

Organische Chemie

Mechanistische Studien zur thermischen und homogen-kataly-
sierten Dehydrierung von 1,4-Cyclohexadien

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften im Fachbereich Chemie
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von:
Dipl.-Chem. Horst Hintze
aus Münster

- 1987 -

Dekan:

Prof. Dr. J. Grobe

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. A. Heesing

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung:

Tag der Promotion:

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. A. Heesing

im Organisch-Chemischen Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster in der Zeit von Mai 1984 bis Januar 1987 angefertigt.

Ich danke meinem verehrten Lehrer für die Aufgabenstellung sowie für seine Hilfe und die zahlreichen Anregungen während der Durchführung.

INHALTSVERZEICHNIS

HAUPTTEIL

	Seite
1. Einleitung.....	1
2. Synthesen der deuterierten 1,4-Cyclohexadiene	
2.1. Auswahl der Edukte und Synthesmöglichkeiten indizierter 1,4-Cyclohexadiene.....	5
2.2. Synthesen der indizierten 1,3-Butadiene.....	7
2.3. Alternativer Syntheseweg der stereoselektiv indizierten 1,4-Cyclohexadiene.....	10
2.4. Zusammenstellung der synthetisierten 1,4-Cyclohexadiene.....	12
3. Synthesen deuterierter Benzole.....	13
4. Analytik deuterierter Verbindungen	
4.1. Massenspektrometrische Isotopenverhältnismessungen	
4.1.1. Verfahren zur Isotopenanalyse.....	14
4.1.2. Fehlerbetrachtung.....	16
4.2. Gaschromatographische Isotopomerentrennung.....	17
4.3. Zur Stereochemie im [cis-3,6-D ₂]- und [trans-3,6-D ₂]-1,4-Cyclohexadien.....	19
4.3.1. IR- und Raman-spektroskopische Analyse.....	21
4.3.2. Pyrolyse indizierter 1,4-Cyclohexadiene.....	23
5. H/D-Isotopeneffekte	
5.1. Grundlagen zum Isotopeneffekt	
5.1.1. Primäre H/D-Isotopeneffekte.....	25
5.1.2. Sekundäre Isotopeneffekte.....	26
5.2. Meßmethoden.....	27
6. Wasserstoffübertragung auf Chinone	
6.1. Literaturbefunde und Auswahl der Redox-Systeme.....	29
6.2. Reaktionsbedingungen und Produktanalyse.....	32
6.3. Bestimmung der Gesamt-Isotopeneffekte.....	32
6.4. Bestimmung der Stereochemie der Reaktion.....	36
6.5. Einzel-Isotopeneffekte.....	37

6.6.	Mechanismus der Reaktion.....	43
7.	Temperaturabhängigkeit des primären Isotopeneffektes bei der Dehydrierung von 1,4-Cyclohexadien durch Chinone	
7.1.	Grundlagen zur Temperaturabhängigkeit des primären Isotopeneffektes.....	45
7.2.	Literaturbefunde.....	46
7.3.	Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des primären Isotopeneffektes.....	49
7.4.	Auswertung und Diskussion der Methode.....	50
8.	Homogen-katalysierte Disproportionierung von 1,4-Cyclohexadien	
8.1.	Disproportionierung an kolloidalem Nickel	
8.1.1.	Literaturbefunde.....	55
8.1.2.	Ablauf der Reaktion.....	57
8.1.3.	Tracer-Studie zum H/D-Scrambling und Deuterium-Verlust.....	62
8.1.4.	Tracerstudien zur Stereochemie der Reaktion.....	64
8.1.5.	Aussagen zum Mechanismus aus den Gesamt-Isotopeneffekten.....	66
8.1.6.	Mechanismus der Disproportionierung.....	72
8.2.	Disproportionierung am ZIEGLER-Katalysator des Systems Nickel(II)acetylacetonat/Triethylaluminium	
8.2.1.	Literaturbefunde.....	76
8.2.2.	Auswahl des Katalysators.....	77
8.2.3.	Reaktionsbedingungen und Produktanalyse.....	78
8.2.4.	Kinetik der Reaktion.....	79
8.2.5.	Mechanismus der Disproportionierung.....	83
9.	Zusammenfassung.....	86

EXPERIMENTELLER TEIL

Seite

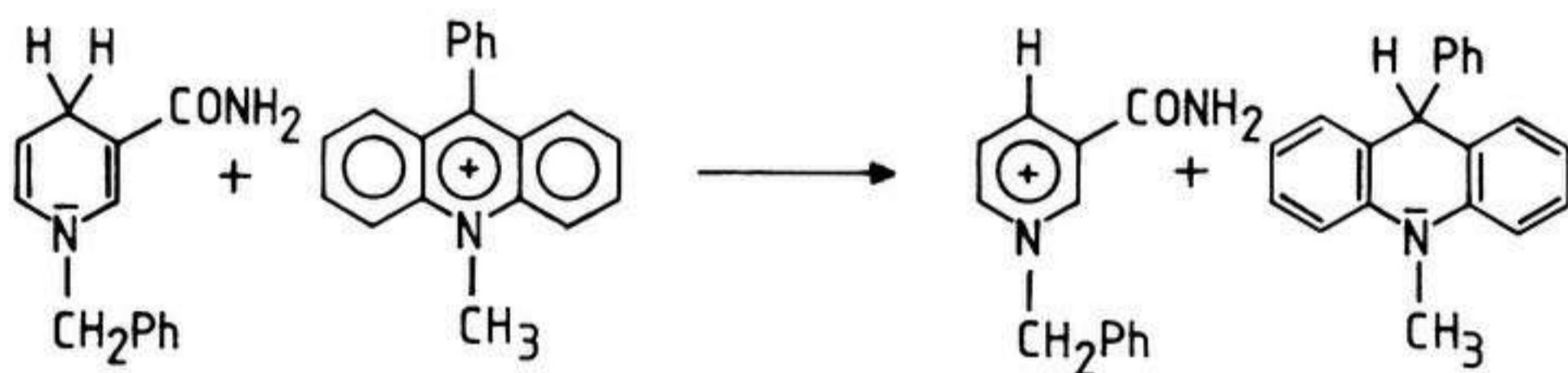
1.	Allgemeine Methoden.....	93
2.	Synthese von 1,4-Cyclohexadien.....	99
3.	Synthesen indizierter Verbindungen	
3.1.	[3,3,6,6-D ₄]-1,4-Cyclohexadien.....	100
3.2.	[3-D ₁]-1,4-Cyclohexadien.....	101
3.3.	[cis-3,6-D ₂]-1,4-Cyclohexadien.....	102
3.4.	[trans-3,6-D ₂]-1,4-Cyclohexadien.....	104
3.5.	[1,2-D ₂]-1,4-Cyclohexadien.....	106
3.6.	Weitere Versuche zur Synthese von [trans-3,6-D ₂]- 1,4-Cyclohexadien.....	108
3.7.	[1-D ₁]Benzol.....	110
3.8.	[1,4-D ₂]Benzol.....	110
3.9.	[1,2-D ₂]Benzol.....	110
4.	Pyrolyse indizierter 1,4-Cyclohexadiene.....	111
5.	Wasserstoffübertragung auf Chinone	
5.1.	Allgemeine Versuchsbedingungen und Produktanalyse.	112
5.2.	Bestimmung der Gesamt-Isotopeneffekte	
5.2.1.	Durch kinetische Messungen.....	112
5.2.2.	Durch intermolekulare Konkurrenz.....	114
5.2.3.	Intramolekulare Konkurrenz beim [3-D ₁]-1,4- Cyclohexadien.....	116
5.3.	Intramolekulare Konkurrenz beim [cis-3,6-D ₂]- und [trans-3,6-D ₂]-1,4-Cyclohexadien.....	117
5.4.	Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des primä- ren Isotopeneffektes.....	117
6.	Katalytische Disproportionierung von 1,4- Cyclohexadien	
6.1.	Disproportionierung an kolloidalem Nickel	
6.1.1.	Allgemeine Versuchsbedingungen.....	119
6.1.2.	Produktanalyse.....	120

6.1.3.	Bildung von polymeren Nebenprodukten bei längeren Reaktionszeiten.....	121
6.1.4.	Einfluß der Nickelbromidkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit.....	122
6.1.5.	Reaktionsordnung bezüglich 1,3- und 1,4-Cyclohexadien.....	122
6.1.6.	Intramolekulare Konkurrenz beim [cis-3,6-D ₂]-, [trans-3,6-D ₂]- und [3-D ₁]-1,4-Cyclohexadien.....	124
6.1.7.	Tracerstudie mit [1,2-D ₂]- und [3,3,6,6-D ₄]-1,4-Cyclohexadien.....	125
6.1.8.	Kinetische Gesamt-Isotopeneffekte durch intermolekulare Konkurrenz.....	126
6.2.	Disproportionierung am ZIEGLER-Katalysator des Systems Ni(C ₅ H ₇ O ₂) ₂ /Al(C ₂ H ₅) ₃	
6.2.1.	Allgemeine Versuchsbedingungen.....	128
6.2.2.	Produktanalyse.....	129
6.2.3.	Kinetik der Disproportionierung der isomeren Cyclohexadiene.....	130
	IR- und Raman-Spektren.....	133
	Literaturverzeichnis.....	137

HAUPTTEIL

1. Einleitung

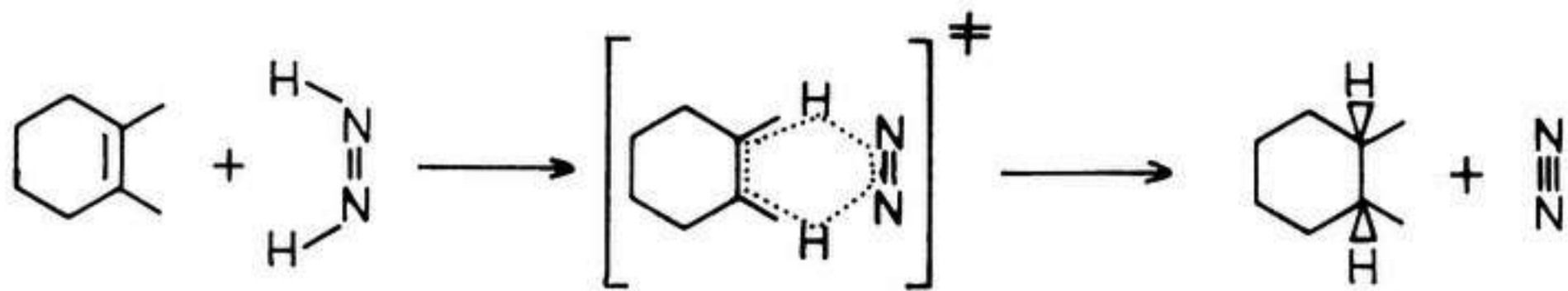
Intermolekulare Wasserstoffübertragungen zwischen organischen Molekülen finden aus verschiedenen Gründen Interesse¹⁾. Einerseits werden die Mechanismen kontrovers diskutiert, andererseits finden diese Reaktionen als zugleich effiziente und selektive präparative Methoden sowohl im Labor als auch in der industriellen Synthese ihre Anwendung²⁾. In neuerer Zeit nehmen zudem Kohlenwasserstoffe als potentielle Wasserstoffdonatoren in der Kohle- und Erdöltechnik an Bedeutung zu³⁾. Ferner können Modellreaktionen für biologisch relevante Hydridübertragungen (z.B. $\text{NAD} \rightleftharpoons \text{NADH}$) hilfreiche Informationen über deren mögliche Mechanismen liefern, wie jüngere Untersuchungen an folgendem System zeigen⁴⁾:



Nach den grundlegenden Arbeiten von E. A. BRAUDE et. al.⁵⁾ unterscheidet man neben intramolekularen (H-Wanderung innerhalb eines Moleküls) zwischen intermolekularen H-Übertragungen (Donator \neq Akzeptor) und Disproportionierungen (Donator = Akzeptor), die alle sowohl thermisch als auch katalytisch realisiert werden können. Beide Reaktionstypen können über verschiedene Zwischenstufen bzw. Übergangszustände ablaufen:

1. Konzertierter Verlauf

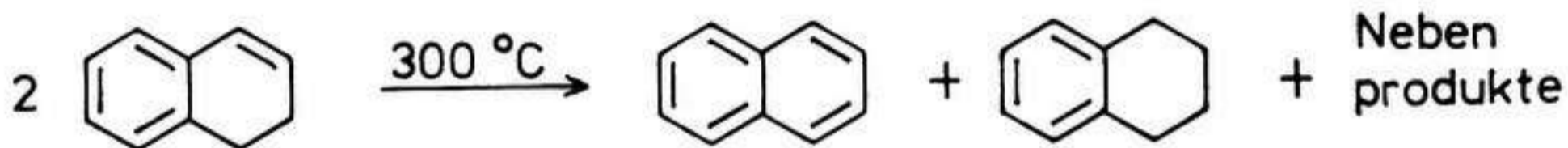
Synchrone Gruppenübertragungen werden häufig für H-Transferreaktionen vorgeschlagen, die nach den WOODWARD-HOFFMANN-Regeln⁶⁾ symmetrieeerlaubt sind. Ein Beispiel für diesen Verlauf stellt die Reduktion von olefinischen Doppelbindungen durch Diimine dar⁷⁾:



2. Stufenweiser Verlauf

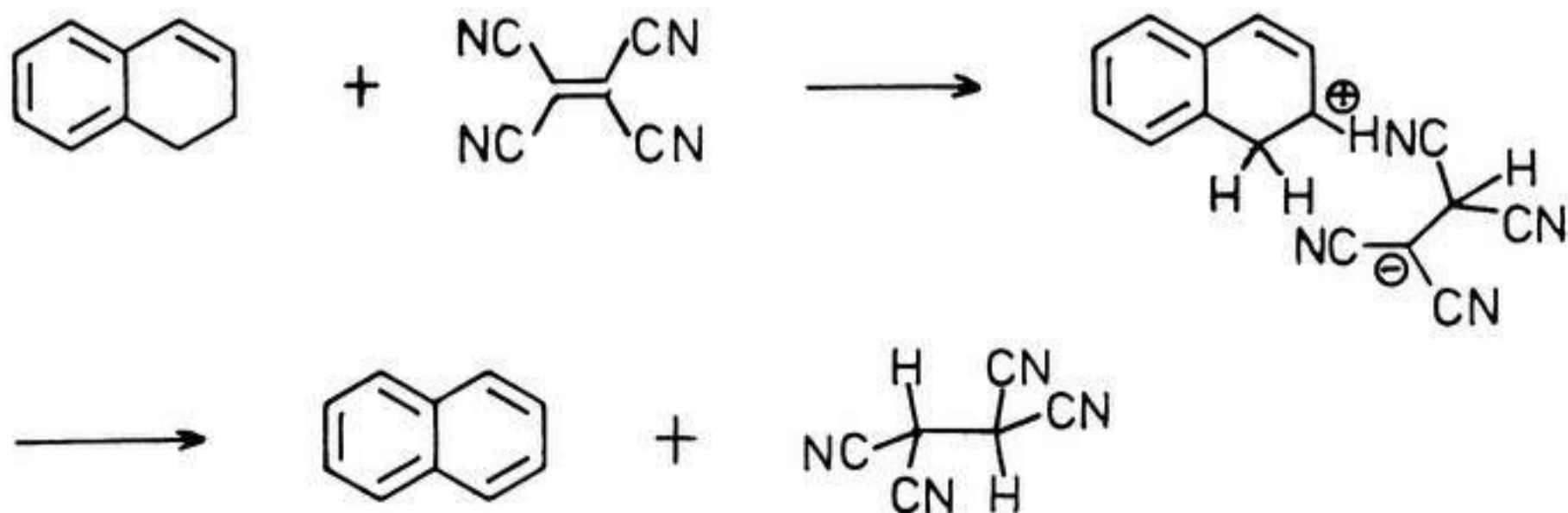
Die Übertragung zweier Wasserstoffe erfolgt in zwei zeitlich getrennten Schritten unter Ausbildung einer mehr oder weniger langlebigen Zwischenstufe. Die Wasserstoffe können als Radikale (H^\cdot), als Ionen (H^- , H^+) oder im Zuge eines SET (Single-Electron-Transfer)-Mechanismus (e^- , H^+ , e^-) übertragen werden.

