüllen der Lösungen in die Küvette diente die „Atmos Bag“ (Fa. Aldrich). In 7 Meßreihen mit je 10 Meßpunkten wurden die Konzentrationen an **1**, **2a** und **3** variiert. In allen Versuchen lagen **1** und **3** in großem Überschuß vor. Verfolgt wurde die Extinktion der

Bande bei $\lambda = 727$ nm, da hier nur **2** absorbiert. Trägt man $\ln([2]_0/[2]_t)$ gegen die Zeit auf, so erhält man Kurven, die nach einer 3–10 min langen Startphase, in der die Konzentration zu schnell abnimmt, in eine Gerade übergehen. Nur die Meßpunkte im linearen Bereich wurden ausgewertet (Tab. 3). Der Mittelwert der aus den Geschwindigkeitskonstanten pseudo-1. Ordnung (Korrelationskoeffizient stets über 0.9999) berechneten Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung beträgt $k_2 = (6.1 \pm 0.7) \cdot 10^{-3} [\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}]$.

4.2. Gaschromatographische Messungen

4.2.1. *Methodik:* Die Umsetzung von **1** mit **2a** in Dichlormethan wurde unter Standardbedingungen (Kapitel 3.1.b) durchgeführt und die Reaktionslösung gaschromatographisch untersucht. – In 9 Versuchsreihen mit je 10 Meßpunkten wurden die Konzentrationen von **1**, **2a** und **3** variiert. Bei der Auswertung als Reaktion zweiter Ordnung erhält man Kurven, die in der Startphase und gegen Ende der Reaktion von der Linearität abweichen. Verwendet wurden nur die fünf Punkte im linearen Bereich (Tab. 4). Der Mittelwert der Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung beträgt $k_2 = (4.7 \pm 0.5) \cdot 10^{-3} [\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}]$.

Tab. 4. Kinetische Untersuchungen (GC-Methode)

$[2a]_0^a)$	$[1]_0^a)$	$[3]_0^a)$	$k_2^b)$	$r^c)$
4.67	2.25	5.00	4.78	0.9968
4.67	1.56	5.00	4.93	0.9994
4.67	0.78	5.00	5.31	0.9985
1.51	0.75	1.67	4.35	0.9964
3.11	0.75	1.67	4.17	0.9994
4.61	0.75	1.67	3.80	0.9989
1.56	0.68	1.66	5.03	0.9995
1.56	0.68	3.23	5.06	0.9978
1.56	0.68	4.95	5.11	0.9983

^{a)} Anfangskonzentration $\cdot 10^2 [\text{M}]$. – ^{b)} Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung $\cdot 10^3 [\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}]$. – ^{c)} Korrelationskoeffizient.

4.2.2. *Einfluß von Naphthalin auf die Reaktion:* Bei einer Meßreihe, bei der die Lösung 0.01 M an **4** war, fanden wir einen Verlauf, der im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch mit einer Meßreihe ohne diesen Zusatz war.

5. Untersuchungen an deuterierten Ausgangsverbindungen

5.1. *Stereochemie der Eliminierung:* Die Lösungen waren 0.02 M an **1d** oder **1e** oder **1a** (zu Vergleichszwecken, vgl. Kapitel 5.2.) sowie 0.04 M an **2a** und 0.04 M an **3**. Je drei Proben wurden möglichst vollständig umgesetzt (eine Probe von **1d** nur zu 48.3%, vgl. Kapitel 5.3.). Angegeben sind das Startmolekül und der Isotopomeregehalt im Naphthalin (%; Mittelwerte der drei Proben, Streuung 5% relativ). Sie sind für die Fehlmarkierung der Startmoleküle¹⁾ korrigiert. **1d:** 4.3 D₀, 33.0 D₁, 62.7 D₂; **1e:** 4.2 D₀, 37.8 D₁, 58.0 D₂; **1a:** 30.5 D₀, 69.5 D₁.

