

## Pericyclische Wasserstoff-Übertragung von 1,2-Dihydroarenen auf ein Cycloheptin

Thomas Gerres und Albert Heesing\*

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

Eingegangen am 25. Oktober 1991

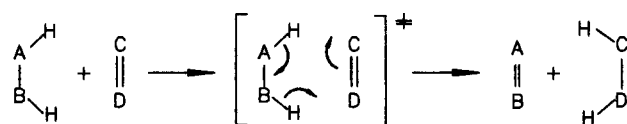
**Key Words:** Hydrogen transfer, pericyclic / Aromatization / Isotope effects / Ring strain

### Hydrogen Transfer Reactions, 21<sup>[1]</sup>. – On the Pericyclic Hydrogen Transfer from 1,2-Dihydroarenes to a Cycloheptyne

The aromatization of 1,2-dihydroarenes by thiacycloheptyne **1** takes place by a pericyclic process. This mechanism is supported by the dependence of the reactivity on the  $\pi$  system, absence of both substituent and solvent effects, a strong neg-

ative entropy of activation, high stereoselectivity of hydrogen abstraction, as well as size and consistency of primary isotope effects and semiempirical calculations of the transition state.

Der Übergang von zwei Wasserstoff-Atomen zwischen organischen Molekülen wird oft beobachtet. Da ein pericyclischer Transfer als Paradebeispiel für dyotrope Gruppenübertragungen gilt<sup>[2,3]</sup>, wurde dieser Mechanismus bis in die jüngste Zeit wiederholt vorge schlagen<sup>[4]</sup>.



Jedoch konnten inzwischen für die meisten besser untersuchten Fälle radikalische<sup>[5,6]</sup> oder ionische<sup>[7,8]</sup> Mechanismen aufgezeigt werden.

Ein pericyclischer Verlauf wird für den Transfer von zwei Wasserstoff-Atomen zwischen vier Kohlenstoff-Atomen nur noch in zwei Fällen diskutiert:

– Für die intermolekulare Hydrierung von 1,2-Dimethyl-1-cyclohexen durch *cis*-9,10-Dihydronaphthalin<sup>[9]</sup>, da bei dieser Nebenreaktion (bei 150 °C in 48 h zu 7%) nur das *cis*-Produkt gefunden wurde. Aber auch bei radikalischem Ablauf könnte eine hohe *cis*-Selektivität auftreten, denn im intermediär gebildeten 1,2-Dimethylcyclohexyl-Radikal wird eine Seite durch die Methylgruppe am benachbarten  $sp^3$ -C-Atom abgeschirmt.

– Bei intramolekularen H-Übertragungen in starren pentacyclischen Systemen, falls der Abstand der beteiligten Atome deutlich kleiner ist als die Summe der van der Waals-Radien („proximity effect“). Hier sprechen Substituenteneffekte und eine Abschätzung der Aktivierungsenergie für einen synchronen Ablauf<sup>[10]</sup>. Isotopeneffekte (IE) wurden zwar nicht gefunden, doch hat man ein Isotopomer eingesetzt, dessen sekundäre Isotopeneffekte mit der Analysenmethodik nicht zu erfassen waren und das zudem nicht einheitlich reagierte<sup>[11]</sup>.

Schließlich werden für zwei Systeme, bei denen ein oder zwei Kohlenstoffatome durch Heteroatome ersetzt sind, synchrone Reaktionen beschrieben.

– Bei der Hydrierung von unpolaren C=C-Bindungen durch Diimin sprechen viele Befunde für einen synchronen Ablauf<sup>[12]</sup>.

Doch ist die Kinetik komplex, da die *trans/cis*-Isomerisierung des Diimins geschwindigkeitsbestimmend ist und der H-Transfer teilweise über einen  $\pi$ -Komplex abläuft<sup>[13]</sup>. Daher sind auch systematische Versuche zur Bestimmung von kinetischen IE nicht sinnvoll, zumal das monodeuterierte Diimin nicht bekannt ist.

– Die Aufklärung der Hydrierung von 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin (**1**) durch Methanol leidet daran, daß die Reaktion über ein Assoziat der beiden Reaktanden abläuft, das dann zwei Konkurrenzreaktionen zeigt<sup>[14]</sup>. Zudem ist nicht auszuschließen, daß diese Addition des Alkohols an die Dreifachbindung reversibel erfolgt (vgl. Lit.<sup>[15]</sup>). Bei solchen komplexen kinetischen Systemen ergeben sich aber die kinetischen Gesamt-IE nicht mehr in einfacher Weise aus den Einzel-IE (z. B. Lit.<sup>[16]</sup>).

Wir hatten bereits früher festgestellt, daß von mehreren gespannten cyclischen Systemen ausschließlich **1** als Wasserstoff-Akzeptor wirkt, doch waren die dort untersuchten Reaktionen für mechanistische Untersuchungen nicht geeignet<sup>[1]</sup>.

Daher haben wir jetzt Reaktionen von **1** mit Wasserstoff-Donatoren, die einheitlich reagieren und reaktiver sein sollten, mechanistisch untersucht.

### 1. Kinetische Untersuchungen zur Dehydrierung von 2-Propanol durch **1**

Bei der Hydrierung von **1** durch Methanol hatte man die komplexe Kinetik als Beteiligung von zwei Molekülen des H-Donators am Übergangszustand der Hydrierung gedeutet<sup>[14]</sup>. Dies sollte beim analogen Übergangszustand der Reaktion von **1** mit zwei Molekülen 2-Propanol wegen der beiden sterisch anspruchsvollen Isopropylreste ungünstig sein.

Die Synthese von **1** hatten wir schon optimiert<sup>[1]</sup>. Im Gegensatz zu Lit.<sup>[14]</sup> haben wir mit 2-Propanol in einem inerten Lösungsmittel (Toluol) gearbeitet. Bei einem Überschuß an 2-Propanol läuft die Dehydrierung durch **1** bereits bei 60 °C zügig ab und gibt als einzige Produkte Aceton und **3**<sup>[14]</sup>.

Für die kinetische Verfolgung wurde die in Kap. 2.2. beschriebene Methodik verwendet. Die Reaktion verlief stets mit pseudo-erster Ordnung bezüglich **1**. Variiert man aber die Konzentration des H-Donators, so ändert sich die Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung nicht linear, und beim Versuch, eine Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung zu berechnen, erhält man keinen konstanten Wert (Tab. 1).

Tab. 1. Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster ( $k_1$ ) und zweiter Ordnung ( $k_2$ ) bei der Hydrierung von 2-Propanol durch **1** (in Toluol bei 60°C)

$[1]_0$ [mol l <sup>-1</sup> ]	[2-Propanol] <sub>0</sub> [mol l <sup>-1</sup> ]	$k_1 \cdot 10^4$ [s <sup>-1</sup> ]	$k_2 \cdot 10^4$ [l mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]
0.098	1.003	1.42	1.42
0.106	2.019	2.25	1.11
0.100	3.930	3.08	0.78

Offensichtlich liegt auch bei dieser Reaktion ein komplexes kinetisches System vor. Die bei Methanol postulierte Beteiligung von zwei Molekülen des H-Donators am Übergangszustand scheint durch die hier viel ungünstigeren sterischen Verhältnisse nicht unterdrückt zu werden.

Dies hätte weitere Untersuchungen stark erschwert (siehe Einleitung); wir haben daher diese Reaktion nicht weiter bearbeitet.

## 2. Experimentelle Befunde zum H-Transfer zwischen **2** und **1**

### 2.1. Wahl der H-Donatoren

Wir benötigten einen unpolaren Donator ohne aciden Wasserstoff und ohne Tendenz zu Diels-Alder-Reaktionen<sup>[1]</sup>, um ein einfaches kinetisches System ohne Nebenreaktionen zu erhalten. Weiterhin sollte er eine hinreichend hohe Reaktivität haben, um die thermische Zersetzung von **1** und bei Markierungsversuchen ein H/D-Äquilibrieren zu vermeiden. Dazu haben wir 1,2-Dihydronaphthalin (**2**) eingesetzt, zumal die benötigten Isotopomeren von **2** und Naphthalin (**4**) schon in hoher Reinheit vorliegen und die massenspektrometrische Analytik erprobt ist<sup>[17,18]</sup>.