Als Beispiel für eine radikalische Reaktion sei die thermische Disproportionierung von 1,2-Dihydronaphthalin genannt



Untersuchungen in unserem Arbeitskreis anhand von stereospezifisch deuterierten Edukten bewiesen einen stereounselektiven Verlauf⁸⁾ und schlossen somit einen pericyclischen Transfer aus, wie er zuvor von GILL u. HAWKINS⁹⁾ nur auf Grund von kinetischen Daten postuliert wurde.

Ionische Intermediäre konnte W. MÜLLERS dagegen bei der stereospezifischen cis-Dehydrierung von 1,2-Dihydronaphthalin durch Tetracyanoethylen mit Hilfe von Isotopeneffekten beweisen¹⁰⁾:



SET-Mechanismen können als Grenzfall einer Hydridübertragung angesehen werden, in dem der primäre Elektronentransfer geschwindigkeitsbestimmend ist. So kann die Dehydrierung von NADH-Analoga in Abhängigkeit von den Oxidationspotentialen der Akzeptoren nach beiden mechanistischen Extremfällen realisiert werden¹¹⁾.

Unter den thermisch induzierten Wasserstoffübertragungen fand die Dehydrierung von Dihydroaromaten durch elektro-negativ substituierte Chinone besondere Beachtung, z.B. in der Synthese von Referenzsubstanzen für metabolistische Folgeprodukte der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe¹²⁾.

Für diese Systeme werden in der Literatur überwiegend konzentrierte und ionische Mechanismen diskutiert. Während R. PAUKSTAT für die Aromatisierung von 1,2-Dihydroarenen einen zweistufigen Verlauf beweisen konnte¹³⁾, steht für die analoge Reaktion der reaktiveren 1,4-Dihydroaromaten - bei der neben den Symmetrieregeln auch die sterischen Voraussetzungen für einen pericyclischen Übergangszustand günstig sind^{6b)} - eine abschließende Untersuchung zum Mechanismus noch aus.

Gegenstand im 1. Teil dieser Arbeit ist eine mechanistische Studie zur Dehydrierung von 1,4-Cyclohexadien durch elektrophile Chinone mit der Zielsetzung, die Natur des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes aufzuklären. Hierfür wurden mehrere regio- und stereoselektiv deuterierte Edukte synthetisiert und unter milden Bedingungen mit Chinonen dehydriert. Dabei wurden nach verschiedenen Verfahren die Isotopeneffekte und die Stereochemie der Reaktionen bestimmt.

Katalytische Wasserstoffübertragungen stellen in der organischen Chemie eine interessante Alternative zur katalytischen Hydrierung mit molekularem Wasserstoff dar, weil sie oft unter milden Bedingungen chemo- und regioselektiv verlaufen¹⁴⁾. Als H-Donatoren kommen den Hydroaromaten auf Grund ihrer leichten Verfügbarkeit und hohen Reaktivität besondere Bedeutung zu. Im Gegensatz zu den durch lösliche Übergangsmetallkomplexe katalysierten Reaktionen - deren

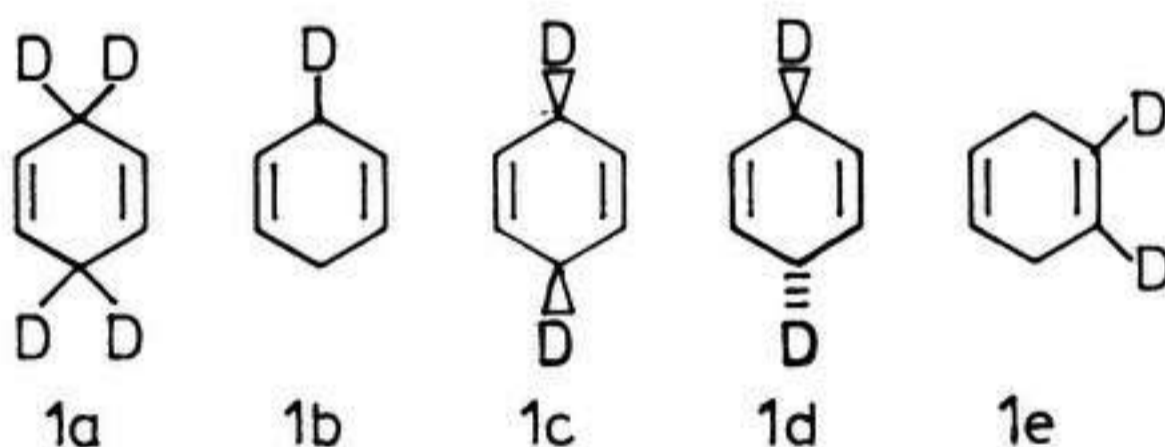
Mechanismen im Einklang mit elementaren Reaktionsweisen und Bindungsverhältnissen der Übergangsmetallchemie stehen¹⁵⁾ - liegen für die durch Metalle und Metalloxide katalysierten Übertragungen vergleichsweise wenig mechanistische Untersuchungen vor, die eine exakte Formulierung des Reaktionsverlaufes ermöglichen. Dabei ist von besonderem Interesse, ob der H-Akzeptor an der Dehydrierung des Donators beteiligt ist, oder ob De- und Hydrierung zwei getrennte Schritte sind. Die Palladiumkatalysierten heterogenen Disproportionierungen von Cyclohexen¹⁶⁾ und 1,2-Dihydronaphthalin¹⁷⁾ stellen jeweils Beispiele für einen der beiden Reaktionswege dar.

Im 2. Teil dieser Arbeit wird die homogen katalysierte Disproportionierung des 1,4-Cyclohexadiens an geeigneten Nickelkatalysatoren untersucht, wobei mit Hilfe von regio- und stereoselektiv deuterierten Edukten insbesondere der Dehydrierungsschritt einer detaillierten Studie unterzogen wurde.

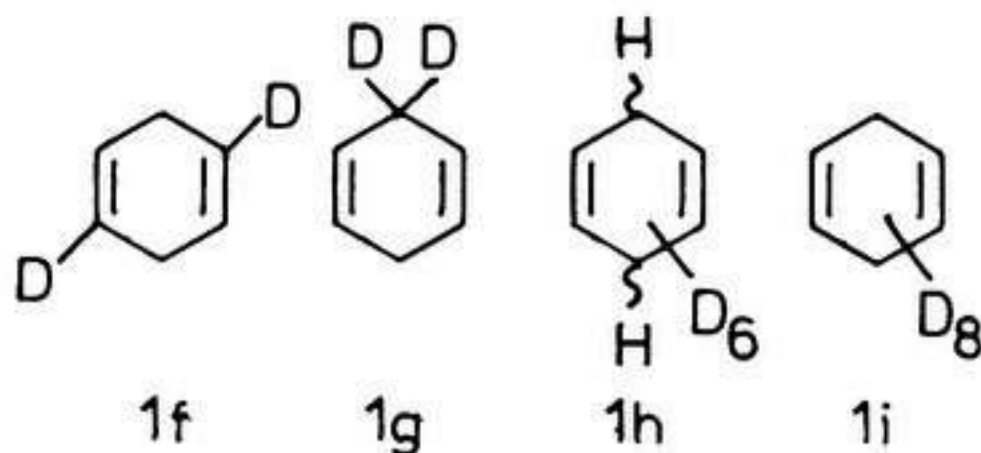
2. Synthesen der deuterierten 1,4-Cyclohexadiene

2.1. Auswahl der Edukte und Synthesemöglichkeiten indizierter Cyclohexadiene

Entscheidend für die Aussagekraft von Isotopeneffekten und Tracerstudien ist die Qualität der eingesetzten Edukte bezüglich der Regio- und Stereospezifität sowie des Indizierungsgrades des eingeführten Isotops. Insbesondere werden kinetische Untersuchungen durch Anteile des niedrigerindizierten Isotopomers von $> 5\%$ auf Grund dessen höherer Reaktivität zunehmend verfälscht. Diese Fehlerquelle wirkt sich bei Isotopomeren, die in mehreren äquivalenten Positionen Deuteriummarkiert sind, stärker aus als bei Verbindungen, in denen nur ein Teil dieser Wasserstoffe substituiert ist. Die Zahl der möglichen Synthesewege für das Zielmolekül wird durch diese Randbedingungen oft stark reduziert. Synthetisiert wurden in dieser Arbeit die folgenden Isotopomeren des 1,4-Cyclohexadiens:



Hiervon sind die Isotopomere 1a - 1d literaturbekannt. Jedoch wurden gerade von den entscheidenden, stereoselektiv indizierten Verbindungen 1c und 1d bezüglich der Stereochemie und des Indizierungsgrades unzureichende Reinheiten erzielt¹⁸⁾. Insbesondere wurde 1c in dieser Arbeit erstmalig als „Reinsubstanz“ mit einer sterischen Reinheit von > 90 Prozent synthetisiert. Nicht beschrieben wurde bislang die Verbindung 1e. Die Synthesen der Vorstufen für 1a, 1b und 1e konnten hinsichtlich des Indizierungsgrades und der chemischen Reinheit optimiert werden. Literaturbekannt sind neben den Verbindungen 1a - 1d die Isotopomere 1f - 1i:

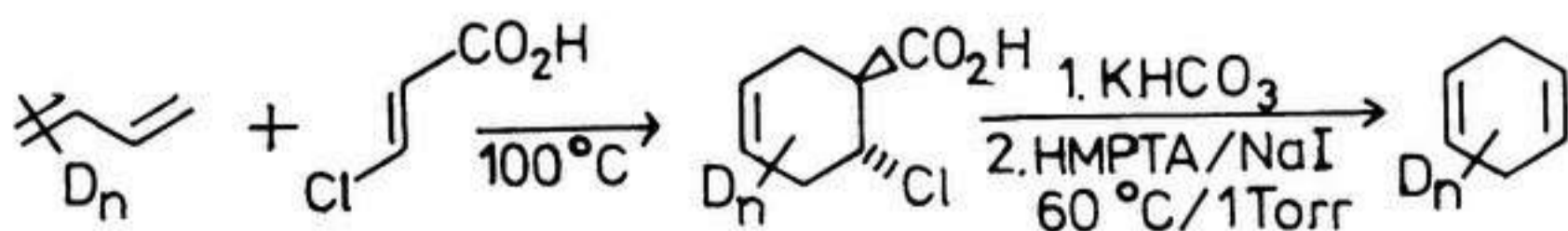


Die durch BIRCH-Reduktion der Aromaten gut zugänglichen Isotopomere 1h und 1i¹⁹⁾ sind auf Grund der Kumulation von Isotopeneffekten und der fehlenden Stereospezifität in 1h für mechanistische Untersuchungen kaum geeignet. Das Isotopomer 1f ist durch Funktionsgruppenumwandlung aus 1,4-Cyclohexandion nur als Gemisch mit dem isomeren 1,3-Cyclohexadien erhältlich²⁰⁾. Ferner wurde auf die Synthese von 1g aus dem entsprechenden deuterierten 1,3-Butadien verzichtet, da es nicht mehr mechanistische Informationen liefert, als sie bereits aus 1a - 1e verfügbar sind.

Alle Synthesen der in dieser Arbeit eingesetzten Isotopomeren des 1,4-Cyclohexadiens verlaufen über eine DIELS-ALDER-Reaktion der entsprechenden indizierten 1,3-Butadiene, um das C₆-Kohlenstoffgerüst aufzubauen.

Für diese Schlüsselreaktion bieten sich reaktive Dienophile wie Malein- und Fumarsäurederivate an, aus deren Cycloadditionsprodukten dann die Cyclohexadiene durch oxidative Biscarboxylierung mit Bleitetraacetat zugänglich sind.

S. WOLFFE stellte jedoch ein H/D-Scrambeln beim Einsatz von Maleinsäureanhydrid zur Synthese von 1a fest²¹⁾. Eigene Vorversuche²²⁾ ergaben darüberhinaus in Übereinstimmung mit Literaturbefunden²³⁾, daß die Umsetzungen mit Bleitetraacetat Produkte mit Benzolgehalten von bis zu 50 Prozent lieferten. Einer aufwendigen und verlustreichen Reinigung mittels präparativer Gaschromatographie bzw. über das Tetrabromaddukt²⁴⁾ wurde der folgenden, von W. P. NORRIS²⁵⁾ entwickelten Alternative der Vorzug gegeben:



Die Cycloaddition verläuft zwar nur mit mäßigen Ausbeuten -

Variationen der Versuchsparameter brachten keine wesentlichen Verbesserungen²²⁾ - ; bei der thermischen intramolekularen β -Eliminierung entsteht jedoch in guten Ausbeuten und unter milden Bedingungen ein sehr reines Produkt (> 99.5 %), so daß auf eine weitere Reinigung verzichtet werden konnte. Eigene frühere Untersuchungen²²⁾ an Hand der Isotopomeren la und lb konnten darüber hinaus ein H/D-Scrambeln während der Synthese ausschließen.

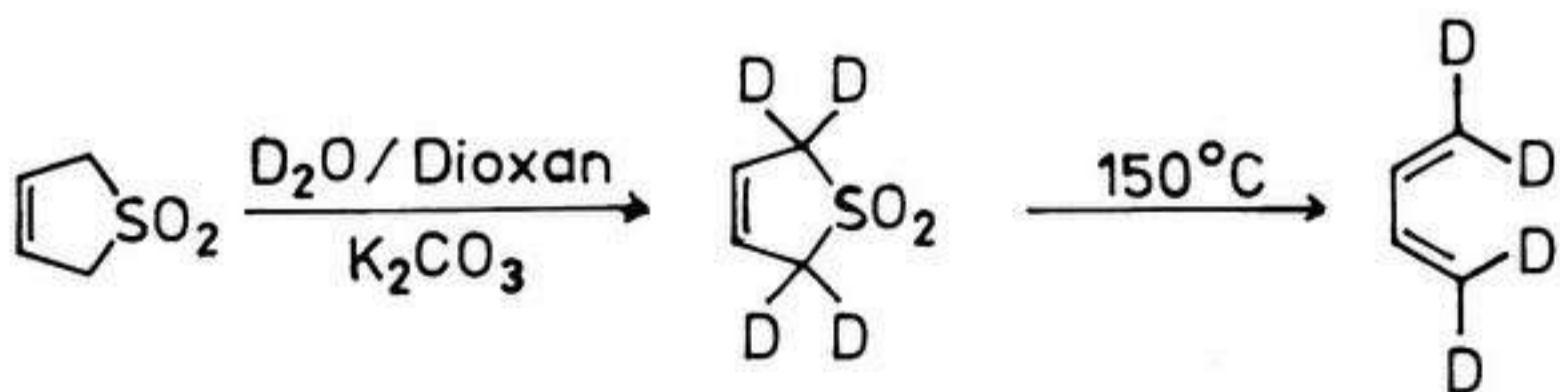
Die Position der Deuteriumatome im 1,4-Cyclohexadien ergab sich aus der Integration und dem Kopplungsmuster im $^1\text{H-NMR}$ -, sowie der Zahl und Multiplizität der Signale in den rausch- und off-resonance-entkoppelten $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren.