5.2. *Gesamtisotopeneffekte durch intermolekulare Konkurrenzversuche:* In diesen Versuchen wurden 4 Isotopomere in je drei unabhängigen Proben jeweils mit nicht markiertem **1** in äquimolarem Verhältnis unter Standardbedingungen umgesetzt; die Lösungen waren je 0.02 M an **1** und seinem Isotopomeren, 0.003 M an **2a** und **3**. Das Isotopomerenverhältnis in **4** wurde nach dem GC/MS-Verfahren¹⁵⁾ bestimmt. Die Werte für **1a** und **1e** wurden für die hier zugleich ablaufende intramolekulare Konkurrenz korrigiert¹⁶⁾ (mit Hilfe der Werte aus Kapitel 5.1.). Aus dem Verhältnis von nichtmarkiertem zu markiertem **4** ergeben sich die kinetischen Ge-

samt-IE (Mittelwerte der drei Reihen, Fehler bei Werten unter 2: ± 0.2 , sonst ± 0.3) zu **1a:** 1.4; **1b:** 1.9; **1c:** 5.6; **1e:** 1.7.

5.3. *Zum H/D-Äquilibrieren:* Die Reaktion von **1d** mit **2** in Gegenwart von **3** wurde bei einem Umsatz von 48.3% abgestoppt (Kapitel 5.1.). Es wurde wie üblich aufgearbeitet und das Isotopomerenverhältnis in **4** bestimmt (Werte vgl. Kapitel 5.1.). Dann engte man 2 ml der Probe vollständig ein, versetzte den Rückstand mit 2 ml einer 0.13 M Lösung von 3,4,5,6-Tetrachlor-1,2-benzochinon (*o*-Chloranil) in Dichlormethan und dehydrierte bei Raumtemp. innerhalb 1 h vollständig. Überschüssiges Chinon wurde mit NaHSO₃-Lösung zerstört, der Rückstand mit Petrolether extrahiert und der Isotopomeregehalt in **4** bestimmt: 7.2 D₀, 20.1 D₁, 72.7 D₂. Subtrahiert man hiervon den Anteil, der aus der Reaktion mit **2a** stammt, so erhält man das Isotopomerenmuster des Naphthalins, welches durch Umsetzung mit *o*-Chloranil entstanden ist: 8.5 D₀, 6.2 D₁, 85.3 D₂.

6. Elektrochemische Untersuchungen

6.1. Cyclovoltametrische Untersuchungen

6.1.1. *Allgemeine Angaben:* Zur Stromregulation diente ein Wenking-Potentiostat LB 75 L (Fa. Bank), der über einen Operationsverstärker gesteuert wurde. Die Auswertung erfolgte mit dem Programm LUPINE²⁶⁾. Als Meßgefäß wurde eine konische, ungeteilte, auf $20 \pm 0.2^\circ\text{C}$ thermostatisierte 25-ml-Elektrolysezelle benutzt. Arbeitselektrode: 0.2 cm² Glaskohlenstoff-Elektrode (Fa. Tokai Carbon), Gegenelektrode: Platin-Blech, Referenzelektrode Ag/AgNO₃ (0.1 M CH₃CN) mit Luggin-Kapillare. Die Zelle wurde durch Aluminiumfolie vor Licht geschützt. Die Lösungen wurden in der Meßzelle durch Ultraschall entgast und vor jeder Messung mit Argon gespült. Als Elektrolyt diente eine 0.1 N Lösung von LiClO₄ in Acetonitril, die 0.1 N an NaHCO₃ war.

6.1.2. *Messungen:* Die Cyclovoltogramme von $1-5 \cdot 10^{-3}$ M Lösungen von **3** wurden bei je fünf verschiedenen Durchfahrsgeschwindigkeiten vermessen. Diese Messungen wurden dann wiederholt, jedoch stets die zehnfach molare Menge an **1** zugesetzt (relativ zu **3**, excess-Faktor $\gamma = 10$). Meßwerte und Ergebnisse ihrer Auswertung nach Savéant¹⁷⁾ siehe Tab. 1.