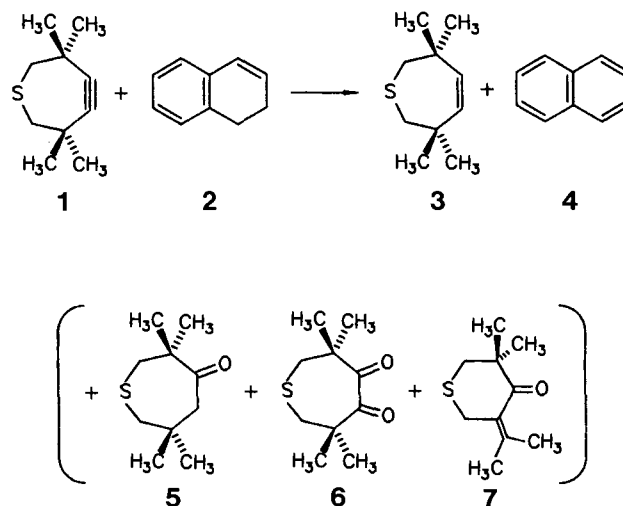
Daneben verwendeten wir als potentiellen Donator auch 1,4-Dihydronaphthalin (**12**).

### 2.2. Optimierung und Produktanalyse

Die Dehydrierung von **2** durch **1** unter Bildung von **3** und **4** läuft in Toluol erst bei mindestens 60°C mit brauchbarer Geschwindigkeit ab.

**2** ist damit deutlich weniger reaktiv als 1,3-Cyclohexadien<sup>[1]</sup>, aber reaktiver als **12** (das mit **1** zum En-Produkt **13** reagiert) und das En-Produkt **13**. In diesem behindert der sperrige äquatoriale Rest in 2-Stellung, der nach AM1-Rechnungen<sup>[19]</sup> orthogonal zum anderen Ringsystem steht, eine Annäherung von **1** an die H-Atome in 1- und 2-Position erheblich.

Es zeigte sich, daß mechanistische Untersuchungen trotz der Thermolabilität von **1** gerade noch möglich waren, doch tritt dessen thermische Zersetzung bei längeren Reaktionszeiten immer mehr in den Vordergrund. Durch Erhöhung der Konzentrationen beider Ausgangsverbindungen konnte aber die Dauer der Versuche auf maximal vier Stunden (bei 80°C und ca. 80% Umsatz) reduziert werden.



Vor der gaschromatographischen Untersuchung der Proben wurde **1** durch Quecksilber(II)-acetat-katalysierte Wasseraddition<sup>[1]</sup> in das thermisch stabile **5** übergeführt. Die Eignung dieser Aufarbeitung wurde gesichert, indem wir verschiedene Reaktionslösungen durch Einwaage der Komponenten simulierten und deren Gehalt nach der Aufarbeitung gaschromatographisch bestimmten.

Zunächst traten in erheblichem Umfang Nebenreaktionen von **1** auf, das mit Wasser zu **5** reagiert und von Sauerstoff zu **6** und **7**<sup>[1,20]</sup> oxidiert wird. Bei sorgfältigem Ausschluß von Wasser und Sauerstoff durch Arbeiten unter Argon setzen sich **1** und **2** aber genau stöchiometrisch zu **3** und **4** um; die Nebenprodukte entstehen nur noch zu  $\leq 0.5\%$ .

## 2.3. Kinetische Untersuchungen

### 2.3.1. Reaktionsordnung

Wir verfolgten die Reaktion zwischen **1** und **2** in Toluol durch Entnahme von Proben und quantitative Bestimmung (GC) der Konzentrationen an **2**, **3**, **4** und **5**. Letzteres diente als Maß für das noch nicht umgesetzte **1**. Die Ergebnisse waren bei hoher Reinheit von **1** und striktem Ausschluß von Wasser und Sauerstoff gut reproduzierbar.

Die Reaktion wurde in einem weiten Bereich der Konzentrationen und des Molverhältnisses der Ausgangsverbindungen nach Zeitgesetzen zweiter und gegebenenfalls zusätzlich pseudo-erster Ordnung ausgewertet. In allen Fällen war der Ablauf strikt erster Ordnung bezüglich beider Komponenten. Die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung ( $3.2 \cdot 10^{-4} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , in Toluol bei 80°C) zeigt eine Streuung von 4% bei 15 Bestimmungen im obigen Bereich.

### 2.3.2. Untersuchung auf Zwischenstufen; Einfluß eines Inhibitors und des Lösungsmittels

Ähnliche Zwischenstufen wie das von Krebs und Colberg vermutete Assoziat von Methanol und **1**<sup>[14]</sup> konnten weder UV- noch <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Bei Zusatz von 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol, das sich als Radikalfänger in ähnlichen Systemen bewährt hat<sup>[21]</sup>, treten keine Nebenprodukte auf. Auch die Geschwindigkeitskonstante ändert sich nicht, wie man es bei einem radikalischen Verlauf erwartet hätte.

Um die Lösungsmittelabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit zu untersuchen, setzten wir sehr unterschiedliche Lösungsmittel ein und variierten die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  zwischen 39.8 und 2.4. In allen Medien lief die Reaktion einheitlich ab; die Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung blieb fast konstant ( $\pm 8\%$ ) (Tab. 2).

Tab. 2. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung  $k_2$  von der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  des Lösungsmittels; Reaktionstemperatur 80 °C

Lösungsmittel	$\epsilon$	$k_2 \cdot 10^4$ [l mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]
Acetonitril	38.8 (20 °C)	3.1
DMF	35.9 (30 °C)	3.7
<i>tert</i> -Butylalkohol	10.9 (30 °C)	3.2
Toluol	2.4 (25 °C)	3.2

### 2.3.3. Aktivierungsparameter

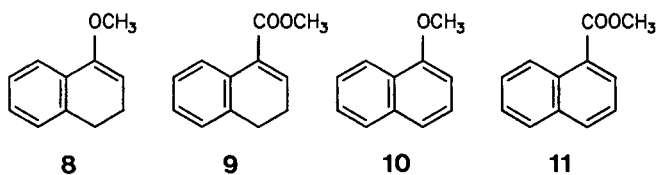
Aus der Änderung der Geschwindigkeitskonstanten im Temperaturbereich von 50–98 °C ergeben sich die Aktivierungsparameter<sup>[22]</sup>:  $\Delta H^\ddagger = 62 \pm 6$  kJ mol<sup>-1</sup>,  $\Delta S^\ddagger = -138 \pm 14$  J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> (in Toluol).

Die Bedeutung der stark negativen Aktivierungsentropie wird in Kap. 3.2. diskutiert.

### 2.4. Substituentenabhängigkeit

Wir hatten früher gezeigt, daß die Geschwindigkeit einer primären Hydridabstraktion stark von Art und Position eines Substituenten in **2** abhängt<sup>[18,23]</sup>.

Dazu setzten wir die beiden in 4-Stellung substituierten 1,2-Dihydronaphthaline **8** und **9** ein. Ihre Synthesen sind beschrieben, ebenso wie die Darstellungen der durch Dehydrierung gebildeten Naphthalinderivate **10** und **11**<sup>[18,23]</sup>.



Nach Optimierung (Kap. 2.2.) entstehen bei der Dehydrierung von **8** wie von **9** durch **1** die erwarteten Produkte **10** bzw. **11** in stöchiometrischer Menge.

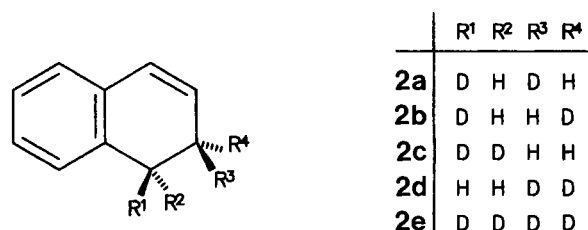
Die kinetischen Untersuchungen haben wir durch intermolekulare Konkurrenz zwischen **2** und **8** bzw. **9** durchge-

führt. Trotz der sehr unterschiedlichen elektronischen Art der Substituenten stellten wir bei **8** wie bei **9** denselben Einfluß, eine Halbierung der Reaktionsgeschwindigkeit fest. Dieser Effekt wird in Kap. 3.1. diskutiert.

### 2.5. Stereochemie der H-Übertragung

In **3** ist die Doppelbindung *cis*-konfiguriert. Dies hat für den Mechanismus der H-Addition allerdings wenig Aussagekraft. Ein *trans*-Angriff ist aus sterischen Gründen schwer möglich; zudem müßte ein Derivat des *trans*-Cycloheptens entstehen, das eine sehr hohe Ringspannung hätte.

Wir untersuchten dann, wie der Wasserstoff aus den stereisch einheitlich in *cis*- bzw. *trans*-Stellung dideutierten 1,2-Dihydronaphthalinen **2a** und **2b** auf **1** übertragen wird.



In beiden Fällen erhielten wir (nach rechnerischer Berücksichtigung der nicht ganz vollständigen Dideuterierung der Ausgangsverbindungen) zu mindestens 95% die Isotopomeren von **4**, die einer *cis*-Abstraktion entsprechen. Weiterhin entstehen bei der Umsetzung von **2a** mit **1** ausschließlich undeutertes und dideutertes **3**. Dies zeigte zugleich, daß die beiden wandernden Wasserstoffatome aus demselben Donatormolekül stammen, die molekulare Identität des Wasserstoffs bleibt also erhalten.