Der Indizierungsgrad der Isotopomeren wurde durch massenspektrometrische Isotopenverhältnismessungen (siehe Kap. 4.1.) ermittelt. Die sterische Anordnung der Deuteriumatome in den Isotopomeren lc und ld wurde auf mehreren unabhängigen Wegen bestimmt (siehe Kap. 4.3.).

2.2. Synthesen der indizierten 1,3-Butadiene

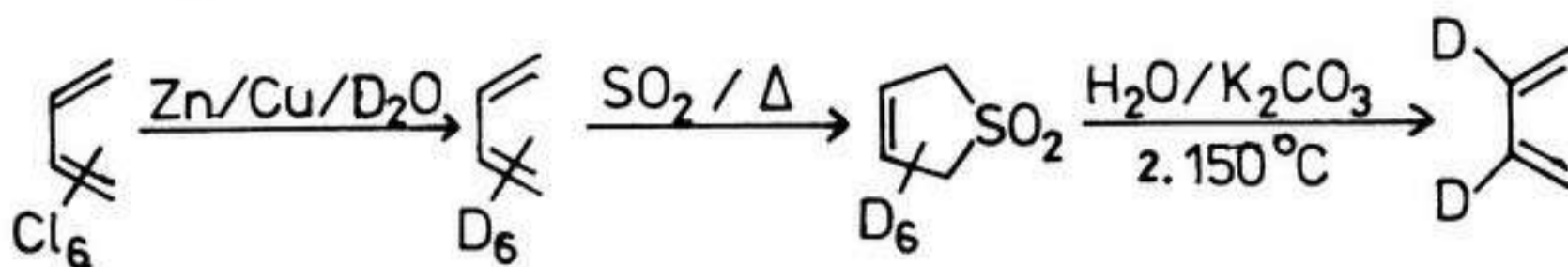
Die Synthesen der indizierten 1,3-Butadiene erfolgten nach literaturbekannten Verfahren oder wurden für einzelne Stufen in Analogie zu Literaturangaben durchgeführt. Dabei mußten die Literaturvorschriften, die zum Teil unvollständig und/oder nicht korrekt waren, optimiert werden, um die für unsere Untersuchungen erforderlichen, hohen Ansprüche an den Indizierungsgrad und die sterische Reinheit zu erfüllen (siehe Exp. Teil).

[1,1,4,4- D_4]-1,3-Butadien²⁶⁾



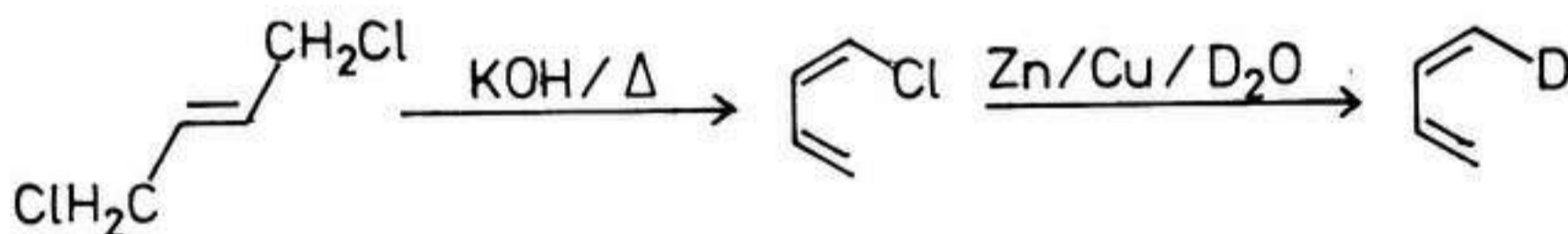
Der Indizierungsgrad konnte auf 99.6% D_4 gesteigert werden (Lit.²⁶⁾ 95.5% D_4).

[2,3-D₂]-1,3-Butadien



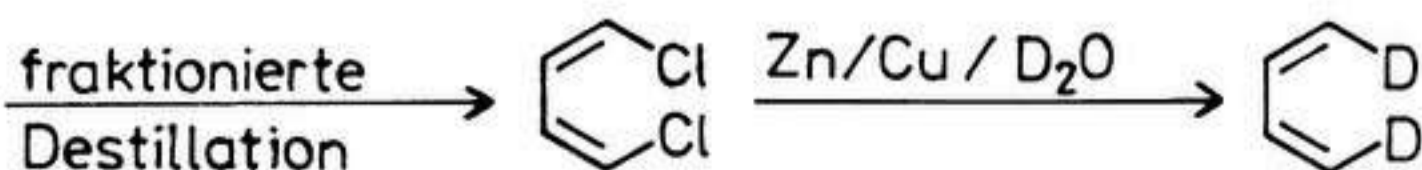
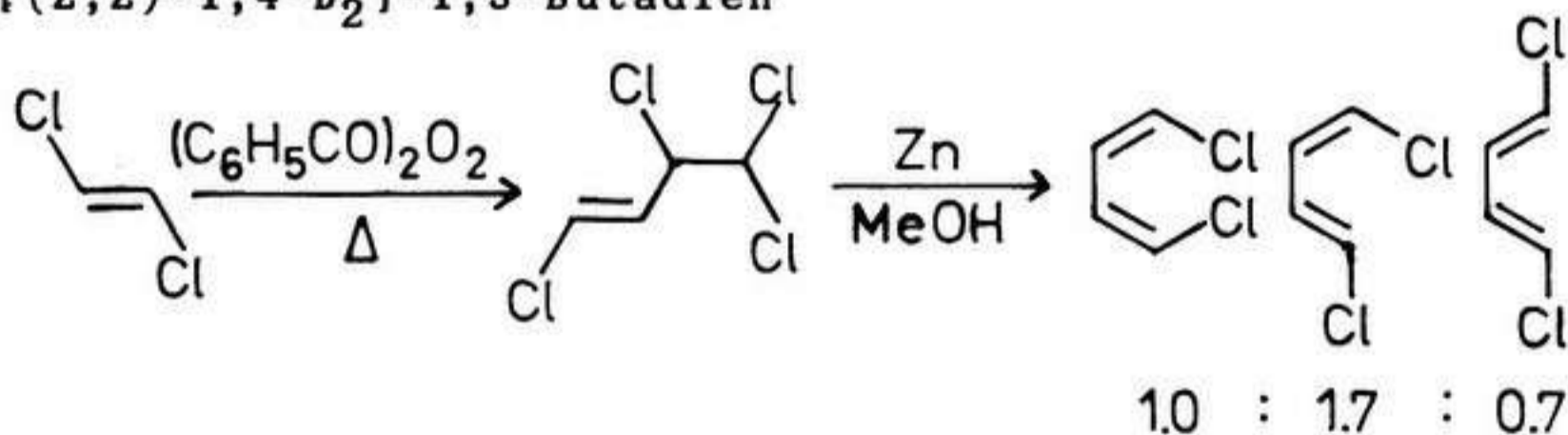
Die Darstellung des Hexadeutero-1,3-butadiens erfolgte in Analogie zur Vorschrift von CRAIG u. FOWLER²⁷⁾ unter Ausbeutesteigerung auf > 90%. Das in 2,3-Stellung dideuterierte Butadien wies nach wiederholtem D/H-Austausch mit 98.4% D₂ einen deutlich höheren Deuteriumgehalt auf als der in der Literatur²⁸⁾ angegebene Wert von 86.0% D₂. Damit liegt dieses Isotopomer in der für kinetische Messungen erforderlichen Reinheit vor.

[(Z)-1-D₁]-1,3-Butadien



Die Reduktion des (Z)-1-Chlor-1,3-butadiens wurde in Analogie zu einer Vorschrift von STEPHENSON²⁹⁾ durchgeführt. Der von P. MÜLLER¹⁸⁾ angegebene Indizierungsgrad von 95.0% D₁ konnte auf 99.3% D₁ gesteigert werden.

[(Z,Z)-1,4-D₂]-1,3-Butadien



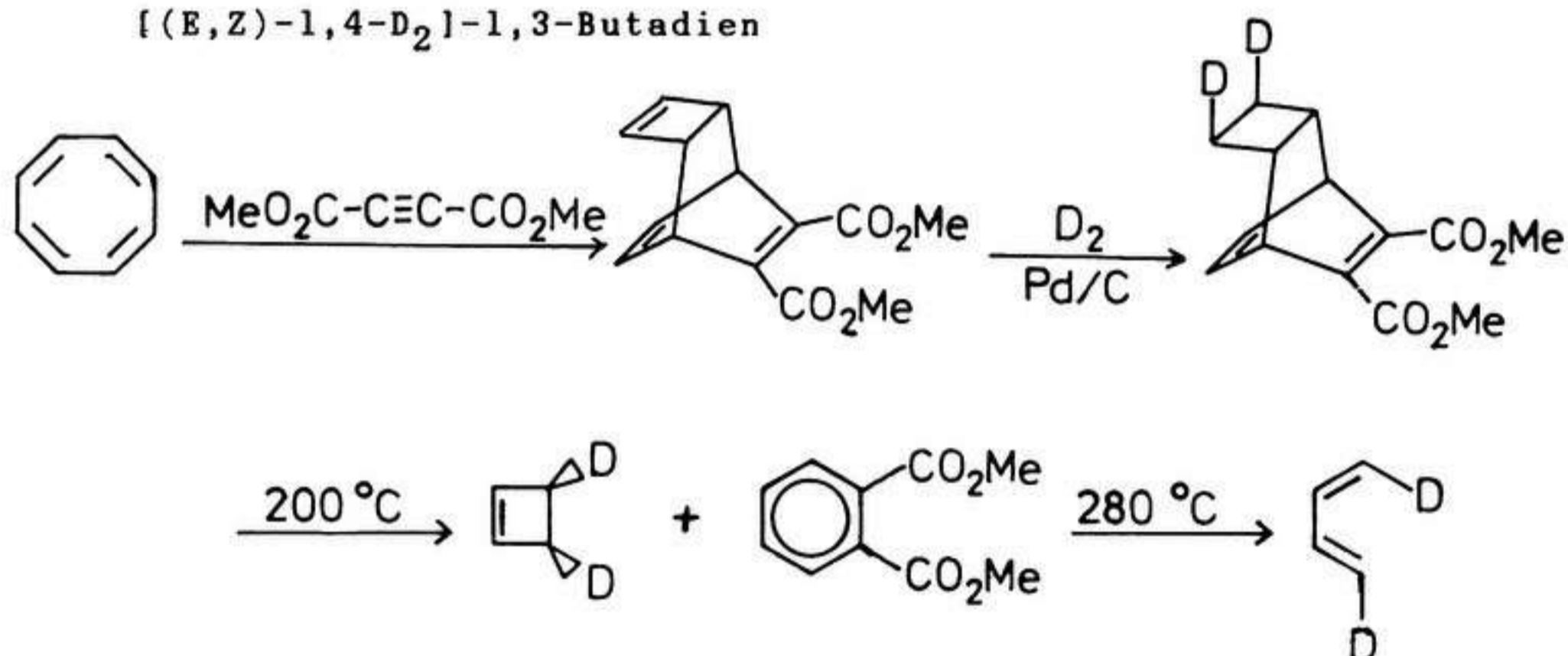
(Z,Z)-1,4-Dichlor-1,3-butadien konnte aus dem nach PORRI und AGLIETTO³⁰⁾ erhaltenen Isomerengemisch durch Destillation in reiner Form (97.5%) erhalten werden. Die Reduktion nach

STEPHENSON²⁹⁾ zum deuterierten Butadien verlief unter Ausbeutesteigerung und Retention: der Anteil des (E,Z)-Isomeren war laut ¹H-NMR-Spektrum < 5% bei einem Indizierungsgrad von 96.0% D₂ (bestimmt im CHD).

Dieser Syntheseweg zum (Z,Z)-konfigurierten 1,3-Butadien hatte sich in der Literatur als schwer reproduzierbar bezüglich der stereochemischen Reinheit und des Indizierungsgrades erwiesen:

P. MÜLLER¹⁸⁾ konnte mit dieser Methode das gewünschte Isotopomer nur in einer für unsere Zwecke unbrauchbaren Reinheit synthetisieren. Der Anteil des (E,Z)-Isomeren betrug ca. 30% bei einem Indizierungsgrad von ca. 85% D₂.

[(E,Z)-1,4-D₂]-1,3-Butadien



Der zum (Z,Z)-Isomer analoge Syntheseweg über das (E,Z)-Dichlorbutadien erschien nicht sinnvoll, da die Reduktion der E-konfigurierten Chlorbutadiene laut STEPHENSON unter teilweisem Verlust der Stereochemie verläuft²⁹⁾. Auch P. MÜLLER erhielt auf diesem Wege nur ein ld, das mit ca. 30% lc verunreinigt war und einen D₂-Gehalt von nur 85% aufwies¹⁸⁾, der für kinetische Messungen nicht ausreicht.

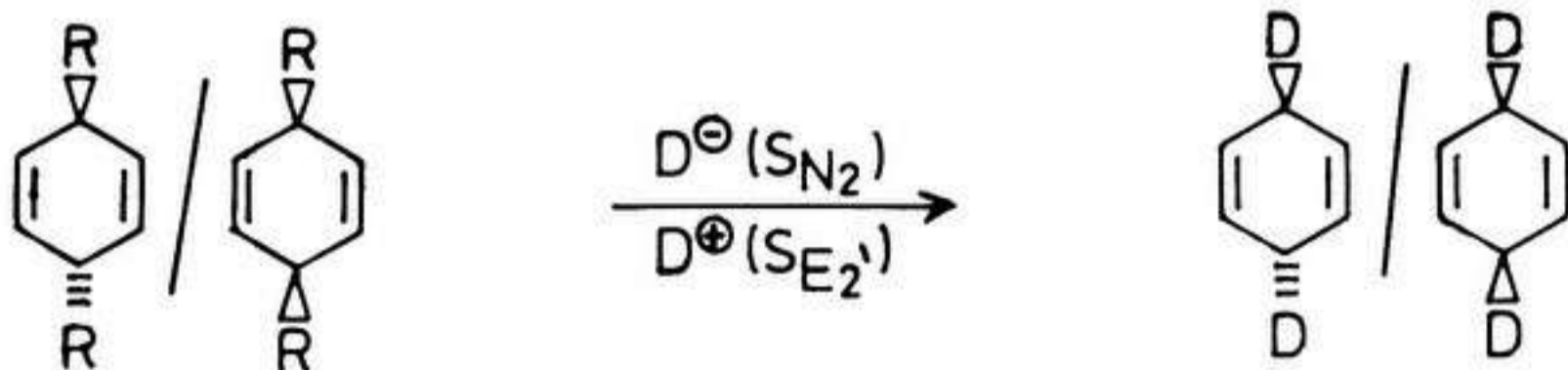
Daher wurde dieses Butadien auf dem von I. FLEMING angegebenen Syntheseweg³¹⁾ in ausreichender Reinheit synthetisiert. Das (E,Z)-konfigurierte 1,3-Butadien wird durch eine stereospezifische, Palladium-katalysierte cis-Deuterierung einer in einem tricyclischen System eingebundenen Cyclobuten-Einheit und zwei aufeinanderfolgende pericyclische Reaktionen (Retro-Diels-Alder-Reaktion, konrotatorische Ringöffnung) erhalten.