6.2. *Präparative Elektrolyse:* Zur Stromregulation wurde ein Wenking-Potentiostat ST 72 (Fa. Bank) und eine Gleichstromquelle LD50/10GB (Fa. Zentro-Elektronik) benutzt. Der Ladungsverbrauch wurde mit einem digitalen Gleichstromintegrator ermittelt. Die Reaktion wurde in einer zweigeteilten 100-ml-Zelle mit Kühlmantel durchgeführt; Anode: 12.5 cm² Pt-Blech, Kathode: 1 cm² Pt-Blech. Als Kathodenraum diente ein Glaszylinder, der mit einer D4-Glasfritte abgeschlossen war. – Eine Lösung von 1.00 g (7.7 mmol) **1** und 371 mg (0.77 mmol) **3** in 50 ml Elektrolyt (vgl. Kapitel 6.1.2.) wurde bei 20°C unter Argon bei einem Potential von 0.7 V vs Ag/AgNO₃ (0.1 N CH₃CN) 13.5 h oxidiert. Die verbrauchte Ladungsmenge betrug 1688 A · s (Stromausbeute 88%). Restliches **2** wurde mit 10 ml gesättigter NaHSO₃-Lösung zerstört. Man extrahierte die Suspension dreimal mit je 5 ml Petrolether und trocknete die organischen Phasen mit MgSO₄. Dann engte man ein und kristallisierte **4** zweimal aus Ethanol um. Reinheit 97.9% (GC). Ausb. 808.2 mg (82%).

CAS-Registry-Nummern

1: 612-17-9 / **1a:** 127882-49-9 / **1b:** 104977-08-4 / **1c:** 104977-09-5 / **1d:** 134567-85-4 / *cis*-**1e:** 104977-13-1 / *trans*-**1e:** 104977-10-8 / **2a:** 37881-41-7 / **3:** 4316-58-9 / **6a:** 103273-57-0 / **6b:** 134567-86-5

- ¹⁾ 16. Mitteilung: G. Giese, A. Heesing, *Chem. Ber.* **123** (1990) 2373.
²⁾ E. Steckhan, *Top. Curr. Chem.* **142** (1987) 1.
³⁾ J. Heyer, S. Dapperheld, E. Steckhan, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1617.
⁴⁾ R. Lapouyade, P. Villeneuve, A. Nourmamode, J.-P. Morand, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 776.
⁵⁾ R. Bernardi, R. Galli, F. Minisci, *J. Chem. Soc. B* **1968**, 325.
⁶⁾ L. Ebersson, B. Olofsson, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **42** (1988) 336.
⁷⁾ T. Lund, H. Lund, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **40** (1986) 470.
⁸⁾ L. Ebersson, B. Larsson, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **41** (1987) 367.
⁹⁾ J. F. Evans, H. N. Blount, *J. Phys. Chem.* **83** (1979) 1970; B. Aalstad, A. Ronlän, V. D. Parker, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **35** (1981) 649.
¹⁰⁾ M. Platen, E. Steckhan, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1679.
¹¹⁾ Falls das Addukt keine Absorption bei $\lambda = 727$ nm zeigt.
¹²⁾ F. A. Bell, A. Ledwith, D. C. Sherrington, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 2719.
¹³⁾ L. Ebersson, B. Larsson, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **40** (1986) 210.
¹⁴⁾ 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.
¹⁵⁾ M. Brock, H. Hintze, A. Heesing, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3727.
¹⁶⁾ R. Radtke, A. Heesing, *Chem. Ber.* **123** (1990) 621.
¹⁷⁾ C. P. Andrieux, C. Blocman, J. M. Dumas-Bouchiat, F. M'Halla, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* **113** (1980) 19.
¹⁸⁾ C. P. Andrieux, C. Blocman, J. M. Dumas-Bouchiat, F. M'Halla, J. M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 3806.
¹⁹⁾ Dadurch war es nicht möglich, nach der Methode von Savéant¹⁷⁾ auch die Größe der einzelnen k -Werte zu bestimmen.
²⁰⁾ J. W. Loveland, G. R. Dimeler, *Anal. Chem.* **33** (1961) 1196.
²¹⁾ M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4899; Programm MOPAC, Version 5.01, QCPE Nr. 581.
²²⁾ W. A. Pryor, W. H. Hendrickson, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 7114.
²³⁾ L. Melander, W. H. Saunders, Jr., *Reaction Rates of Isotopic Molecules*, S. 130, J. Wiley & Sons, New York 1980.
²⁴⁾ T. N. Baker III, W. P. Doherty, Jr., W. S. Kelley, W. Newmeyer, J. E. Rogers, Jr., R. E. Spalding, R. I. Walter, *J. Org. Chem.* **30** (1965) 3714.
²⁵⁾ T. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 2471.
²⁶⁾ T. Pienemann, *Dissertation*, Universität Münster, 1988.

[140/91]