Zudem ist damit ausgeschlossen, daß während der Reaktion ein inter- oder intramolekulares H/D-Äquilibrieren auftritt, was ein Indiz für die Reversibilität des Systems oder für Zwischenstufen gewesen wäre (vgl. Lit.<sup>[17,24]</sup>).

### 2.6. Isotopeneffekte

Zur Untersuchung der Stufenzahl bei der Übertragung von zwei Wasserstoff-Atomen hat sich die Bestimmung der Gesamt-IE von mehreren, hochselektiv markierten Isotopomeren als optimales Kriterium bewährt<sup>[17,18]</sup>. Man untersucht, ob es möglich ist, aus diesen experimentellen Werten sinnvolle Einzel-IE für die jeweils betrachteten Mechanismen zu berechnen.

Wir haben mittels intermolekularer Konkurrenzversuche zwischen **2** und seinen [1,1-D<sub>2</sub>]-, [2,2-D<sub>2</sub>]- und [1,1,2,2-D<sub>4</sub>]-Isotopomeren (**2c**, **2d**, **2e**) deren kinetische Gesamt-IE und durch die intramolekulare Konkurrenz in den CHD-Gruppen von **2a** dessen Gesamt-Produkt-IE bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 5, Kap. 3.3. wiedergegeben und werden dort diskutiert.

### 2.7. Temperaturabhängigkeit des IE

Die Temperaturabhängigkeit des primären IE haben wir bei **2a** untersucht. Diese Art der Markierung ist für die Be-

stimmung der Gesamt-IE und deren Auswertung besonders günstig:

– Man kann die Methode der intramolekularen Konkurrenz anwenden, deren Meßergebnisse genauer sind als die von intermolekularen Konkurrenzversuchen, wie sie bei **2c–d** erforderlich gewesen wären, da Einwaagefehler und die Höhe des Umsatzes das Ergebnis nicht verändern.

– Bei einer primären Hydrid-Abstraktion tritt unabhängig von der Regioselektivität ein primärer IE auf – im Gegensatz zu **2c** und **2d**.

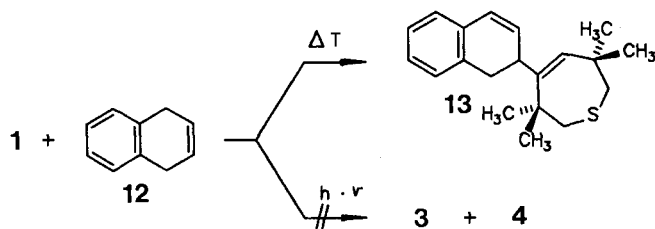
– Sekundäre IE spielen eine geringere Rolle als bei **2e**, so daß ihre Temperaturabhängigkeit vernachlässigt werden kann.

Die Gesamt-Produkt-IE wurden im Temperaturbereich von 30–95°C gemessen und daraus die primären IE berechnet. Der Zusammenhang zwischen dem Logarithmus des primären IE und dem Reziprokwert der absoluten Temperatur ist strikt linear, der Korrelationskoeffizient war > 0.993.

Die Auswertung nach der üblichen Methodik<sup>[25]</sup> ergab für einen einstufigen Ablauf:  $A_H/A_D = 0.9 \pm 0.1$ ,  $[\Delta E_A]^{H/D} = 3.3 \pm 0.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; für einen zweistufigen:  $A_H/A_D = 0.9 \pm 0.1$ ,  $[\Delta E_A]^{H/D} = 6.5 \pm 0.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

## 2.8. Versuche zur photochemischen Anregung des H-Transfers

Wenn die Wasserstoff-Übertragung mit **1** als Akzeptor pericyclisch abläuft, ist sie nach den Woodward-Hoffmann-Regeln<sup>[2]</sup> bei **12** thermisch verboten (statt dessen läuft eine langsame En-Reaktion zu **13** ab<sup>[11]</sup>), aber photochemisch erlaubt.



Auch an einen radikalischen Ablauf ist zu denken, der oft photochemisch induziert wird<sup>[26a]</sup>.

Zunächst haben wir die Lösung von **1** und **12** in Acetonitril unter Argon mit dem ungefilterten Licht einer Hg-Hochdrucklampe bestrahlt. In weiteren Versuchen setzten wir Aceton als Triplett-<sup>[26b]</sup> oder Methylbenzoat als Singulett-Sensibilisator<sup>[27]</sup> zu. Stets hatten sich die Ausgangsverbindungen zu 10–30% in eine Vielzahl von Produkten umgesetzt. Es entstand aber nie **3** oder **4**. Dagegen wirkte Benzophenon nicht als Triplett-Sensibilisator<sup>[26b]</sup>, sondern als Dehydrierungsmittel<sup>[26c]</sup> anstelle von **1**.

Für das Ausbleiben der photochemischen, pericyclischen H-Übertragung können zwei Effekte verantwortlich sein. Einerseits ist der Abstand der Wasserstoff-Atome in **12** zu groß, als daß sie mit den C-Atomen der Dreifachbindung einen energiearmen Sechsring-Übergangszustand ausbilden könnten. Andererseits könnten Photoreaktionen mit **12** schwierig sein, da **1** ein guter Quencher ist<sup>[28]</sup>.

## 3. Mechanismus des H-Transfers zwischen **1** und **2**

Alle Befunde entsprechen einem konzertierten Ablauf der Wasserstoff-Übertragung von **2** auf **1**. Vor allem aber sind viele von ihnen mit mehrstufigen, ionischen wie radikalischen Mechanismen nicht vereinbar, so daß letztere eindeutig auszuschließen sind.

### 3.1. Aussagen aus der Struktur der H-Donatoren

#### a) Zur Orbital-Symmetrie

Donatoren, bei denen der H-Transfer auf **1** thermisch als  $(\pi_s^2 + \sigma_s^2 + \sigma_s^2)$ -Prozeß Symmetrie-erlaubt<sup>[2]</sup> ist, werden dehydriert. Bei **2** und **13**<sup>[1]</sup> erfolgt die Aromatisierung chemoselektiv, bei 1,3-Cyclohexadien ist sie von einer Diels-Alder-Reaktion<sup>[1]</sup> begleitet. Dagegen zeigen ihre 1,4-Isomeren (1,4-Cyclohexadien<sup>[1]</sup>, **12**) nur Ausweichreaktionen, da bei ihnen der H-Transfer Symmetrie-verboten ist.

Bei zweistufig ablaufenden, thermischen Dehydrierungen sind die nichtkonjugierten 1,4-Isomeren dagegen deutlich reaktiver. Dies gilt für die primäre Hydridübertragung auf Chinone<sup>[29]</sup> wie für die primäre Abstraktion eines H-Radikals aus **12** durch Diphenylpikrylhydrazyl<sup>[30]</sup>.

#### b) Fehlen eines Substituenten-Einflusses

Bei einer primären Hydrid-Abstraktion wäre ein starker Einfluß von Substituenten in der 4-Stellung auf die im Übergangszustand entstehende positive Partialladung zu erwarten. Nach dem Hammond-Prinzip<sup>[31]</sup> kann man dies anhand der relativen Stabilität der intermediären Kationen diskutieren. Der Einfluß der Methoxy- und der Methoxycarbonyl-Gruppe in 4-Stellung von **2** (**8**, **9**) auf die Standard-Bildungsenthalpie ist in Tab. 3 gezeigt (AM1-Rechnungen).

Tab. 3. Vergleich der nach der AM1-Methode<sup>[1,19]</sup> berechneten Standard-Bildungsenthalpien [kJ mol<sup>-1</sup>] der Moleküle **2**, **8** und **9** mit denen der daraus durch Hydrid-Abstraktion gebildeten Kationen<sup>[a]</sup>

H-Donator	Molekül	Typ des Kations:		$\Delta\Delta H_0^{[b]}$
		Benzyl	Phenylallyl	
<b>2</b>	114.6	907.3	893.7	-0
<b>8</b>	-40.7	752.8	682.9	-55.5
<b>9</b>	-209.9	621.0	621.0	+72.0

<sup>[a]</sup> Angegeben ist die Position der Hydrid-Abstraktion. – <sup>[b]</sup> Zunächst wurden die Unterschiede der Bildungsenthalpien zwischen dem jeweils günstigsten Kation und dem Ausgangsmolekül berechnet. Die Werte für  $\Delta\Delta H_0$  erhält man, wenn man die Differenz bei **2** (779.1 [kJ mol<sup>-1</sup>]) gleich 0 setzt. Sie geben mithin an, ob die Hydridabstraktion in den beiden anderen Fällen günstiger (negativer Wert) oder ungünstiger ist.