Diese Synthese ist in der Literatur jedoch nur unvollständig mit experimentellen Angaben belegt und hat sich zudem als schlecht reproduzierbar erwiesen. So erhielt P. MÜLLER ein Produkt mit einem unzureichenden Indizierungsgrad von 85% D_2 ^{52d}). Die in dieser Arbeit erreichten Werte von 92% (bzw. 95% im 2. Ansatz) D_2 sind dagegen hinreichend hoch für kinetische Messungen und entsprechen annähernd dem von FLEMING angegebenen Wert von 96% D_2 ³¹).

Die stereochemische Reinheit wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Das Verhältnis von E- zu Z-Wasserstoffen entsprach im ¹H-NMR-Spektrum dem theoretischen Wert von 1.00. Diese Analyse ist allerdings kritisch zu bewerten, da ein äquimolares Gemisch der (E,Z)- und (E,E)-Isomeren das gleiche Integrationsverhältnis liefert. Eine zusätzliche Absicherung der sterischen Reinheit ergibt sich aus der Pyrolyse des [trans-3,6- D_2]-1,4-Cyclohexadiens (zu > 85%; siehe Kap. 4.3.).

2.3. Alternativer Syntheseweg der stereoselektiv indizierten 1,4-Cyclohexadiene

Die Darstellung der Isotopomere lc und ld aus einem für beide Verbindungen gut zugänglichen Precursor war die Zielsetzung des folgenden Syntheseweges. Dabei sollten die Zielmoleküle durch nukleophile oder elektrophile Substitution an 1,4-Cyclohexadienen erhalten werden, die in 3,6-Stellung gute Austrittsgruppen tragen.



Von den literaturbekannten in 3- und 6-Stellung disubstituierten 1,4-Cyclohexadienen bietet sich das Bistrimethylsilylderivat an, dessen Synthese und Auftrennung in die Stereoisomeren beschrieben ist³²).

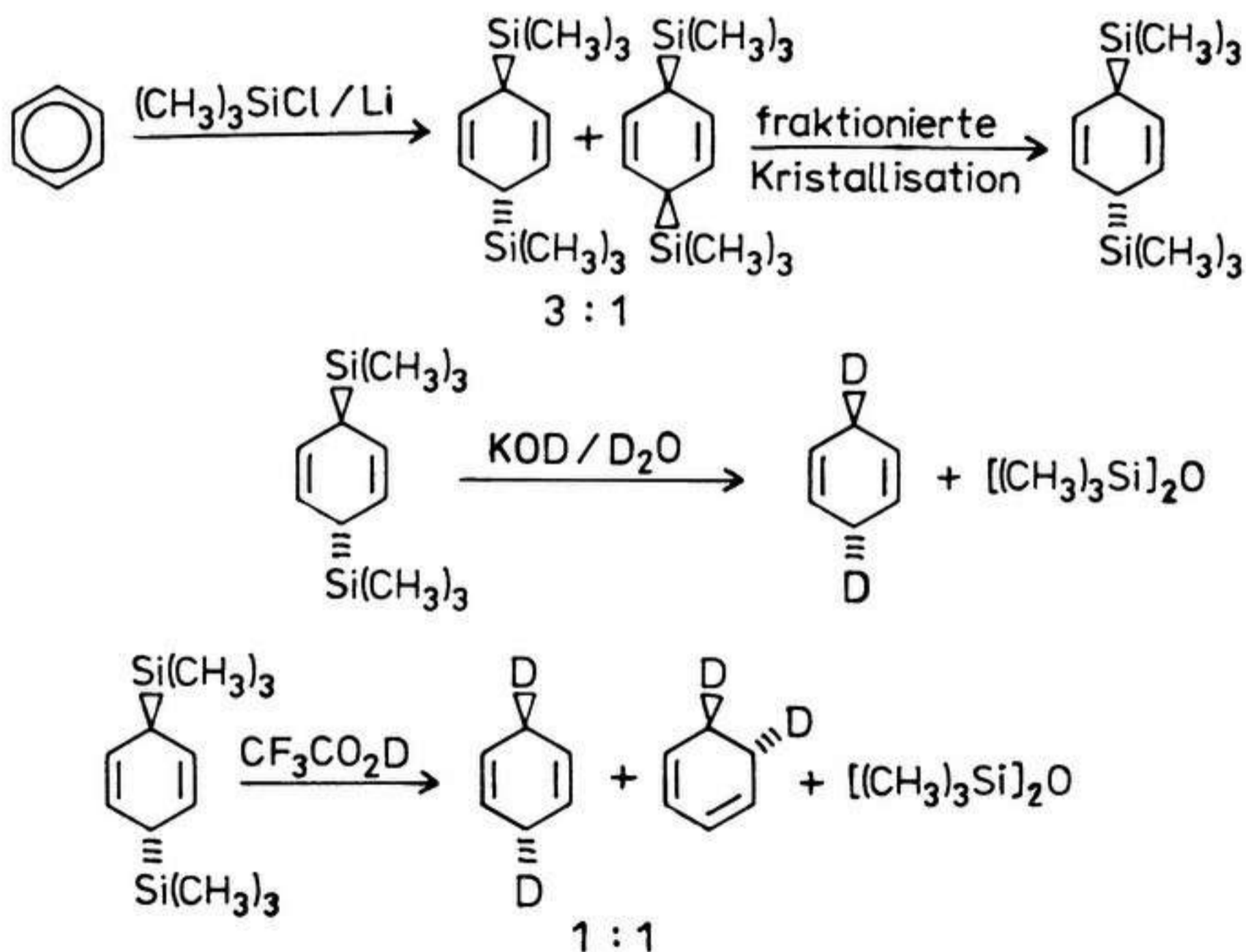
Die Silylgruppen lassen sich sowohl basisch als auch sauer substituieren. Die von DUNOGUES et al.³³) beschriebene ba-

sische Hydrolyse wurde von PLATT und OESCH³⁴⁾ zur Synthese von Tritiummarkiertem 1,4-Cyclohexadien aus Benzol und ³H₂O angewandt; der Mechanismus und die Stereochemie der Reaktion sind nicht näher untersucht.

Demgegenüber existieren mehrere Arbeiten jüngerer Datums zur Stereochemie bei S_E, -Reaktionen cyclischer und acyclischer Allylsilane³⁵⁾. T. HAYASHI et al.³⁶⁾ konnten für die Protodesilylierung eines chiralen, acyclischen Allylsilans mit Trifluoressigsäure[D] die anti-Stereoselektivität beweisen. Gleiche Ergebnisse erhielten sie bei anderen S_E, -Reaktionen chiraler Cyclopenten- und Cyclohexenallylsilane³⁷⁾.

Die Protodesilylierung des 3,6-Bistrimethylsilyl-1,4-cyclohexadiens ist nicht literaturbekannt.

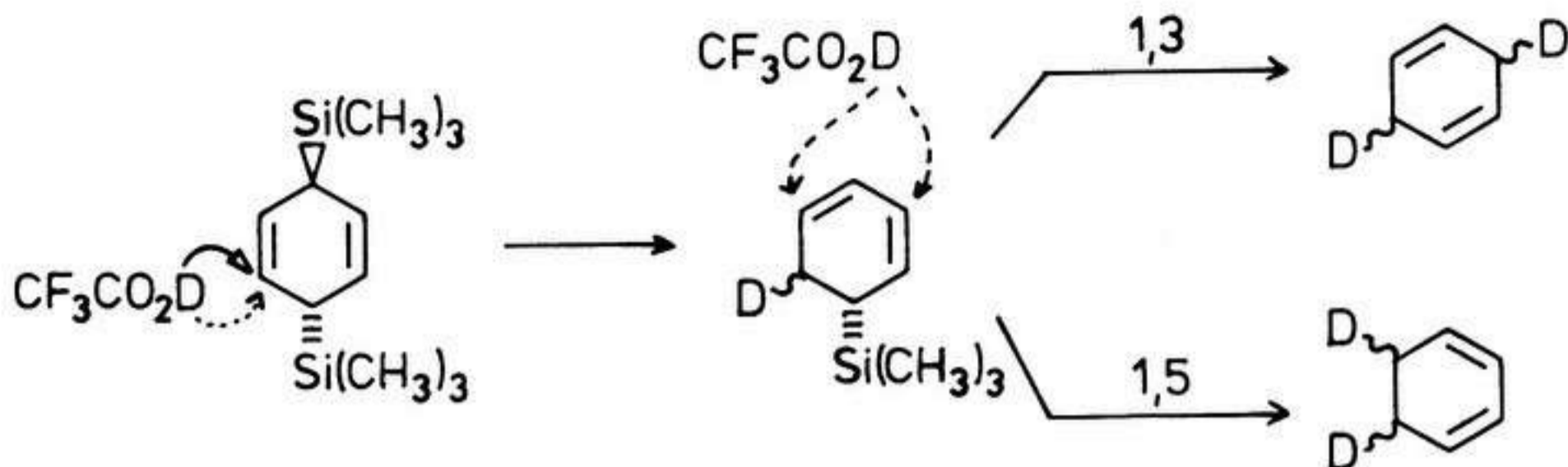
In dieser Arbeit sollte [3,6-D₂]-1,4-Cyclohexadien auf beiden Wegen nach folgendem Schema synthetisiert werden:



Während die Umsetzung des trans-3,6-Bistrimethylsilyl-1,4-cyclohexadiens mit Kaliumdeuteroxid einheitlich verläuft, wird bei der Protodesilylierung ein 1:1-Gemisch der beiden isomeren Cyclohexadiene gebildet.

Die Bildung des 1,3-Cyclohexadiens ist mit einem Angriff des Deuteriums in der 5-Position des intermediär gebildeten Mo-

nosilylderivates zu deuten:



Die deuterierten 1,4-Cyclohexadiene wurden nach ihrer Isolierung über die präparative Gaschromatographie auf ihre sterische Reinheit hin untersucht (vgl. Kap. 4.3.).

Die massenspektrometrische und ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung zeigen, daß beide Produkte zu mehr als 90% in 3,6-Stellung dideutert sind. Die stereochemischen Untersuchungen ergeben demgegenüber, daß in beiden Reaktionsprodukten die Isotopomeren $\underline{1c}$ und $\underline{1d}$ im Verhältnis von ca. 1:1 vorliegen.

Das Fehlen einer Stereoselektivität könnte dadurch bedingt sein, daß in diesem cyclischen System die optimale antiplanare Anordnung von Elektrophil und Austrittsgruppe nicht möglich ist³⁸⁾, oder daß das erweiterte π -System den Mechanismus der Substitution beeinflusst.

Da beide Synthesen keine erkennbare Stereoselektivität bei der Substitution aufweisen, wurde eine Optimierung der Reaktionsbedingungen nicht durchgeführt.

2.4. Zusammenstellung der synthetisierten 1,4-Cyclohexadiene

Durch Umsetzung der in Kapitel 2.2. erhaltenen 1,3-Butadiene nach dem in Kapitel 2.1. beschriebenen Verfahren konnten somit alle benötigten Isotopomere in der für kinetische und stereochemische Untersuchungen notwendigen Reinheit synthetisiert werden. Nachstehend sind die erhaltenen Cyclohexadiene zusammen mit ihrem Deuteriumgehalt und der sterischen Reinheit zusammengefaßt. Die chemische Reinheit war in allen Fällen $> 99.5\%$:

4. Analytik deuterierter Verbindungen

4.1. Massenspektrometrische Isotopenverhältnismessungen

4.1.1. Verfahren zur Isotopenanalyse

Die Isotopenverhältnismessungen der deuterierten Substanzen erfolgten je nach Verbindung und Anforderung an die Meßgenauigkeit bei Anregungsenergien von 70 - 80 eV oder unter low-voltage-Bedingungen bei ca. 18 eV. Vermessen und ausgewertet wurden ausschließlich die Molekülpeakgruppen, da bei der Bildung von Fragmentationen Wasserstoff- und Gerüstumlagerungen unter dem verfälschenden Einfluß von H/D-Isotopeneffekten ablaufen können.

a) low-voltage-Verfahren

Bei aromatischen Kohlenwasserstoffen und deren ganz oder partiell hydrierten Derivaten treten bei den üblichen Ionisierungsenergien infolge von Wasserstoffabspaltungen starke $[M-n]^+$ -Peaks auf. Insbesondere bei den labilen 1,4-Dihydroaromaten erreichen diese annähernd die Intensität des M^+ -Peaks und erschweren so eine sichere Analyse. Unter low-voltage-Bedingungen mit knapp über dem Ionisierungspotential liegenden Anregungsenergien werden diese Fragmentierungen beim 1,4-Cyclohexadien bis auf ca. 4% der relativen Intensität des M^+ -Peaks und beim Benzol völlig unterdrückt. Nachteilig wirkt sich bei diesem Verfahren die stark reduzierte Ionenausbeute auf die Nachweisgrenze der Ionen und somit die Meßgenauigkeit aus, was durch relativ große Substanzmengen (mindestens 0.5 mg Substanz) und stärkeres Beheizen der Kathode kompensiert werden muß. Die Folgen sind ein rasches Verschmutzen des Spektrometers und eine verkürzte Lebensdauer der Kathode.

Aus technischen Gründen können in unserem Institut keine GC/MS-Messungen unter low-voltage-Bedingungen durchgeführt werden. Die Probenezufuhr erfolgte daher nach dem Direkteinlaßverfahren, d.h. die Verbindungen wurden als Reinsubstanzen vermessen. Dafür war es erforderlich, sie aus den Reaktionsgemischen durch präparative Gaschromatographie zu isolieren. Die abgetrennte Substanz wurde am präparativen Aus-

gang in speziell angefertigten Probenröhrchen kondensiert. Auf Grund der hohen Flüchtigkeit der Substanzen wurden die Proben direkt nach dem Kondensationsvorgang über eine kühlbare Probenhülse mit der Schubstange des Massenspektrometers verbunden. Durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff konnte bei Drucken von $< 10^{-6}$ Torr ein für die Messung geeigneter kontinuierlicher Ionenstrom eingestellt werden, der ein langsames Durchscannen des interessierenden Massenbereiches ermöglichte. Der daraus resultierenden hohen Meßgenauigkeit steht der extreme Zeitaufwand der Methode von ca. zwei Stunden pro Probe (incl. präparativer GC) gegenüber. Ein weiterer Nachteil dieses Verfahrens liegt in der zeitlichen Differenz zwischen Experiment und Analyse:

Es stehen nur wenige Meßtermine zur Verfügung, weil das Gerät für den Routine-GC/MS-Betrieb infolge der apparativen Umstellung längere Zeit nicht verfügbar ist. Für jeden Termin mußte daher über einen längeren Zeitraum eine große Anzahl nicht aufbereiteter Reaktionsprodukte gesammelt werden, was eine effiziente Versuchsplanung unter Einbeziehung der Isotopenanalyse stark einschränkte. Die low-voltage-Methode blieb daher den Problemstellungen vorbehalten, in denen das von uns entwickelte GC/MS-Verfahren bei 70 eV nicht hinreichend präzise Ergebnisse lieferte.

b) GC/MS-Messungen bei 70 eV

Die hohe Ionisierungsenergie führt bei dieser Methode zu ausgeprägten $[M-n]^+$ -Peaks, die jedoch arithmetisch berücksichtigt werden können, wenn die Molekülpeakgruppen der reinen Isotopomeren, die in den Proben als Gemische vorliegen, bekannt und hinreichend reproduzierbar sind.

Bei der GC/MS-Kopplung wurden die C_6 -Kohlenwasserstoffe als Reaktionsgemisch in einem niedrigsiedenden Lösungsmittel über eine Kapillarsäule getrennt. Von den GC-Peaks wurden jeweils 4 - 5 Massenspektren aufgenommen und die Signale nach der CAT-Methode gespeichert und anschließend über alle Spektren gemittelt. Dieses Verfahren gleicht systematische Fehler auf Grund von Isotopomerenantrennungen in der Kapillare sowie starken Ionenstromschwankungen auf den Flanken der GC-Peaks aus. Die $[M-n]^+$ -Peaks waren beim Benzol und Cyclohexen < 20 bzw. 30% und waren bei unveränderter Gerä-

teeinstellung (Ionisierungsenergie, Fokussierung) reproduzierbar. Die Molekülpeakgruppen erwiesen sich in den relativen Intensitäten der einzelnen Peaks als charakteristisch für jedes der zum Vergleich synthetisierten Isotopomeren des Benzols.

Zu Beginn eines jeden Meßtermins wurden daher die Molekülpeakmuster der Referenzproben ermittelt und mit deren Werten unter Berücksichtigung der Indizierungsgrade quantitative Analysen der Reaktionsprodukte durchgeführt. Pro Probe wurden die GC/MS-Daten von mindestens zehn solcher Bestimmungen ausgewertet, um die größere Streuung der GC/MS-Daten herauszumitteln. Der Zeitaufwand für die GC/MS-Einzelbestimmung einer Probe beträgt dabei inclusive Auswertung ca. 10 Minuten.

Der prozentuale Gehalt der Isotopomeren konnte bei akzeptablem Zeit- und Substanzaufwand hinreichend genau bestimmt werden ($\pm 1.5\%$ abs.). Das GC/MS-Verfahren wird jedoch in seiner Anwendbarkeit auf die C_6 -Kohlenwasserstoffe durch folgende Punkte eingeschränkt:

- Quantitative Auswertungen sind beim Benzol nur möglich, wenn dieses ausschließlich oder wenigstens stark überwiegend aus den als Referenzsubstanzen verfügbaren Isotopomeren zusammengesetzt ist.
- Die Cyclohexen-GC-Peaks sind für eine ausreichende Spektrenzahl zu scharf. Außerdem sind hier die erforderlichen Isotopomeren für die Referenzproben zu schwer zugänglich.
- Beim Cyclohexadien sind die $[M-n]^+$ -Peaks ($\gg 50\%$ des M^+ -Peaks) zu intensiv für eine rechnerische Berücksichtigung.
- Bei Proben mit hohem Cyclohexadienüberschuß relativ zum Benzol traten in Folge Säulenüberlastung Trennprobleme auf. Wurden geringere Substanzmengen injiziert, waren die Peakintensitäten des Benzols zu gering für hinreichend hohe Meßgenauigkeiten.

4.1.2. Fehlerbetrachtung

Systematische Fehler sind bei den geschilderten Verfahren vor allem durch Memory-Peaks (Geräteverunreinigungen der vorherigen Probe bei Schubstangenmessungen) und durch Peak-Diskriminierungen (= Überbetonung intensitätsschwacher

Peaks; Trägheit des Kompensationsschreibers bei low-voltage-Messungen, Verlassen des Meßbereichs bei GC/MS-Messungen) möglich. Bei Schubstangenmessungen wurde daher zwischen den Proben auf restliche Intensitäten geprüft und gegebenenfalls gewartet, bis diese nicht mehr nachweisbar waren. Peak-Diskriminierungen wurden durch Kontrolle der ^{13}C -Peaks der nichtindizierten Substanzen ausgeschlossen und gegebenenfalls durch Verringerung der Scangeschwindigkeit beseitigt. Vergleichende Messungen nach beiden Verfahren an verschiedenen Meßterminen an einer Probe lieferten innerhalb der Fehlergrenzen identische Zusammensetzungen des Gemisches. Beide Methoden sind daher prinzipiell als gleichwertig anzusehen.

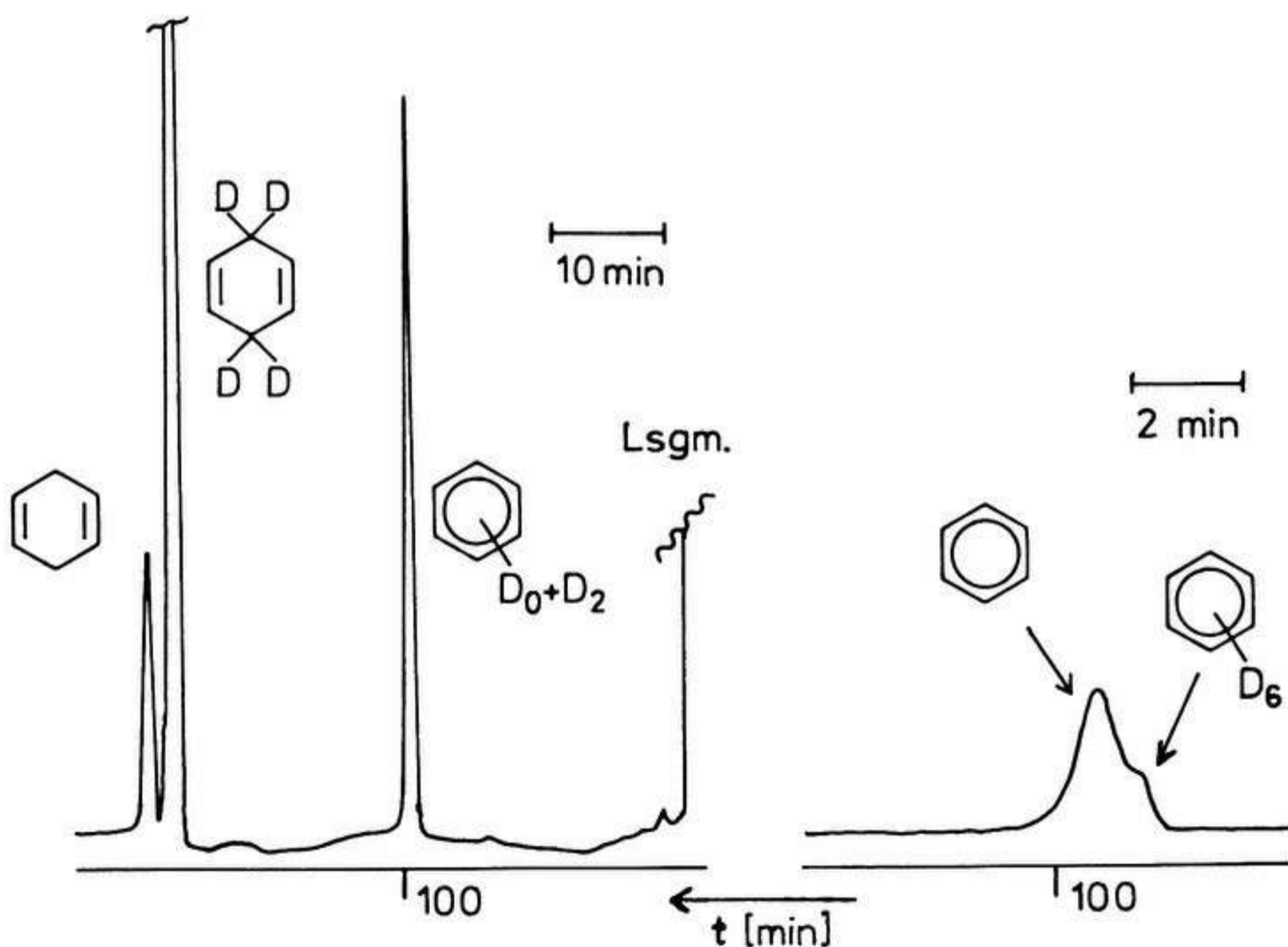
Der absolute statistische Fehler für die prozentuale Zusammensetzung eines Isotopomeregemisches betrug ca. 0.5 - 1.0 Prozent bei low-voltage und ca. 1.0 - 1.5 Prozent bei GC/MS-Messungen. Die Fehler stellen die aus mindestens zehn Messungen erhaltenen Standardabweichungen einer Stichprobe dar ($s_x = [(x_i - x)^2 / (n - 1)]^{1/2}$). Der relative Fehler des prozentualen Isotopomeregehaltes nimmt daher mit schwächer werdender Peakintensität zu. Bei low-voltage-Messungen gilt dieser Gang nur eingeschränkt, da bei dieser Methode der relative Fehler mit steigender Peakintensität wächst.

4.2. Gaschromatographische Isotopomereentrennung

Die Trennung von Isotopen und Isotopomeren einfacher Moleküle mit Hilfe der Gaschromatographie ist ein lange bekanntes und häufig angewandtes Verfahren zur Isotopenanalyse und Anreicherung von Isotopen⁴⁴⁾. Neben der besonders effektiven, aber auch sehr aufwendigen und auf spezielle Probleme beschränkten Komplexierungschromatographie⁴⁵⁾ - der Trenneffekt beruht auf Isotopeneffekten bei der reversiblen Komplexierung in speziell synthetisierten stationären Phasen - erfolgt die Trennung meist auf Grund der relativen Massenunterschiede⁴⁶⁾. So wurden auch im eigenen Arbeitskreis An-trennungen deuterierter Naphthaline auf Kapillarsäulen beobachtet¹⁷⁾. Bei den in dieser Arbeit untersuchten C_6 -Kohlenwasserstoffen erschien dieses Verfahren auf Grund der größte-

ren relativen Massenunterschiede als mögliche Alternative zur massenspektrometrischen Isotopenanalyse.

Voraussetzung für erfolgreiche Trennungen ist eine extrem lange Kapillare mit kleinem Innendurchmesser und gleichmäßiger Belegung der stationären Phase⁴⁷⁾, wobei der Wahl der optimalen Phasenpolarität besondere Bedeutung zukommt. Aus praktischen Gesichtspunkten heraus wurden die ersten Trennungsversuche an einer unpolaren Siliconphase (GC-SE-52) vorgenommen, die in einer 130 Meter langen (0.2 mm Innendurchmesser) Glaskapillare nach dem statischen Belegungsverfahren aufgebracht wurde (0.2proz. in n-Pentan). Die abgebildeten Chromatogramme zeigen die (optimierten) Trennungen von Gemischen des Cyclohexadiens (nichtindiziertes und [3,3,6,6-D₄]-1,4-CHD) bzw. des Benzols ([D₆]Benzol und nichtindiziertes Benzol).



Während die Isotopomeren des 1,4-Cyclohexadiens vollständig getrennt die Kapillare verlassen, erscheint das Hexadeuterobenzol nur als Schulter im Benzolpeak. Die Trennleistung korreliert also nicht mit den relativen Massendifferenzen von 5.0 bzw. 7.7 Prozent. Da die deuterierten Verbindungen

zudem die kürzeren Retentionszeiten aufweisen, basiert die Trennung auf anderen Effekten; wohl auf den unterschiedlichen Polaritäten der Moleküle. Weitere Versuche, Hexadeuterobenzol/Benzol-Gemische an mittelpolaren (OV 225, 50 m Quarzkapillare) und stark polaren (FFAP, 90 m Glaskapillare) Phasen zu trennen⁴⁸⁾, ließen keine Antrennungen erkennen. Da für mechanistische Untersuchungen Trennungen von Benzol-Gemischen mit niedriger indizierten Substanzen erforderlich sind, wurden die Versuche zur gaschromatographischen Isotopomerentrennung nicht weitergeführt. Die gute Auftrennung der 1,4-Cyclohexadiene ist allerdings zur Bestimmung kinetischer Isotopeneffekte durch intermolekulare Konkurrenzversuche (siehe Kap. 5.2.) nur von geringem Nutzen: Die Bestimmung von Isotopeneffekten im nicht umgesetzten Edukt ist prinzipiell mit höheren systematischen Fehlern behaftet und wurde aus diesen Gründen in dieser Arbeit nicht durchgeführt.

4.3. Zur Stereochemie im [cis-3,6-D₂]- und [trans-3,6-D₂]-1,4-Cyclohexadien

Die Charakterisierung der stereoselektiv deuterierten Cyclohexadiene muß neben der Angabe des Isotopengehaltes und der Position vor allem die stereochemische Anordnung der Isotope umfassen. Daher war es notwendig, die in den 1,3-Butadienvorstufen ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelte Stereochemie (eindeutig nur beim [(Z,Z)-D₂]-Isotopomer) durch weitere Untersuchungen an den indizierten Cyclohexadienen zu bestätigen. Ein H/D-Scrambeln findet zwar während des Syntheseweges nicht statt (vgl. Kap. 2.1.), jedoch sollte mit der Bestimmung der Stereochemie im Cyclohexadien die Möglichkeit einer abgelaufenen thermischen cis/trans-Isomerisierung der Butadiene über 1,2-Diradikale⁴⁹⁾ während der Cycloaddition ausgeschlossen werden.

¹H-NMR-spektroskopisch lassen sich die Stereoisomeren lc und ld auf Grund der hohen Molekülsymmetrie nur an Hand der homoallylischen ⁵J_{H,H}-Kopplungskonstanten für cis-ständige (⁵J_{cis} = 9.63 Hz) und trans-ständige (⁵J_{trans} = 8.04 Hz) Wasserstoffe im ¹³C-H-Satellitenspektrum unterscheiden. Diese Daten sind durch Messungen am BIRCH-Reduktionsprodukt hexadeuterierten Benzols (1:1-Gemisch von lh) unter hetero-

nuklearer Breitbandentkopplung der Deuteriumatome ermittelt worden⁵⁰⁾. Messungen⁵¹⁾ am Isotopomengemisch lh - erhalten durch basische S_N-Reaktion aus hexadeuteriertem trans-3,6-Bistrimethylsilyl-1,4-cyclohexadien (analog dem in Kap. 2.3. beschriebenen Syntheseweg) - bestätigen die Befunde und beweisen zugleich den stereoselektiven Verlauf der Substitution (Abb. 1).