Danach besitzt **9** die höchste und **8** die niedrigste Energiedifferenz zwischen der Ausgangsverbindung und dem stabileren Kation. Dies sollte zu einer entgegengesetzten Änderung der Geschwindigkeitskonstanten relativ zu der bei **2** führen (Tab. 3, letzte Spalte), wie wir es bei der Dehydrierung durch Chinone auch gefunden haben (Tab. 4<sup>[18,23]</sup>).

Bei der Dehydrierung von **8** wie von **9** durch **1** stellten wir aber statt starker induktiver oder mesomerer Effekte nur eine geringfügige Hemmung fest (Tab. 4).

Tab. 4. Relative Reaktivität ( $2 = 1$ ) von substituierten 1,2-Dihydronaphthalinen

Substituent	bei Dehydrierung durch oCA <sup>[a]</sup> DDQ		1
4-Methoxy	164 <sup>[18]</sup>	19 100 <sup>[18]</sup>	0,45
4-Methoxycarbonyl	0,10 <sup>[23]</sup>	0,057 <sup>[23]</sup>	0,43

<sup>[a]</sup> oCA: 3,4,5,6-Tetrachlor-1,2-benzochinon.

Die Annäherung von **1** mit seinen vier zur Dreifachbindung benachbarten Methylgruppen wird zumindest in einem cyclischen und damit sterisch anspruchsvollen Übergangszustand durch den Substituenten in 4-Stellung sterisch erschwert sein.

### 3.2. Kinetische Befunde

Die Dehydrierung von **2** durch **1** ist das erste Beispiel für einen intermolekularen Transfer von zwei Wasserstoff-Atomen, der kinetisch einfach verläuft. Wir fanden keinerlei Hinweise auf Intermediate, auf Reversibilität oder Parallelreaktionen. Das Fehlen eines Lösungsmittelleffektes entspricht einem pericyclischen oder radikalischen H-Transfer. Bei ionischem Ablauf unter primärem Hydrid-Transfer haben wir dagegen einen deutlichen Anstieg der Geschwindigkeit mit der Polarität des Lösungsmittels festgestellt<sup>[7]</sup>.

Schließlich ist die stark negative Aktivierungsentropie typisch für eine bimolekulare Reaktion mit hochgeordnetem Übergangszustand. Sie entspricht mit  $-138 \pm 15 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  den Befunden für andere cyclische Übergangszustände<sup>[32]</sup>. Beim stufenweisen H-Transfer liegt die Aktivierungsentropie meist deutlich höher<sup>[33,34]</sup>, nur beim Auftreten sterisch fixierter Ionenpaare kann sie ähnliche Werte annehmen<sup>[35]</sup>.

### 3.3. Befunde anhand markierter H-Donatoren

#### 3.3.1. Tracer-Versuche

Die hohe *cis*-Stereoselektivität, die wir bei der H-Abstraktion durch **1** fanden, ist für einen pericyclischen Ablauf strikt zu fordern. Bei mehrstufigen Mechanismen fehlt sie<sup>[5,33]</sup>, falls nicht langlebige Ionenpaare auftreten<sup>[18]</sup>.

Der Erhalt der molekularen Identität des Wasserstoffs bei der Übertragung von **2a** auf **1** ist ebenfalls durch einen konzentrierten Ablauf gut zu deuten.

#### 3.3.2. Folgerungen aus den Gesamt-IE

Aus den Gesamt-IE erhält man die entscheidenden Informationen, die einen zweistufigen Ablauf ausschließen.

##### a) Konsistenz der Einzel-IE

Schon eine qualitative Betrachtung der experimentellen Befunde (Tab. 5) zeigt, daß sowohl an C-1 als auch an C-2 primäre kinetische IE auftreten, wie man es für die konzentrierte Abspaltung beider Wasserstoff-Atome im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt fordern muß.

Die Gesamt-IE der beiden Stellungsisomeren **2c** und **2d** sind nahezu gleich groß, und der Wert für **2e** entspricht recht genau ihrem Produkt<sup>[25]</sup>.

Dagegen erwartet man bei einer zweistufigen H-Abstraktion einen deutlichen Unterschied zwischen **2c** und **2d**, der durch die durchweg ausgeprägte Regioselektivität des ersten Schrittes<sup>[18,36]</sup> bewirkt wird.

Die quantitative Untersuchung bestätigt dies. Mit einem Approximationsverfahren<sup>[25]</sup> haben wir zunächst die Einzel-IE für einen einstufigen Mechanismus berechnet. (Tab. 6) und mit ihrer Hilfe die Meßwerte simuliert (Tab. 5). Die primären IE an C-1 und C-2 konnten separat und mit hoher Genauigkeit berechnet werden; sie liegen in dem für H-Übertragungen üblichen Bereich.

Tab. 5. Gesamt-IE bei der Dehydrierung von deuterierten 1,2-Dihydronaphthalinen durch **1** (bei 80 °C in Toluol)

Ausgangsverbindung	Kinetischer Experimentell	Gesamt-IE <sup>[a,b]</sup> Ber. <sup>[d]</sup>		Gesamt-Produkt-IE <sup>[a,c]</sup> Ber. <sup>[d]</sup>	
		ein-	zweistufig	ein-	zweistufig
<b>2a</b>	—	—	—	7,1	7,2
<b>2c</b>	3,4	3,3	1,8	—	—
<b>2d</b>	3,6	3,5	3,1	—	—
<b>2e</b>	11,5	11,5	11,7	—	—

<sup>[a]</sup> Zur Größe des Fehlers siehe Kapitel 1 des Experimentellen Teils. — <sup>[b]</sup> Kinetische IE aus Konkurrenzversuchen mit **2**. — <sup>[c]</sup> Verhältnis der D<sub>2</sub>-/D<sub>0</sub>-Isotopomeren von **4** aus der intramolekularen Konkurrenz in den CHD-Gruppen. — <sup>[d]</sup> Simuliert unter Vorgabe einer ein- bzw. zweistufigen Übertragung der beiden Wasserstoff-Atome mit den IE (und beim zweistufigen Mechanismus der Regioselektivität) aus Tab. 6. Summe der Fehlerquadrate für einstufigen Ablauf: 0,04; für zweistufigen Ablauf: 2,93.

Tab. 6. Einzel-IE bei der Dehydrierung von **2** durch **1** (bei 80 °C in Toluol)

Übertragung der H-Atome	Primärer IE		Sekundäre IE <sup>[a]</sup>	Regioselektivität <sup>[b]</sup>
	1-H	2-H		
Einstufig	2,7	3,0	1,06	—
Zweistufig <sup>[c]</sup>	7,8	7,8	1,14	0,68

<sup>[a]</sup> Es werden gleichgroße sekundäre  $\alpha$ - und  $\beta$ -IE vorausgesetzt. — <sup>[b]</sup> Nur bei zweistufigem Ablauf zu diskutieren. 1,00 = ausschließliche Abstraktion von 2-H. — <sup>[c]</sup> Die Werte der primären IE von 1-H und 2-H ließen sich hier nicht unterscheiden, siehe Text.

Bei der analogen Rechnung für einen zweistufigen Ablauf mußten die primären IE an C-1 und C-2 gleich groß gesetzt werden, da die Zahl der Isotopomeren, die mathematisch unabhängige Werte lieferten, nicht ausreichte. Bei der Approximation stieg die Summe der Fehlerquadrate, die zur Berechnung der Gesamt-IE minimiert wird<sup>[25]</sup>, im Vergleich zum einstufigen Mechanismus auf den 70fachen Wert an. Man erkennt die Unbrauchbarkeit eines Modells mit zweistufigem Ablauf besonders an der extremen Abweichung, den der für **2c** simulierte Wert (1,8) vom Meßwert (3,4; Tab. 5) zeigt.

##### b) Tunnelanteil beim H-Transfer

Die relativ kleinen Werte für die primären IE, die für einen einstufigen Ablauf ermittelt wurden (Tab. 6), sprechen gegen einen Tunnelanteil, können diesen aber nicht ausschließen<sup>[37]</sup>. Dies gelingt aber anhand der Werte für  $A_{\text{H/A}_\text{D}}$

( $0.9 \pm 0.1$ ) und  $[\Delta E_A]^{H/D}$  ( $3.3 \pm 0.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), die wir aus der Temperaturabhängigkeit des primären IE bestimmt haben (Kap. 2.7.). Beide liegen gut innerhalb des Bereichs, der für einen Ablauf ohne Tunneln typisch ist<sup>[37]</sup>.

Wenn man aber einen zweistufigen Ablauf vorgibt, führt diese Diskussion zu einem Widerspruch. Der Wert des primären IE liegt dann mit 7.8 deutlich über dem maximalen klassischen Wert (ca. 5.6 bei 80°C), der für eine lineare C··H··C-Gruppierung im Übergangszustand berechnet wurde<sup>[37]</sup>. Dies spricht für einen deutlichen Tunnelanteil. Im Widerspruch dazu schließt aber der aus der Temperaturabhängigkeit des primären IE berechnete Wert für  $A_H/A_D$  ( $0.9 \pm 0.1$ ) ein Tunneln aus<sup>[37]</sup>.

### 3.4. Geometrie des Übergangszustandes

Nach einer Theorie von Kwart<sup>[38]</sup> sind die für den konzentrierten Mechanismus berechneten Werte für  $A_H/A_D$  und  $[\Delta E_A]^{H/D}$  (Kap. 2.7.) typisch für eine lineare, unsymmetrische Anordnung der C··H··C-Gruppierung. Doch ist diese Theorie selbst für die Wanderung nur eines einzelnen H-Atoms umstritten (vgl. Lit.<sup>[18]</sup>).

Beim synchronen Transfer zweier Atome sollte schon infolge der Geometrie der Ausgangsverbindungen eine Winkelung an den beiden wandernden H-Atomen bevorzugt sein. Dies bestätigen auch die AM1-Rechnungen. Wir haben diese Methodik bereits auf Reaktionen zwischen verschiedenen potentiellen Wasserstoff-Donatoren und -Akzeptoren angewandt<sup>[1]</sup>. Für die Reaktion zwischen **2** und **1** fanden wir trotz umfangreicher Bemühungen zwar nicht den Übergangszustand für eine radikalische H-Abstraktion, wohl aber den des pericyclischen H-Transfers (siehe Abb. 1). Die Bindungslängen und -winkel zwischen den sechs am cyclischen Übergangszustand beteiligten Atome entsprechen denen, die wir schon bei anderen Ausgangsverbindungen berechnet hatten<sup>[1]</sup>.

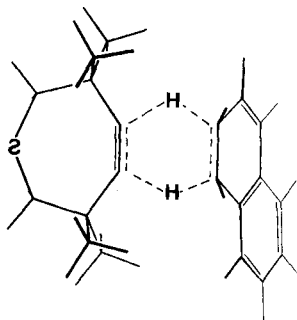


Abb. 1. Übergangszustand der synchronen Wasserstoffübertragung von **2** auf **1**, AM1-Rechnung

Doch bewirkt die Anellierung im H-Donator beim Übergang von 1,3-Cyclohexadien zu **2** eine leichte Abweichung von der Planarität<sup>[1]</sup>. Es liegt jetzt eine flache Wanne vor (Abknicken an den H-Atomen ca. 5°), da das großflächige Naphthalin-System den Methylgruppen so besser ausweichen kann.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Untersuchungen.

## Experimenteller Teil

1. *Allgemeine Verfahren* sind z. T. beschrieben<sup>[1,17]</sup>. – Bei der quantitativen GC wird *n*-Pentadecan als interner Standard verwendet; Säulen etc. siehe Lit.<sup>[1]</sup> – UV: Shimadzu UV-/Vis Recording Spectrometer 2100.

### Fehlergrenzen der Methoden

– Der systematische Fehler der Gehaltsbestimmung durch GC (bestimmt durch Aufarbeitung mehrerer Proben mit bekannten Zusammensetzungen) ist durch die statistische Streuung der GC-Messungen bedingt und beträgt bei 3 Bestimmungen ca.  $\pm 1.5\%$  (bei einem Umsatz von 20–80%). Die Fehler der Geschwindigkeitskonstanten betragen dadurch ca.  $\pm 4\%$ . Die Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten bei der Substituentenabhängigkeit sind auf 10% genau.

– Bei den  $D_0/D_n$ -Bestimmungen in **4** mit der GC/MS-Methode wird ein systematischer Fehler dadurch ausgeschlossen, daß stets die reinen Isotopomeren als Standard mitgemessen wurden. Werte für  $D_n$ -Anteile, die größer als 8% sind, zeigen (bei 5 Messungen pro Probe) eine statistische Streuung bei ca. 3% relativ. Meßwerte von unter 0.7% sind ungenau, unter 0.3% unsicher. Da der Gehalt an dem  $[D_4]$ -Isotopomer aus der Summe der anderen Isotopomeren errechnet wurde, können hier auch negative Werte auftreten.

– Bei den Produkt-Gesamt-Isotopeneffekten (IE) und den daraus berechneten Einzel-IE beträgt der Fehler ca. 6%, bei den kinetischen Gesamt-IE und den daraus berechneten Einzel-IE ca. 8%.

### 2. Ausgangsverbindungen und Vergleichssubstanzen: Vgl. auch Lit.<sup>[1]</sup>

#### 2.1. Massenspektren

a) *1,2-Dihydro-4-methoxynaphthalin*<sup>[18]</sup> (**8**): MS:  $m/z$  (%) = 160 (96)  $[M^+]$ , 145 (100)  $[M^+ - CH_3]$ , 129 (48)  $[M^+ - OCH_3]$ , 117 (50)  $[145 - CO]$ .

b) *Methyl-3,4-dihydro-1-naphthoat*<sup>[39]</sup> (**9**): MS:  $m/z$  (%) = 188 (34)  $[M^+]$ , 157 (10)  $[M^+ - OCH_3]$ , 129 (100)  $[C_{10}H_8]$ .

c) *Methyl-1-naphthoat*<sup>[23]</sup> (**11**): MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 186 (65)  $[M^+]$ , 155 (100)  $[M^+ - OCH_3]$ , 127 (25)  $[C_{10}H_7]$ .

d) *3-Isopropyliden-5,5-dimethyl-1-thia-4-cyclohexanon*<sup>[20]</sup> (**7**): MS:  $m/z$  (%) = 184 (67)  $[M^+]$ , 128 (60)  $[M^+ - C_4H_8]$ , 100 (45)  $[M^+ - OC_3H_7]$ , 95 (100)  $[M^+ - SC_4H_9]$ .

2.2. *Deuterierte 1,2-Dihydronaphthaline und Naphthaline*: Eingesetzt wurden: [*cis*-1,2- $D_2$ ]-1,2-Dihydronaphthalin (**2a**), [*trans*-1,2- $D_2$ ]-1,2-Dihydronaphthalin (**2b**), [1,1- $D_2$ ]-1,2-Dihydronaphthalin (**2c**), [2,2- $D_2$ ]-1,2-Dihydronaphthalin (**2d**), [1,1,2,2- $D_4$ ]-1,2-Dihydronaphthalin (**2e**). Die Synthesen sind beschrieben<sup>[17]</sup>; die Produkte waren zu über 99% rein (GC); die Isotopomerenbestimmung erfolgte massenspektrometrisch<sup>[17]</sup> (Tab. 7).

Tab. 7. Deuteriumgehalt der deuterierten Ausgangsverbindungen und Vergleichssubstanzen

Substanz	$D_0$	$D_1$	$D_2$	$D_3$	$D_4$
Isotopomere von <b>2</b>					
<b>2a</b>	0.2	3.3	96.5	–	–
<b>2b</b>	0.4	1.6	97.6	0.4	–
<b>2c</b>	0.4	0.6	99.0	–	–
<b>2d</b>	0.5	0.1	99.4	–	–
<b>2e</b>	0.6	–	0.4	1.7	97.3
Isotopomere von <b>4</b>					
[1- $D_1$ ]	3.3	96.7	–	–	–
[2- $D_1$ ]	2.8	97.2	–	–	–
[1,2- $D_2$ ]	2.2	1.3	96.5	–	–

### 3. Umsetzungen von 1 mit potentiellen Wasserstoff-Akzeptoren

3.1. *Kinetische Untersuchung der Umsetzung mit 2-Propanol*: Alle Umsetzungen werden analog zu 4.1. mit einem großen Überschuß 2-Propanol durchgeführt. In einem typischen Experiment werden 32.9 mg (0.195 mmol) 1 und 120 mg (2.01 mmol) 2-Propanol mit absol. Toluol auf 2.00 ml aufgefüllt. Die Temp. beträgt 60°C. Man entnimmt mindestens 5 Proben im Bereich des Umsatzes von 10–70% an 1 und bestimmt 3 (Abstoppen der Reaktion, Aufarbeitung und Analytik siehe 4.1.). Neben 3 entsteht nur Aceton. Die Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung beträgt  $k_1 = 1.42 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

In weiteren Versuchen wird die 2-Propanol-Konzentration geändert. Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster ( $k_1$ ) und zweiter Ordnung ( $k_2$ ) siehe Tab. 1.