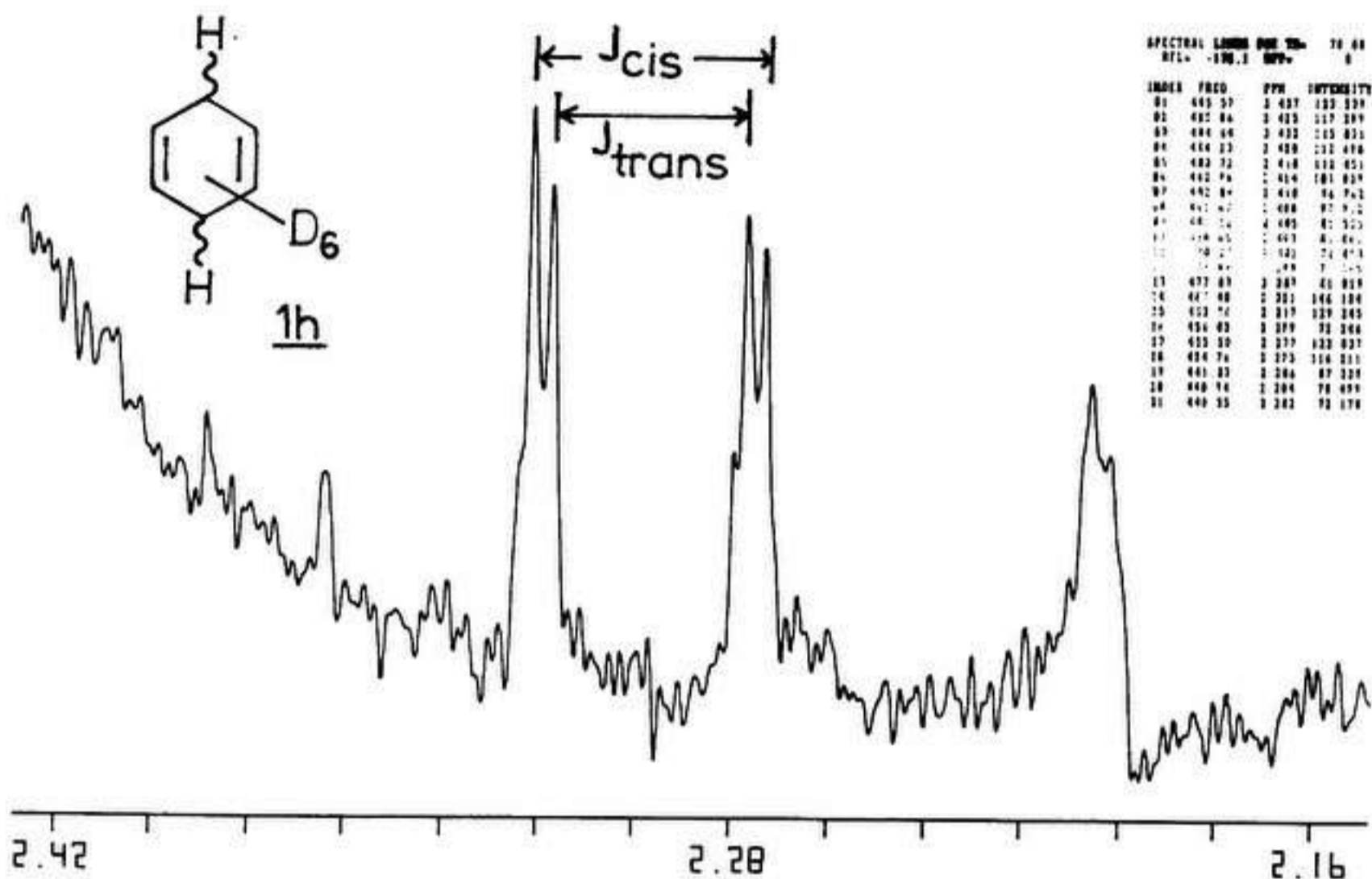


Abb. 1: ¹³C-Satelliten-Spektrum von lh

Es ist die bei höherem Feld liegende Seite des ¹³C-Satellitenspektrums der Methylenprotonen abgebildet. Die Absorption bei $\delta = 2.20$ ppm stammt von Spuren des als Verunreinigung anwesenden 1,3-Cyclohexadiens. Die beiden äußeren Linien der Absorptionen bei 2.28 und 2.32 ppm entsprechen den cis-ständigen, die beiden inneren Peaks den trans-ständigen Wasserstoffen in 3- und 6-Position des 1,4-Cyclohexadiens.

Diese Analysenmethode wurde auch auf ein auf demselben Wege erhaltenen Gemisch von lc und ld angewandt (Abb. 2). Abgebildet ist hier das gesamte ¹³C-Satellitenspektrum der Methylenprotonen.

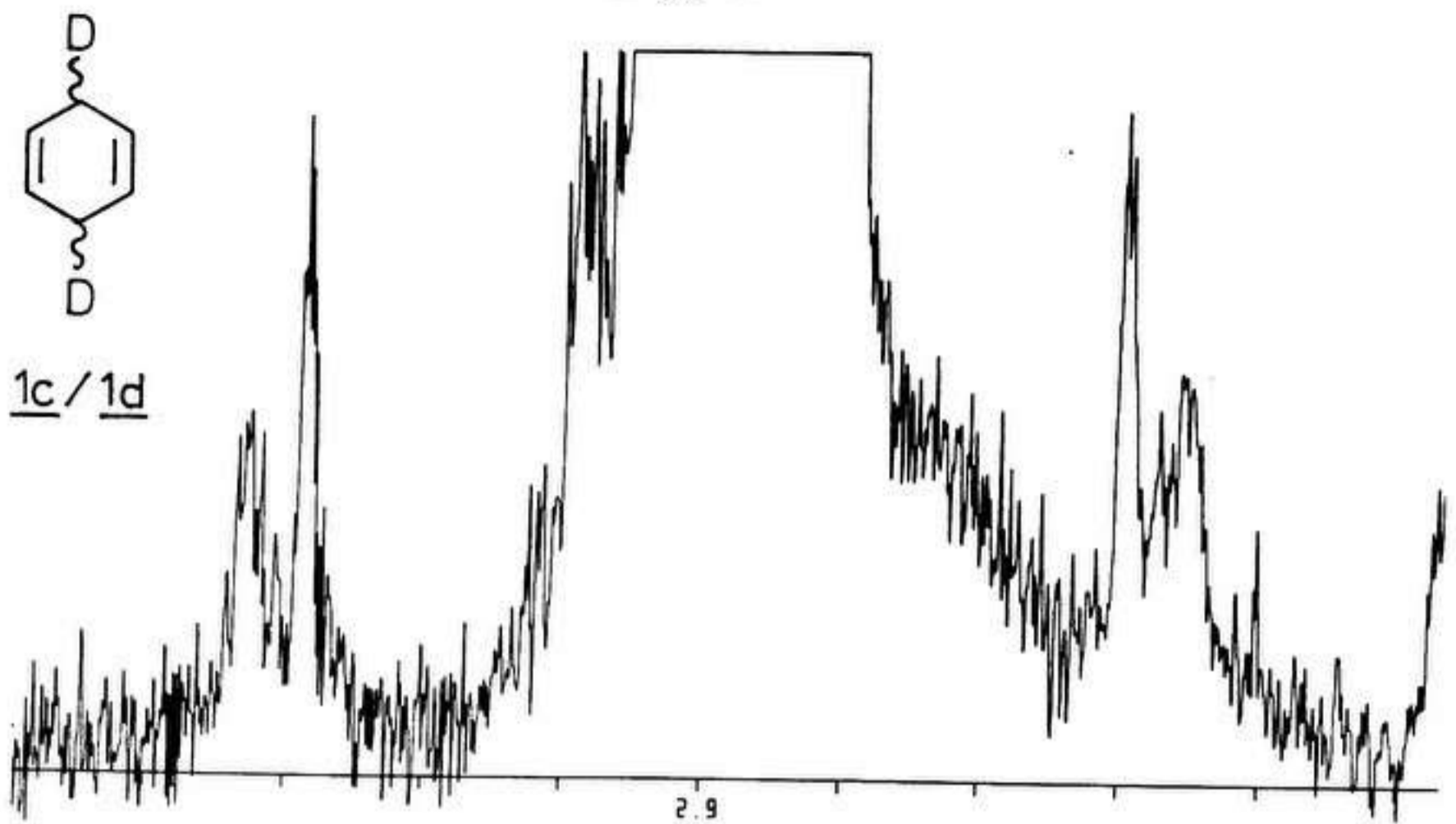


Abb. 2: ¹³C-Satellitenspektrum eines lc/ld-Gemisches

Die hier wirksame Kopplung mit den vinyllischen Wasserstoffen führt zu einer starken Aufspaltung der Signale, die eine genaue Analyse solcher Isotopomengemische nicht zuläßt (eine zusätzliche Entkopplung ist aus technischen Gründen nicht möglich).

4.3.1. IR- und Raman-spektroskopische Analyse

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an 1,4-Cyclohexadienen wurden in der Vergangenheit ausschließlich an den nicht- und perdeutierten Derivaten als Konformationsanalysen zur Unterscheidung der diskutierten Molekülsymmetrien C_{2v} und D_{2h} durchgeführt⁵²⁾. Zusammen mit Kraftfeld-⁵³⁾ und ab initio-Rechnungen⁵⁴⁾ sowie ¹H-NMR-Untersuchungen der homoallylischen Kopplungskonstanten⁵⁰⁾ sprechen sie für eine planare Konformation (D_{2h} -Symmetrie). Die 1985 von H. HAGEMANN et al. veröffentlichten Ramanspektren der Isotopomeren la, lb, ld, lg sowie eines 2:1-Gemisches von lc:ld bestätigen diese Ergebnisse. Die Spektrenauswertung wurde dabei nicht unter stereochemischen, sondern unter spektroskopischen Gesichtspunkten der Bandenzuordnung vorgenommen. Das Spektrum des Stereoisomerengemisches zeigte im Vergleich zu dem des reinen trans-Isomeren eine zusätzliche Bande bei 835 cm^{-1} . IR-Spektren konnten - obwohl deren Nützlichkeit von den Autoren betont wurde - auf Grund begrenzter Sub-

stanzmengen (einige μl !) nicht vorgenommen werden. In dieser Arbeit wurden die IR- und Ramanspektren der nach Kapitel 2.1. synthetisierten Isotopomeren lc und ld mit der Zielsetzung einer stereochemischen Analyse aufgenommen⁵⁵). Auf Grund der unterschiedlichen Molekülsymmetrien (Inversionszentrum bei ld) waren vor allem im „fingerprint“-Bereich und eingeschränkt bei den C-H- bzw. C-D-Valenzschwingungen deutlich unterschiedliche Spektren zu erwarten. Die Übersichtsspektren sind im Anhang abgebildet. Die sich klar unterscheidenden Bereiche beider Isotopomere sind in Abbildung 3 (IR-Spektren) und 4 (Ramanspektren) dargestellt. Die Banden des als Verunreinigung anwesenden anderen Stereoisotopomeren sind mit Pfeilen markiert.