#### 3.2. Umsetzung mit 2

3.2.1. *Produktanalyse*: Die Lösung von 87 mg (5.2 mmol) 1 und 68 mg (5.2 mmol) 2 in 1.0 ml absol. Toluol wird unter Argon im Thermostaten 72 h auf 80°C erhitzt. Man engt i. Vak. ein, destilliert den Rückstand im Kugelrohr (70°C/2 Torr) und löst das Destillat in ca. 0.5 ml Methanol. Nach 12 h bei –18°C kristallisiert Naphthalin (4) aus. Es wird abfiltriert und mit wenig kaltem Methanol gewaschen. Die methanolische Lösung wird eingengt, 12 h bei –18°C aufbewahrt und weiteres 4 abfiltriert. Schmp. 80°C (Lit.<sup>[40]</sup> 79–80°C).

Nach Entfernung des Lösungsmittels wird 3 im Kugelrohr bei 50°C/2 Torr destilliert und das Destillat in Deuteriochloroform aufgenommen. <sup>1</sup>H-NMR- und Massenspektrum entsprechen denen der authentischen Substanz<sup>[20,1]</sup>.

Die Struktur der Nebenprodukte wird durch Vergleich ihrer Retentionszeiten und Massenspektren (GC/MS-Methode) mit denen der authentischen Substanzen bestimmt: 5<sup>[1]</sup>, 6<sup>[1]</sup>, 7 (siehe 2.1.d).

3.2.2. *Zum Ablauf der Reaktion*: Die Lösung von 342 mg (2.03 mmol) 1 und 262 mg (2.01 mmol) 2 in 5.0 ml absol. Toluol wird unter Argon auf 80°C erhitzt. Nach 1 bzw. 6 h findet man (% GC): 1 66/20, 2 69/27, 3 33/78, 4 31/73, 6  $\leq 0.5/\leq 0.5$ , 7  $\leq 0.3/\leq 0.3$ . – Die Summe von 5 (als Maß für noch nicht umgesetztes 1) und 3 bleibt während der Reaktion konstant, ebenso die Summe von 2 und 4. – In Gegenwart von Luft- und Feuchtigkeit bilden sich die Nebenprodukte in erheblichem Umfang.

#### 3.3. Umsetzungen mit 12

3.3.1. *Vergleich der Reaktivitäten von 2 und 12*: Die Lösung von 145 mg (0.81 mmol) 1 sowie 105 mg (0.86 mmol) 2 oder 12 in 1.0 ml Toluol wird auf die angegebene Temperatur erwärmt. Aufarbeitung und Analyse siehe 4.1., Ergebnis siehe Tab. 8.

Tab. 8. Zur relativen Reaktivität von 2 und 12

Zeit [h]	Umsatz (% GC) an			Ausb. (% GC)			
	1	2	12	3 <sup>[a]</sup>	4	13 <sup>[b]</sup>	13 <sup>[b,c]</sup>
a) 2, bei 30°C							
6	17.4	11.0	–	17.4	11.0	–	–
24	47.4	33.7	–	47.7	33.7	–	–
b) 12, bei 30°C							
24	4.0	–	2.6	$\leq 1$	–	2.6	$\leq 1$
c) 12, bei 80°C							
6	62.8	–	41.6	15.9	–	32.2	9.4
24	100.0	–	57.2	28.6	–	36.6	20.6

<sup>[a]</sup> Bezogen auf 1. – <sup>[b]</sup> Bezogen auf 12. – <sup>[c]</sup> Didehydro-Derivat von 13, vgl. Text und Lit.<sup>[1]</sup>.

3.3.2. *Photochemische Umsetzungen*: Lösungen in Acetonitril, die je 0.4 M an 1 und an 12 sind, werden in Quarzgefäßen bei 12°C unter Argon mit einer Hg-Hochdrucklampe (Hanau TQ-718) 5 h bestrahlt. In anderen Versuchen werden Aceton oder Methylbenzoat (in *n*-Pentan) als Sensibilisator zugesetzt. Die Ausgangsverbindungen haben sich zu 10–30% in eine Vielzahl von Produkten umgesetzt, 3 ist nie nachzuweisen. – Benzophenon wirkt als Dehydrierungsreagenz.

#### 4. Kinetische Messungen zur Reaktion von 2 mit 1

4.1. *Durchführung der Messungen*: Die kinetischen Messungen werden in frisch über Natrium destilliertem Toluol unter Argon bei 80.0 ± 0.1°C durchgeführt. Nebenreaktionen (siehe 3.2.) müssen durch strikten Ausschluß von Wasser und Sauerstoff unterdrückt werden. Zum Abstoppen werden ca. 0.2 ml der Reaktionslösung mit 5.0 ml absol. THF und 5 Tropfen einer schwefelsauren Quecksilber(II)-acetatlösung<sup>[1]</sup> versetzt und 10 min mit Ultraschall behandelt. Man gibt 1.0 ml gesättigte NaHCO<sub>3</sub>-Lösung zu, trennt die organische Phase ab, trocknet sie mit CaCl<sub>2</sub> und engt i. Vak. bei 20°C ein. Der Gehalt an 2, 3, 4 und 5 wird dann durch GC bestimmt. Durch die Aufarbeitungsmethode wird das Ergebnis nicht verfälscht, wie anhand von Reaktionsgemischen, die durch Einwaage simuliert wurden, gezeigt werden konnte.

In 15 Meßreihen wurde die Konzentration an 1 zwischen 0.1 und 1.2 M, die an 2 zwischen 0.1 und 1.8 M variiert. Das Molverhältnis von 1 zu 2 lag bei den 15 Umsetzungen zwischen 1:18 und 12:1. Die Reaktion wurde von einem Bereich des Umsatzes von 5–10% und bis mindestens 65%, meist aber bis 75% mit je 6–9 Meßpunkten verfolgt. Bei äquimolaren Ansätzen und wenn ein Überschuß an 1 eingesetzt wurde, bestimmten wir den Umsatz anhand von 2 und 4. Bei Umsetzungen mit einem Überschuß an 2 wurde 3 mit Hilfe eines internen Standards bestimmt. Alle Umsetzungen wurden nach dem Geschwindigkeitsgesetz für eine Kinetik 2. Ordnung ausgewertet (mit 1. Teilordnung bezüglich beider Komponenten), Umsetzungen mit einem großen Überschuß an einer Komponente zusätzlich nach dem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung. Der Korrelationskoeffizient war stets  $\geq 0.999$ . – Die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung betrug  $k_2 = 3.22 \cdot 10^{-4} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

#### 4.2. Stabilität von 1 und 3

a) Die Lösung von 73 mg (0.43 mmol) 1 wird auf 80°C erhitzt. Nach 4 d sind noch 80% 1 vorhanden.

b) Eine Lösung von 18.9 mg (0.14 mmol) 2 und 13.8 mg (0.080 mmol) 3 in 0.5 ml Toluol wird 24 h auf 80°C erhitzt. Es entstehen weder 4 noch ein anderes Produkt.

4.3. *Lösungsmittelabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten*: Alle Reaktionen werden bei 80°C durchgeführt. Es entstehen stets nur die erwarteten Produkte (GC/MS). Für jedes Lösungsmittel werden drei Reaktionen mit unterschiedlicher Konzentration an 2 (0.60, 0.90, 1.20 M) durchgeführt. Die Konzentration an 1 beträgt immer 0.10 M. Der Korrelationskoeffizient liegt stets über 0.995. Ergebnisse siehe Tab. 2.

4.4. *Effekt eines Radikalfängers auf die Reaktionsgeschwindigkeit*: Die kinetischen Messungen werden bei 80°C in Toluol mit folgenden Konzentrationen durchgeführt: 0.100 M 1; 0.90 M 2; 0.102 M 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol. Es entstehen keine Nebenprodukte. Ergebnis:  $k_2 = 3.3 \cdot 10^{-4} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Korrelationskoeffizient: 0.9995).

4.5. *Bestimmung der Aktivierungsparameter*: Die Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  werden in absol. Toluol bei fünf Temperaturen bestimmt. Die Konzentration an 1 ist 0.100 M, die an 2 1.70 M. Angegeben sind die Werte für  $k_2$  [ $\text{l mol}^{-1} \text{ s}^{-1} 10^5$ ] und die Tem-

peratur: 4.86 (50°C), 9.67 (60°C), 16.37 (70°C), 32.17 (80°C), 110.21 (98°C). Ergebnis:  $\ln A = 13.9$ ;  $E_A = 64 \pm 6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_{(25^\circ\text{C})}^\ddagger = 62 \pm 6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta S_{(25^\circ\text{C})}^\ddagger = -138 \pm 14 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . (Bei der Auswertung nach der Arrhenius-Gleichung<sup>[22]</sup> beträgt der Korrelationskoeffizient  $-0.997$ ).