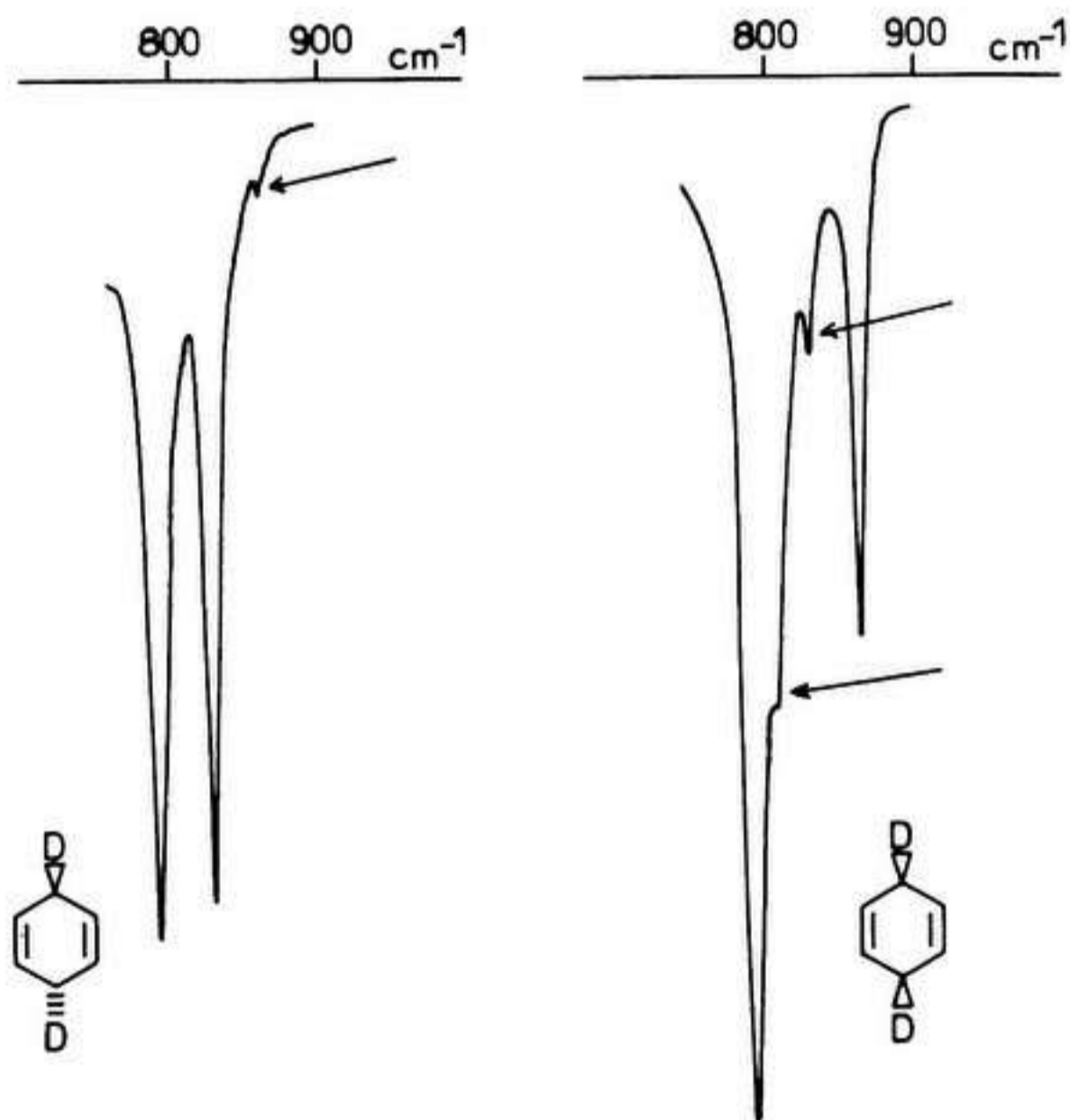


Abb. 3: IR-Spektren der Verbindungen lc und ld

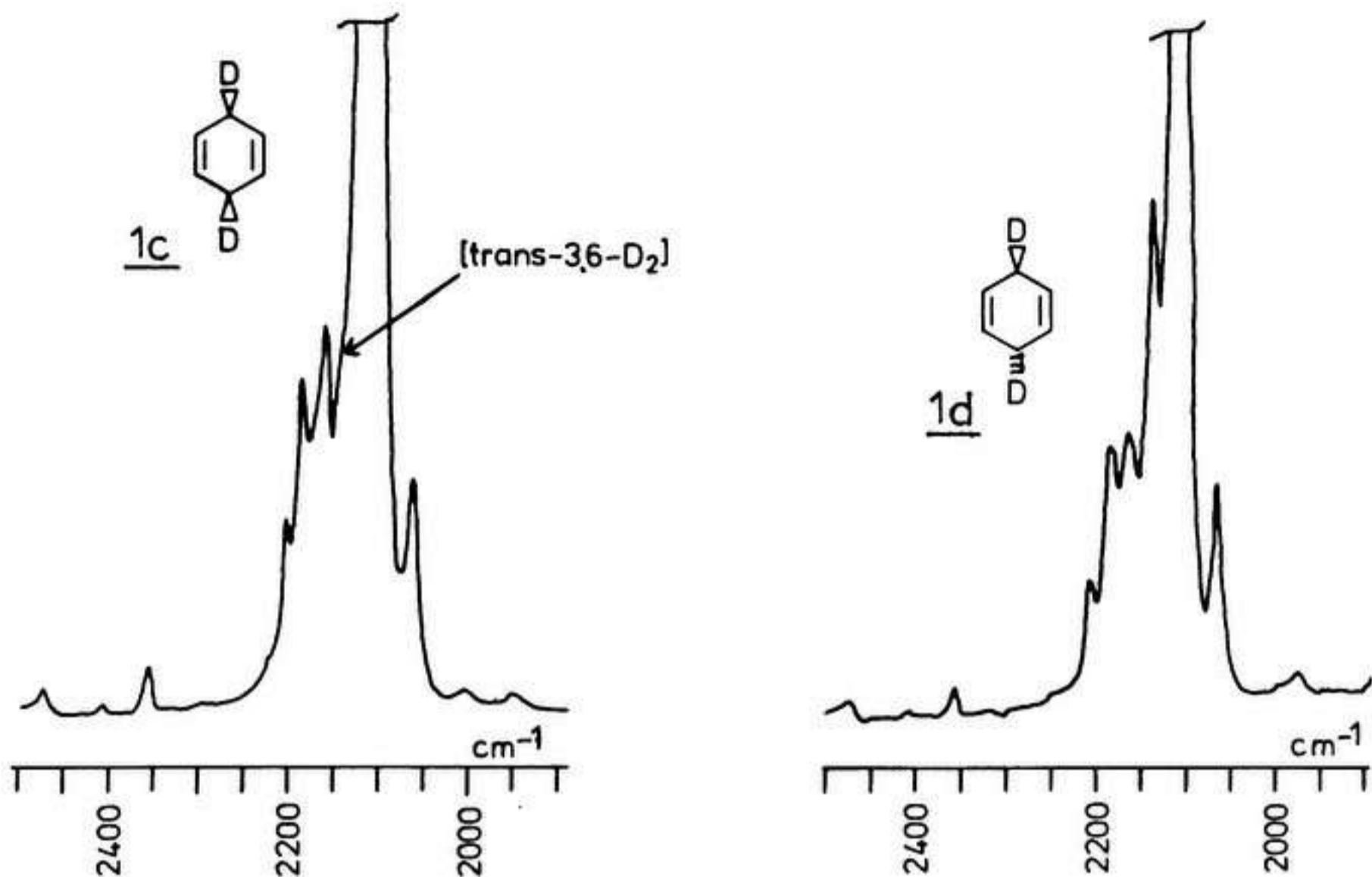


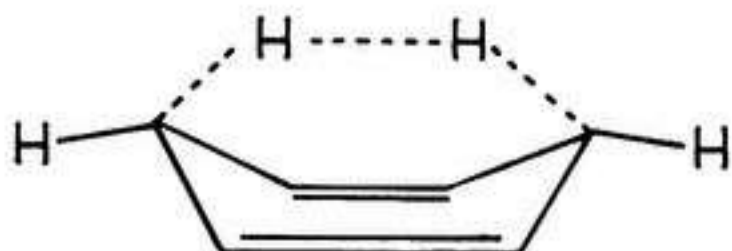
Abb. 4: Ramanspektren der Verbindungen 1c und 1d

Man erkennt vor allem an den IR-fingerprint-Bereichen, daß die beiden Cyclohexadiene in hoher sterischer Reinheit erhalten wurden. Die Verunreinigung durch das jeweils andere Stereoisomer liegt unter zehn Prozent. Für quantitative Messungen wäre die Erstellung einer Eichgeraden nötig gewesen, was einen zu hohen Materialaufwand bedeutet hätte.

Die Unterschiede in den Ramanspektren sind für solche Untersuchungen leider zu gering.

4.3.2. Pyrolyse indizierter 1,4-Cyclohexadiene

Die thermische Eliminierung von Wasserstoff aus 1,4-Cyclohexadien ist eine nach den WOODWARD-HOFFMANN-Regeln erlaubte und in der Vergangenheit gut untersuchte Reaktion: kinetische Untersuchungen von ELLIS und FREY sowie von FREY, KRANTZ und STEVENS⁵⁶⁾, Tracer-Studien von TARDY, GORDON und NORRIS⁵⁷⁾ mit per- und hexadeuteriertem CHD und stereochemische Untersuchungen von FLEMING und WILDSMITH³¹⁾ mit 1d beweisen eine homogene, unimolekulare und cis-spezifische Wasserstoffeliminierung, für die folgender Übergangszustand wahrscheinlich ist:



Zur Absicherung der spektroskopischen Befunde wurden die Isotopomeren lc und ld sowie lb bei 340 °C pyrolysiert. Die aus lb erhaltenen Werte erlauben eine Korrektur der Analysendaten der Stereoisomeren bezüglich deren Indizierungsgrad.

Das entstandene Benzol wurde massenspektroskopisch auf den D_n -Gehalt untersucht.

Die sterische Reinheit der Edukte ergibt sich aus den Analysendaten (nach deren Korrektur bezüglich der D_1 -Gehalte der Edukte): Bei lc aus dem prozentualen Anteil der Summe von $[D_0]$ - und $[D_2]$ Benzol, bzw. bei ld von $[D_1]$ Benzol.

Nachstehende Tabelle zeigt die bereits korrigierten Daten der untersuchten Edukte:

1,4-Cyclohexadien	Anteil der Stereoisomeren in %	
	cis	trans
[cis- D_2]	90	10
[trans- D_2]	15	85
[trans- D_2] (Nachsubst.)	14	86
Reaktionsprodukte aus trans-3,6-Bistrimethylsilyl-1,4-CHD:		
Umsetzung mit KOD/ D_2O	51	49
Umsetzung mit CF_3CO_2D	58	42

Die gaschromatographische Analyse der Pyrolyseprodukte ergab stets Anteile von ca. 7 % Cyclohexan und Cyclohexen.

Danach hat zu ca. 15 Prozent neben der intramolekularen Wasserstoffeliminierung eine radikalische, sterisch unselektive Disproportionierung⁸⁾ stattgefunden.

Diese Nebenreaktion bedingt einen systematischen Fehler der angegebenen Analysenwerte, der eine zu geringe sterische Reinheit vortäuscht. Wegen fehlender Informationen über die bei der Pyrolyse auftretenden Isotopeneffekte wurde dieser Aspekt nicht weiter in die Auswertung miteinbezogen.

Die Ergebnisse liefern innerhalb der Fehlergrenzen ein mit den übrigen Befunden und der sterischen Reinheit der Butadienvorstufen übereinstimmendes Bild.

5. H/D-Isotopeneffekte

5.1. Grundlagen zum Isotopeneffekt

5.1.1. Primäre H/D-Isotopeneffekte

Substituiert man in einem Molekül eine C-H-Bindung durch eine C-D-Bindung, erniedrigt sich auf Grund der erhöhten reduzierten Masse die Schwingungsfrequenz der betreffenden Bindung und damit auch deren Nullpunktsenergie. Wird im Übergangszustand eines Reaktionsschrittes diese Bindung gelöst, so ist die Aktivierungsenergie hierfür in erster Näherung um die Differenz der Nullpunktsenergien im Edukt größer. Die indizierte Substanz reagiert daher um diesen primären Isotopeneffekt langsamer.

Bei semiklassischen primären Isotopeneffekten erfolgt der H-Transfer ausschließlich entlang der Potentialhyperfläche. Sie lassen sich nach den grundlegenden Arbeiten von EYRING, LAIDLER und GLASSTONE⁵⁸⁾ zur Theorie des Übergangszustandes aus den Moleküldaten der Edukte und des aktivierten Komplexes berechnen.

MELANDER⁵⁹⁾ und WESTHEIMER⁶⁰⁾ zeigten an Hand eines Dreizentren-Modelles für den Übergangszustand, daß die Größe des primären Isotopeneffektes von der Geometrie und Symmetrie des aktivierten Komplexes abhängt:

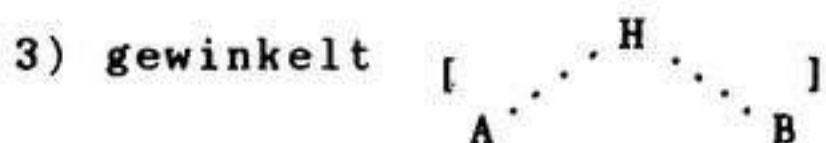
1) Linear symmetrisch [A···H···B]

Dieser Übergangszustand ist nur dann gegeben, wenn A und B identische Gruppierungen darstellen. Das H-Atom ist außer an der Zerfallsbewegung an keiner Schwingung beteiligt, so daß die Differenz der Aktivierungsenergien $[\Delta E_A]^{H/D}$ gleich der Differenz der Nullpunktenergien $[\Delta E_0]^{H/D}$ ist. Der Isotopeneffekt berechnet sich dann zu 6.9 für 25°C^{65b)}.

2) Linear unsymmetrisch [A··H···B]

Sind A und B verschiedene Gruppierungen, bleibt eine der Bindungen (hier die A-H-Bindung) im Übergangszustand verstärkt erhalten. Daraus folgt, daß $[\Delta E_A]^{H/D} < [\Delta E_0]^{H/D}$.

Der Isotopeneffekt liegt bei 25°C zwischen 1.4 und 6.9.



Die Gruppierungen A und B können hier identisch oder verschieden sein. Neben der Zerfallsschwingung sind im Übergangszustand drei Deformationsschwingungen anregbar, so daß $[\Delta E_A]^{H/D} < [\Delta E_0]^{H/D}$. Der Isotopeneffekt liegt bei 25°C in dem selben Bereich wie für einen linear unsymmetrischen Komplex.

Kleine semiklassische Isotopeneffekte können zudem durch Schweratombeteiligungen bedingt sein, die zu einer erhöhten reduzierten Masse führen.

Beim quantenmechanischen Tunneln erfolgt der H-Transfer bei einer genügend schmalen Energiebarriere auch aus nicht angeregten Schwingungszuständen heraus als Folge einer Überlappung der Schwingungswellenfunktionen von Edukt und Produkt. Der Anteil des Tunnelns am H-Transfer ist abhängig von der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des H-Atoms im Überlappungsbereich und stellt keinen eigenständigen Mechanismus dar. Er kann vielmehr an jeder H-Übertragung mehr oder minder stark beteiligt sein. Als massenabhängiges Phänomen vergrößert er den semiklassischen Isotopeneffekt und kann bei 25 °C zu Werten von $\gg 6.9$ führen^{65c)}.

Hieraus ergibt sich, daß nur aus der Größe von Isotopeneffekten keine Schlüsse bezüglich des Übergangszustandes gezogen werden dürfen, zumal auch bei Werten < 6.9 Tunnelanteile vorhanden sein können. Diese sind jedoch prinzipiell durch die Temperaturabhängigkeit des Isotopeneffektes erkennbar (siehe Kap. 7.).

5.1.2. Sekundäre Isotopeneffekte

Sekundäre Isotopeneffekte treten auf, wenn die Bindung zum Isotop erhalten bleibt, die Bindungsverhältnisse sich jedoch im Übergangszustand verändert haben. Man unterscheidet je nach Position des Isotops relativ zur gelösten C-X-Bindung zwischen α - und β -Effekten:

sek- α -Effekt: C - CD - X sek- β -Effekt: CD - C - X

Ihre Größe hängt davon ab, in welchem Maße die C-D-Bindung im Übergangszustand gelockert (1.0 - 1.3) bzw. verstärkt (0.8 - 1.0) wird^{61,62}). Während die α -Effekte meist auf Umhybridisierungen des C-Atoms zurückzuführen sind⁶³), spielen bei den β -Effekten daneben häufig induktive^{64a)}, hyperkonjugative^{64b)} und sterische Effekte^{64c)} eine Rolle.

Sind Moleküle an einer Position mehrfach indiziert oder liegen äquivalente Positionen vor, von denen nur eine indiziert ist, werden mehrere Isotopeneffekte gleichzeitig wirksam. Der beobachtete Gesamt-Isotopeneffekt ist dann das Produkt der Einzel-Isotopeneffekte, da sich die Aktivierungsenergien additiv verhalten.

5.2. Meßmethoden

5.2.1. Kinetische Gesamt-Isotopeneffekte

Ist bei einer Reaktion ein Reaktionsschritt geschwindigkeitsbestimmend, so wird der dabei wirksame Isotopeneffekt als kinetischer Gesamt-Isotopeneffekt bezeichnet.

Diese werden in dieser Arbeit auf zwei verschiedene Arten bestimmt:

- a) Durch Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten.
- b) Durch intermolekulare Konkurrenz.

Bei a) werden in getrennten Experimenten die Geschwindigkeitskonstanten für die indizierten und nichtindizierten Substanzen durch kinetische Messungen bestimmt. Der Gesamt-Isotopeneffekt ergibt sich durch Division der Konstanten k_H und k_D . Isotopeneffekte in vor- oder nachgelagerten schnellen Schritten bzw. Gleichgewichten können sich dabei als Folge von Gleichgewichts-Isotopeneffekten auch auf die kinetischen Daten auswirken, obwohl diese Schritte nicht geschwindigkeitsbestimmend sind.

Voraussetzung für dieses Verfahren ist eine sehr gute Reproduzierbarkeit der kinetischen Daten, um den Fehler des Isotopeneffektes klein zu halten. Kritisch ist die Bestimmung sehr großer Isotopeneffekte (> 5), da sich die systema-

tischen Fehler mit zunehmender Differenz der Reaktionszeiten für die indizierte und die nichtindizierte Substanz verstärkt auswirken. Ein weiterer Nachteil besteht in dem hohen Substanzbedarf dieser Methode.

Verfahren b) erfaßt ebenfalls nur den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion. Es werden die indizierte und nichtindizierte Substanz in einem bekannten Verhältnis zueinander simultan in Konkurrenz umgesetzt, die Reaktion nach einem für die Analytik ausreichenden Umsatz abgebrochen und das Verhältnis der aus den Isotopomeren gebildeten Produkte bestimmt. Lagen die Edukte als ein 1:1-Gemisch vor und war der Umsatz < 10 Prozent, entspricht dieses Verhältnis der Produkte dem Isotopeneffekt k_H/k_D . Mit steigenden Umsätzen reichert sich das indizierte Edukt als Folge der Isotopeneffekte im Gemisch an, was zu verfälschten, zu kleinen Werten für k_H/k_D führt. Eine Korrektur ist mit Hilfe der Formel von BIGELEISEN^{65a)} möglich, die auch beliebige Verhältnisse der Edukte berücksichtigt. Die Vorteile gegenüber der Kinetik sind der geringere Aufwand an Material und Zeit, sowie eine weitgehende Eliminierung systematischer Fehler in der Reaktionsführung, da beide Isotopomere hiervon in erster Näherung gleich stark betroffen sind.

5.2.2. Produkt-Isotopeneffekte

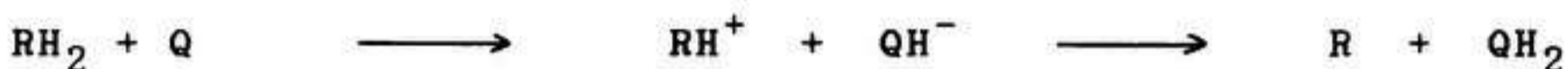
Eine intramolekulare Konkurrenz tritt bei indizierten Substanzen auf, in denen zwei oder mehrere äquivalente Positionen mit verschiedenen Isotopen substituiert sind. Diese konkurrieren bei einer Abstraktion intramolekular miteinander, so daß ein Gemisch verschieden indizierter Produkte entsteht.

Der dabei gefundene Produkt-Isotopeneffekt ergibt sich aus deren relativen Anteilen, die bei einer mehrstufigen Reaktion von den Isotopeneffekten aller Reaktionsschritte beeinflusst werden können.