#### 4.6. Substituentenabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten

a) Bei **8**: Die Lösung von 10.2 mg **1**, 19.2 mg (0.148 mmol) **2** und 29.4 mg (0.175 mmol) **8** in 0.50 ml Toluol wird unter Argon im Gewindefläschchen 21 h auf  $80 \pm 0.1^\circ\text{C}$  temperiert. Es entstehen nur die erwarteten Produkte (GC/MS). Die Umsatzbestimmung erfolgt gaschromatographisch. Umsatz an **2** 23.9%; Verhältnis **10:4** = 0.57.

b) Bei **9**: 11.3 mg (0.067 mmol) **1**, 19.6 mg (0.151 mmol) **2** und 51.1 mg (0.272 mmol) **9** werden wie unter a) umgesetzt. Es entstehen nur die erwarteten Produkte (GC/MS). Umsatz an **2** 14.7%; Verhältnis **11:4** = 0.80. In beiden Fällen wird bei der Berechnung der relativen Reaktivität die Höhe des Umsatzes rechnerisch berücksichtigt<sup>[41]</sup>. Ergebnisse siehe Tab. 4.

#### 4.7. Überprüfung auf Zwischenstufen

a) <sup>1</sup>H-NMR-spektrometrisch: Eine Lösung von 57 mg (0.34 mmol) **1** und 45 mg (0.35 mmol) **2** in 1 ml [**D**<sub>8</sub>]Toluol wird im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrometer auf 80°C temperiert. Nach ca. 30 min zeigen sich zusätzlich nur die Signale von **3** und **4**.

b) UV-spektrometrisch: 33 mg (0.20 mmol) **1** und 5.3 mg (0.04 mmol) **2** werden in je 100 ml Acetonitril gelöst. Je 2 ml dieser Lösungen werden gemischt und das UV-Spektrum von 180–900 nm sofort sowie nach 0.5, 1 und 3 h in Quarzküvetten aufgenommen, die auf 80°C temperiert sind. Es entsteht nur das Additionsspektrum.

#### 5. Untersuchungen an deuterierten 1,2-Dihydronaphthalinen

##### 5.1. Intramolekulare Konkurrenz, Stereochemie der Dehydrierung

a) Die Lösungen von 19.0 mg (0.110 mmol) **1** und 18.0 mg (0.140 mmol) **2a** in je 1.0 ml Toluol werden gemischt, auf zwei Gewindefläschchen verteilt, mit Argon gespült und auf 80°C temperiert, bis der Umsatz an **2a** 48% beträgt.

b) Entsprechend verfährt man mit 30 mg (0.180 mmol) **1** und 20.0 mg (0.150 mmol) **2a**; Umsatz an **2a** ca. 83%.

c) Ebenso werden 13.1 mg (0.078 mmol) **1** mit 10.6 mg (0.081 mmol) **2b** zu 95% umgesetzt; Umsatz an **2b** ca. 95%.

Die Aufarbeitung erfolgt nach 4.1., die Isotopomerenbestimmung in **4** mit der GC/MS-Methode<sup>[17]</sup>. Angegeben sind für **2a** die Mittelwerte von je 2 Proben nach a) und b), die kaum differierten, bei **2b** von 2 Proben nach c).

Umsetzung von **2a**; [**D**<sub>n</sub>]-**4** [%]: 12.1 **D**<sub>0</sub>, 2.6 **D**<sub>1</sub>, 84.7 **D**<sub>2</sub>, 0.2 **D**<sub>3</sub>, 0.2 **D**<sub>4</sub>. – Umsetzung von **2b**; [**D**<sub>n</sub>]-**4** [%]: 3.3 **D**<sub>0</sub>, 93.2 **D**<sub>1</sub>, 3.6 **D**<sub>2</sub>, < 0.2 **D**<sub>3</sub>, 0.2 **D**<sub>4</sub>.

Bei der Berechnung der *cis*-Selektivität und des Gesamt-Produkt-IE von **2a** (Tab. 5) wird die nicht ganz vollständige Dideuterierung (Tab. 7) rechnerisch berücksichtigt.

##### 5.2. Intermolekulare Konkurrenzversuche

5.2.1. Durchführung und Meßergebnisse: Ca. 50 mg (ca. 0.38 mmol) des Gemisches von **2** mit einem seiner Isotopomeren (Molverhältnis von Isotopomer zu **2** bei **2c**: 1.33 und 0.61, bei **2d**: 1.38 und 1.04, bei **2e**: 1.11 und 0.81) und je 18 mg (0.11 mmol) **1** werden in 2.0 ml absol. Toluol gelöst und auf 2 bis 4 Gewindefläschchen verteilt. Nach 3 d bei 80°C wird wie in 4.1. aufgearbeitet und analysiert. **1** hat sich quantitativ umgesetzt. Durch GC/MS-Kopplung werden die Isotopomerenverhältnisse in **4** bestimmt. In Tab. 9 sind die Mittelwerte von je 2–4 Versuchen angegeben.

Die kinetischen Gesamt-IE wurden daraus mit der Korrekturgleichung von Bigeleisen<sup>[41]</sup> berechnet, siehe Tab. 5.

Tab. 9. Isotopomerenanteile in **4** bei intermolekularen Konkurrenzversuchen

Ausgangsverbindung	Molverhältnis <sup>[a]</sup>	Isotopomerenanteile [%] in <b>4</b>				
		<b>D</b> <sub>0</sub>	<b>D</b> <sub>1</sub>	<b>D</b> <sub>2</sub>	<b>D</b> <sub>3</sub>	<b>D</b> <sub>4</sub>
<b>2c</b>	1.331	68.5	31.5	—	—	—
	0.612	84.0	16.1	—	—	–0.1
<b>2d</b>	1.376	68.8	31.5	—	—	–0.2
	1.035	74.6	24.8	0.3	—	0.3
<b>2e</b>	0.808	91.4	—	8.6	—	–0.1
	1.110	89.6	—	10.4	—	—

<sup>[a]</sup> Relativ zu **2**.

5.2.2. Einzel-IE: Für die Bestimmung der Einzel-IE aus den Gesamt-IE ( $k_H/k_D$ ) durch Optimierungsrechnungen<sup>[25]</sup> werden in Abhängigkeit vom Mechanismus folgende Zusammenhänge benutzt: Bei **2a** ist der Gesamt-Produkt-IE beschrieben (intramolekulare Konkurrenz, siehe 5.1.), bei den anderen der kinetische Gesamt-IE (intermolekulare Konkurrenz mit **2**, siehe 5.2.1.).

– Konzertierter Mechanismus: **2a**:  $k_H/k_D = p_1 \cdot p_2 \cdot s^{-2}$ ; **2c**:  $k_H/k_D = p_1 \cdot s^3$ ; **2d**:  $k_H/k_D = p_2 \cdot s^3$ ; **2e**:  $k_H/k_D = p_1 \cdot p_2 \cdot s^6$ .

– Zweistufiger Mechanismus: **2a**:  $k_H/k_D = p \cdot s^{-1}$ ; **2c**:  $k_H/k_D = p \cdot s^2 \cdot [(1-x) \cdot s + x \cdot p]^{-1}$ ; **2d**:  $k_H/k_D = p \cdot s^2 \cdot [(1-x) \cdot p + x \cdot s]^{-1}$ ; **2e**:  $k_H/k_D = p \cdot s^3$ .

Primärer Einzel-IE:  $p_1 =$  in der 1-Position;  $p_2 =$  in der 2-Position;  $p =$  für den zweistufigen Fall, bei dem nicht zwischen  $p_1$  und  $p_2$  unterschieden werden kann, siehe Hauptteil.

Sekundäre Einzel-IE:  $s$ . Es wird vorausgesetzt, daß die sekundären  $\alpha$ - und  $\beta$ -IE innerhalb der Fehlergrenze der Methodik gleich groß sind.

Regioselektivität:  $x$ ; mit  $x = 1$ , wenn die Abstraktion ausschließlich aus der 2-Position erfolgt.

Ergebnisse siehe Tab. 6.

5.3. Temperaturabhängigkeit des primären IE: Lösungen von 100 mg (0.76 mmol) **2a** und der äquivalenten Menge **1** in 1.00 ml Toluol werden bei sieben Temperaturen (s.u.) erhitzt, bis der Umsatz an den 1,2-Dihydronaphthalinen  $\geq 90\%$  beträgt (je nach Temperatur 3–35 h). Aufarbeitung und Analytik siehe 4.1. Die Summe der **D**<sub>0</sub>- und **D**<sub>2</sub>-Isotopomeren von **4** lag stets über 97% (Mittelwert: 98.2%). Über je zwei Messungen gemittelte Gesamt-IE und Temperatur: 10.0 (30°C), 8.3 (50°C), 7.7 (60°C), 7.2 (70°C), 7.0 (80°C), 6.3 (95°C).

Für einen zweistufigen Mechanismus ergeben sich für die primären IE (Gesamt-IE =  $p \cdot s^{-1}$ ; mit  $s = 1.14$ , vgl. Tab. 6): 11.4 (30°C), 9.4 (50°C), 8.8 (60°C), 8.2 (70°C), 8.0 (80°C), 7.1 (95°C) und für einen konzertierten Ablauf (Gesamt-IE =  $p^2 \cdot s^{-2}$ ; mit  $s = 1.06$ , vgl. Tab. 6): 3.35 (30°C), 3.05 (50°C), 2.94 (60°C), 2.85 (70°C), 2.77 (80°C), 2.66 (95°C). Trägt man den natürlichen Logarithmus des primären IE gegen  $T^{-1}$  auf, so ergibt sich für den zweistufigen Mechanismus:  $A_H/A_D = 0.86 \pm 0.1$ ;  $\Delta E_A^{H/D} = 6.5 \pm 0.9 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Korrelationskoeffizient = 0.9933) und für den konzertierten Ablauf:  $A_H/A_D = 0.91 \pm 0.14$ ,  $\Delta E_A^{H/D} = 3.3 \pm 0.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Korrelationskoeffizient = 0.9966).

5.4. Isotopomengehalt in **3**: 76 mg (0.58 mmol) **2a** und 108 mg (0.64 mmol) **1** werden in 1.0 ml Toluol bei 80°C vollständig umgesetzt. Mit der GC/MS-Methode wird der Deuteriumgehalt in **3** bestimmt. Dabei dient das nichtmarkierte **3** (MS: siehe Lit.<sup>[1])</sup> als Vergleichssubstanz. Ergebnis: 87.6 **D**<sub>0</sub>, 0.1 **D**<sub>1</sub>, 12.0 **D**<sub>2</sub>, 0.4 **D**<sub>3</sub>, –0.1 **D**<sub>4</sub>.



- [<sup>1</sup>] 20. Mitteilung: T. Gerres, A. Heesing, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1431–1437, voranstehend.
- [<sup>2</sup>] N. T. Anh, *Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung*, 1. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, **1972**, S. 224.
- [<sup>3</sup>] M. T. Reetz, *Tetrahedron* **1973**, *29*, 2189–2194.
- [<sup>4</sup>] F. Stoos, J. Rocek, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2719–2723; G. B. Gill, S. Hawkins, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 742–743; P. S. Virk, *Fuel* **1979**, *58*, 149–151; K. R. Brower, J. Pajak, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3970–3973; P. Müller, N. Pautex, H. Hagemann, *Chimia* **1988**, *42*, 414–416.
- [<sup>5</sup>] A. Heesing, W. Müllers, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 9–18.
- [<sup>6</sup>] J. O. Metzger, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 914–915; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 889.
- [<sup>7</sup>] M. Brock, H. Hintze, A. Heesing, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 3727–3736.
- [<sup>8</sup>] B. M. Trost, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1847–1851; A. Heesing, W. Müllers, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 24–35.
- [<sup>9</sup>] W. von E. Doering, J. W. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4534–4535.
- [<sup>10</sup>] L. A. Paquette, M. A. Kesselmayr, R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 284–291, und dort zitierte Literatur.
- [<sup>11</sup>] J.-P. Hagenbuch, B. Stampfli, P. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3934–3935.
- [<sup>12</sup>] S. Hünig, H. R. Müller, W. Thier, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 368–377; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 271.
- [<sup>13</sup>] C. Willis, R. A. Back, J. M. Parsons, J. G. Purdon, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4451–4456; D. J. Pasto, D. M. Chipman, *ibid.* **1979**, *101*, 2290–2296.
- [<sup>14</sup>] A. Krebs, H. Colberg, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 2007–2014.
- [<sup>15</sup>] C. I. F. Watt, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1988**, *57*–112.
- [<sup>16</sup>] A. Thibblin, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 853–858; L. Xie, W. H. Saunders, *ibid.* **1991**, *113*, 3123–3130; M. Schalbach, G. Scherer, H. H. Limbach, *ibid.* **1991**, *113*, 3550–3558.
- [<sup>17</sup>] H. Wehage, A. Heesing, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 209–215, und dort zitierte Literatur.
- [<sup>18</sup>] R. Radtke, H. Hintze, K. Rösler, A. Heesing, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 627–633, und dort zitierte Literatur.
- [<sup>19</sup>] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902–3909; Programm MOPAC, Version 6.0, QCPE Nr. 581.
- [<sup>20</sup>] A. Krebs, H. Kimling, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 2074–2084.
- [<sup>21</sup>] W. Spang, W. Hanack, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 2025–2027.
- [<sup>22</sup>] R. Ebisch, E. Fanghänel, W. D. Habicher, R. Hahn, K. Unverfehrt, *Chemische Kinetik*, Verlag Chemie, Weinheim, **1980**, S. 28.
- [<sup>23</sup>] K. Rösler, Diplomarbeit, Univ. Münster, **1986**.
- [<sup>24</sup>] M. Brock, A. Heesing, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1925–1927.
- [<sup>25</sup>] R. Radtke, A. Heesing, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 621–626. — Zur Multiplikatitivität von IE vgl. *ibid.*, Fußnote<sup>17)</sup>. — Als  $[\Delta E_A]^{H/D}$  ist die Differenz  $[\Delta E_A]^D - [\Delta E_A]^H$  angegeben.
- [<sup>26</sup>] N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin-Cummings Publ., Menlo Park, Californien, **1978**. — [<sup>26a</sup>] S. 362. — [<sup>26b</sup>] S. 352. — [<sup>26c</sup>] S. 368.
- [<sup>27</sup>] N. Yamasaki, Y. Inoue, T. Yokoyama, A. Tai, *J. Photochem. Photobiol.* **1989**, *A48*, 465–467.
- [<sup>28</sup>] N. J. Turro, M.-F. Chow, S. Kanfer, M. Jacobs, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 3–6.
- [<sup>29</sup>] Da bei der endothermen Abstraktion eines Hydrid-Ions intermediär aus den beiden isomeren Dihydroarenen dieselben Kationen entstehen, hat nach dem Hammond-Prinzip<sup>[31]</sup> die stabilere, konjugierte Ausgangsverbindung die höhere Aktivierungsenergie.
- [<sup>30</sup>] E. A. Braude, A. G. Brook, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1954**, 3574–3578.
- [<sup>31</sup>] G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 334–338.
- [<sup>32</sup>] R. W. Hoffmann, *Aufklärung von Reaktionsmechanismen*, 1. Aufl., G. Thieme, Stuttgart, **1976**, S. 35.
- [<sup>33</sup>] G. Giese, A. Heesing, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2373–2380.
- [<sup>34</sup>] M. J. Manka, R. L. Brown, S. E. Stein, *Int. J. Chem. Kinet.* **1987**, *19*, 943–957.
- [<sup>35</sup>] R. Paukstatt, M. Brock, A. Heesing, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2579–2592.
- [<sup>36</sup>] Bei der Hydrid-Abstraktion von C-2 durch OCA<sup>[18]</sup> und Trityl-Kationen<sup>[33]</sup> bildet sich das stärker stabilisierte Intermediat. Lediglich DDQ zeigt eine Bevorzugung von 1-H<sup>[35]</sup>.
- [<sup>37</sup>] L. Melander, W. H. Saunders, Jr., *Reaction Rates of Isotopic Molecules*, J. Wiley & Sons, New York, **1980**, Kap. 5.2.
- [<sup>38</sup>] H. Kwart, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 401–408.
- [<sup>39</sup>] J. Vebrel, R. Carrie, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **2**, **1982**, 161–166.
- [<sup>40</sup>] R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 61. Ed., CRC Press, Boca Raton, Florida, **1980**.
- [<sup>41</sup>] J. Bigeleisen, M. Wolfsberg, *Adv. Chem. Phys.* **1958**, *1*, 15–76.

[412/91]

## CAS-Registry-Nummern

1: 26825-18-3 / 2: 447-53-0 / 2 (Benzyl-Kation): 73979-59-6 / 2 (Phenylallyl-Kation): 41636-41-3 / 8 (Benzyl-Kation): 123624-71-5 / 8 (Phenylallyl-Kation): 41636-55-9 / 9 (Benzyl-Kation): 139493-68-8 / 9 (Phenylallyl-Kation): 139493-69-9 / 12: 612-17-9 / 13: 139493-67-7 / D<sub>2</sub>: 7782-39-0 / 2-Propanol: 67-63-0