6. Wasserstoffübertragung auf Chinone

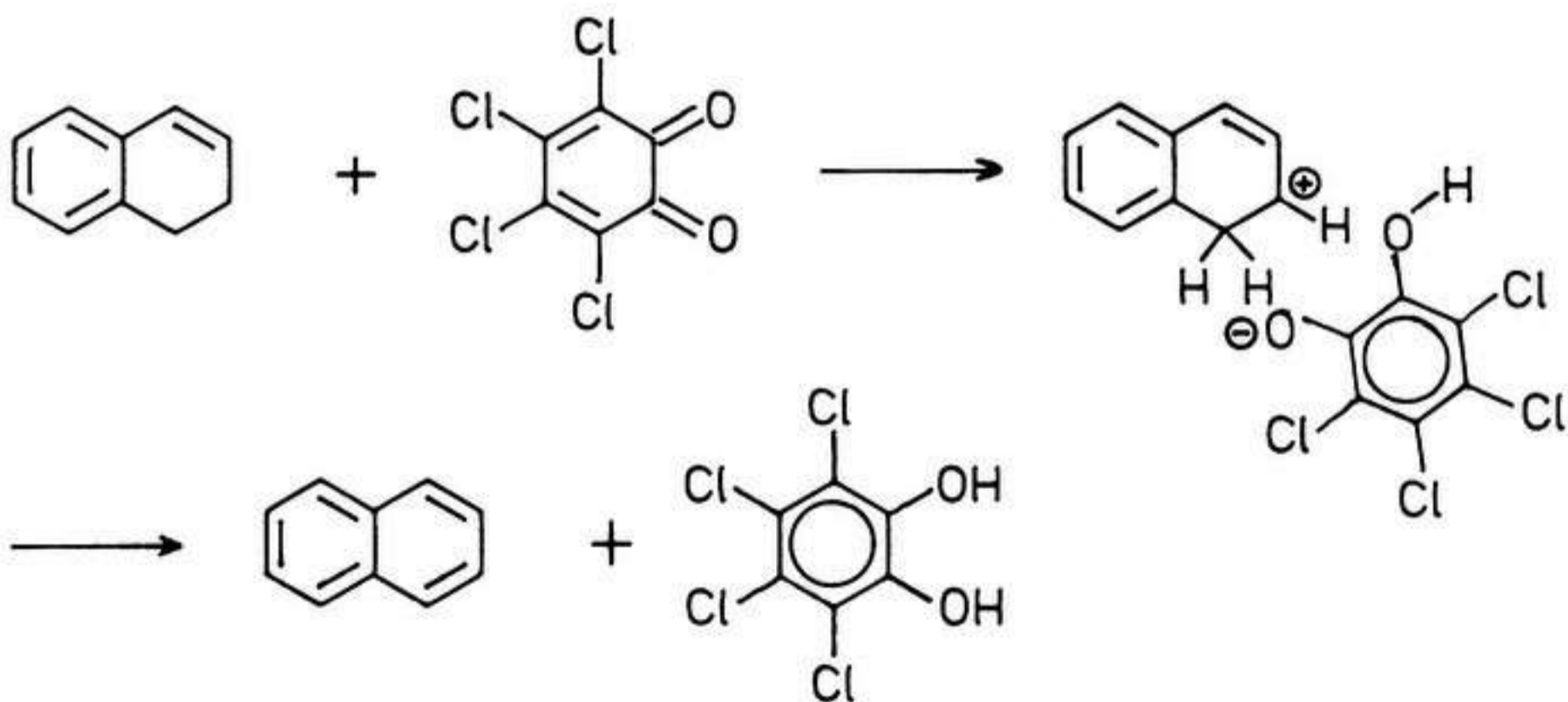
6.1. Literaturbefunde und Auswahl der Redoxsysteme

Grundlegende Untersuchungen aus den fünfziger Jahren zum Mechanismus der thermischen Wasserstoffübertragung von Dihydroaromaten auf Chinone von BRAUDE et al.⁶⁶⁾ deuteten auf einen zweistufig ionischen Mechanismus hin:



Für diesen Verlauf sprachen die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Lösungsmittel und Oxidationspotential des Chinons, die Reaktionsordnung sowie die protonenkatalysierte Reaktion bei Chinonen geringer Reaktivität.

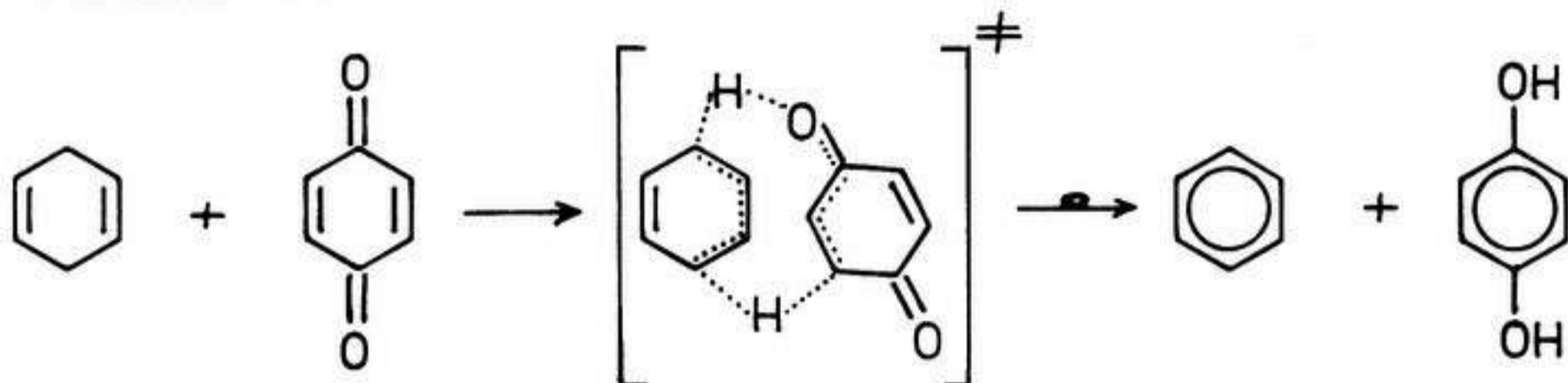
Für die Dehydrierung von 1,2-Dihydroaromaten konnten TROST⁶⁷⁾ (Acenaphthen-System) sowie im eigenen Arbeitskreis PAUKSTATT und BROCK¹³⁾ diesen Verlauf bestätigen. Die mit einer Reihe von deuterierten 1,2-Dihydronaphthalinen bestimmten Regio- und Stereoselektivitäten beweisen zudem die Existenz eines engen Ionenpaares als Intermediäres:



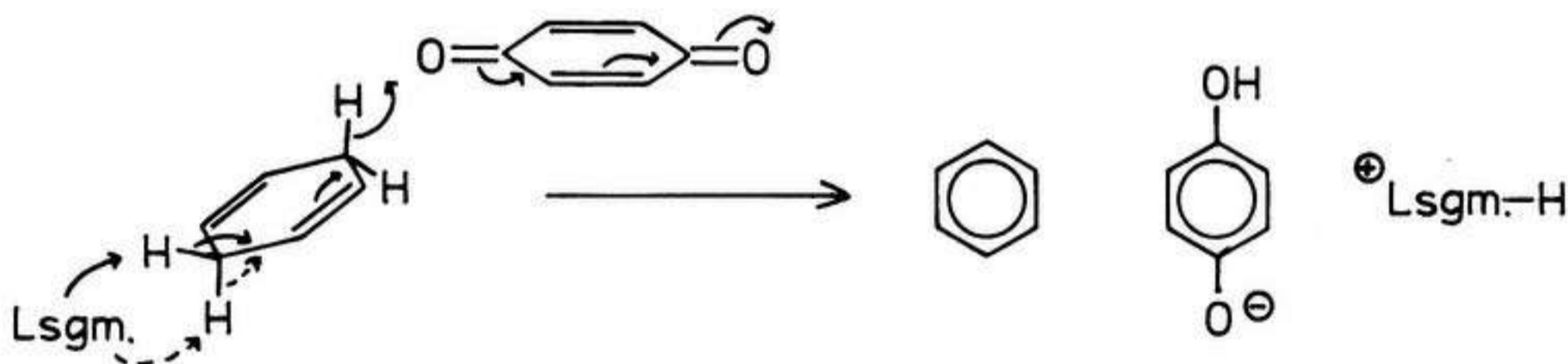
Bei den 1,4-Dihydroaromaten fanden THUMMEL et al.⁶⁸⁾ eine deutliche Abhängigkeit der Aromatisierungstendenz von -I- und +I-Substituenten und deuteten dies mit einem ionischen Reaktionsverlauf. Daneben sind ein SET im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt - 1976 von HASHISH und HOODLESS⁶⁹⁾ vor-

geschlagen und 1980 von MÜLLER⁷⁰⁾ widerlegt - und vor allem zwei synchrone Mechanismen für die Dehydrierung von 1,4-Cyclohexadien diskutiert worden: eine nach den Symmetrieregeln erlaubte sowie sterisch begünstigte pericyclische und eine unter Beteiligung des Lösungsmittels konzertiert ablaufende termolekulare H-Übertragung.

pericyclisch



termolekular



Für eine synchrone Wasserstoffeliminierung im 1,4-Cyclohexadien wurde mit folgenden experimentellen Befunden argumentiert:

1. Die Reaktivitätsfolge 1,4-CHD > 1,3-CHD > Cyclohexen und die im Vergleich zu anderen Dihydroverbindungen, die nichtaromatische Produkte ergeben, erhöhte Reaktivität sprechen für eine beträchtliche aromatische Stabilisierung des Übergangszustandes⁷¹⁾.
2. Die Reaktivitätsabstufung cis-3,6-Dimethyl-1,4-CHD \geq 1,4-CHD > trans-3,6-Dimethyl-1,4-CHD \gg 3,3-Dimethyl-1,4-CHD sowie das identische Verhalten dieser Cyclohexadiene gegenüber DDQ und dem Triphenylmethylkation sprechen für den termolekularen Mechanismus^{72,73)}.
3. Die Isotopomeren $\underline{1h}$ und $\underline{1i}$ (siehe Kap. 2.1.) ergeben bei der Dehydrierung mit DDQ in Benzol größere Isotopeneffekte als bei der gleich schnellen Reaktion mit dem Triphenylmethylkation in Acetonitril (DDQ: $\underline{1h}$ - 1.70, $\underline{1i}$ - 10.0; $(Ph)_3C^+$: $\underline{1h}$ - 2.82, $\underline{1i}$ - 4.20). Der hohe Wert für $\underline{1i}$ bei der

DDQ-Dehydrierung wird als Indiz für einen pericyclischen Verlauf angesehen⁷³⁾.

4. Die Wasserstoffeliminierung im 1,4-CHD verläuft mit hoher cis-Selektivität, wie MÜLLER beim Einsatz von angereicherten Gemischen der Isotopomeren lc und ld zeigen konnte¹⁸⁾. Die unzureichende Reinheit der Stereoisomeren und eine unbefriedigende Analytik stellen jedoch die Beweiskraft dieser Ergebnisse in Frage. Die cis-Selektivität wurde auch von FLEMING, CARTER und PARCIVAL⁷⁴⁾ für die DDQ-Oxidation von ld - allerdings ohne experimentelle Angaben - berichtet. Durch die Ergebnisse zur cis-Selektivität der Reaktion ist der termolekulare Ablauf weitgehend widerlegt.

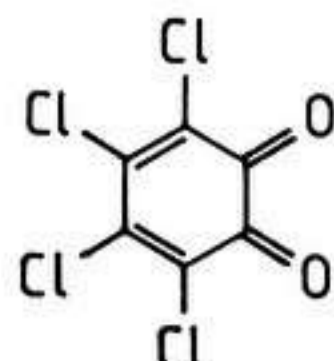
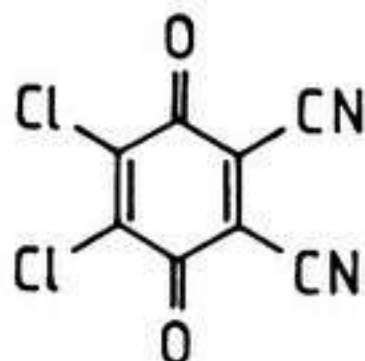
Die aufgeführten Befunde stehen zwar im Einklang mit einem synchronen Mechanismus, sie beweisen ihn aber nicht, da sie auch mit einem zweistufigen Verlauf über ein enges Ionenpaar zu deuten sind. Interessant ist in diesem Zusammenhang der von FLEMING et al. veröffentlichte, nicht konkretisierte „Hinweis“ auf eine stufenweise Dehydrierung⁷⁴⁾.

Unklar ist bislang auch die Rolle von Intermediären in einem schnellen Vorgleichgewicht:



Denkbar sind als Intermediäre Charge-Transfer-Komplexe¹³⁾ und En-Produkte, die bei der Reaktion von 1,4-CHD mit Tetracyanoethen beobachtet wurden⁷⁵⁾. Bei der Umsetzung von 1,4-CHD mit DDQ konnten keine Intermediäre innerhalb der Nachweisgrenzen festgestellt werden⁷⁶⁾. Da sich eine schnelle Einstellung des Gleichgewichtes nicht auf die Kinetik der Reaktion und die Isotopeneffekte auswirkt, kann mit diesen Methoden nicht zwischen einem echten Intermediären und einem Nebengleichgewicht unterschieden werden.

In dieser Arbeit wurden die Isotopomeren la - le des 1,4-CHD synthetisiert und mit deren Hilfe die Natur des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes bei der Dehydrierung mit DDQ und oCA eingehend untersucht:



Oxidationspotential⁷⁷⁾

E_0

DDQ

1.0 V

oCA

0.83 V

Diese Chinone wurden auf Grund ihrer Reaktivität und Bedeutung in der präparativen Chemie gewählt. Sie ermöglichen eine vergleichende Untersuchung von ortho- und para-Chinonen sowie die Einbeziehung der Literaturbefunde zur DDQ-Oxidation in die Auswertung.

6.2. Reaktionsbedingungen und Produktanalyse

Die Umsetzungen erfolgten unter standardisierten Reaktionsbedingungen, die in eigenen Vorversuchen²²⁾ unter experimentellen und analytischen Gesichtspunkten optimiert wurden. Alle Versuche fanden bei 25°C in Dioxan und zur Untersuchung von Lösungsmittelleffekten zum Teil auch in Acetonitril und N-Methylformamid (NMF) statt. Die Reaktionen sind irreversibel und verlaufen ohne Bildung von Nebenprodukten. Damit ist die Grundvoraussetzung zur Bestimmung von Isotopeneffekten - ein einheitlicher Verlauf - gegeben. Ein komplexes Reaktionsgeschehen (Reversibilität und Parallelreaktionen) würde dagegen die Gefahr von abnormen Pseudo-Isotopeneffekten beinhalten⁷⁸⁾.

6.3. Bestimmung der Gesamt-Isotopeneffekte

a) Durch kinetische Messungen

Die Geschwindigkeitskonstanten wurden UV-spektroskopisch bestimmt, in dem die zeitliche Abnahme der Chinon-Extinktion verfolgt wurde. Die Dehydrierungen verliefen unter Bedingungen pseudo-erster-Ordnung bezüglich 1,4-Cyclohexadien, das je nach Reaktivität des Isotopomeren in 90- bis 200-fachem Überschuß eingesetzt wurde:

$$- d[Q]/dt = k' \cdot [Q]$$

$$k' = k \cdot [CHD]$$

Bei der Gültigkeit des LAMBERT-BEER'schen Gesetzes lautet die integrierte Geschwindigkeitsgleichung:

$$\ln E - \ln E_0 = - k' \cdot t$$

Nachstehend sind die zu verschiedenen Zeiten t aufgenommenen UV-Spektren der Reaktionssysteme DDQ/1,4-CHD und oCA/1,4-CHD im Wellenlängenbereich zwischen 320 und 500 nm abgebildet:

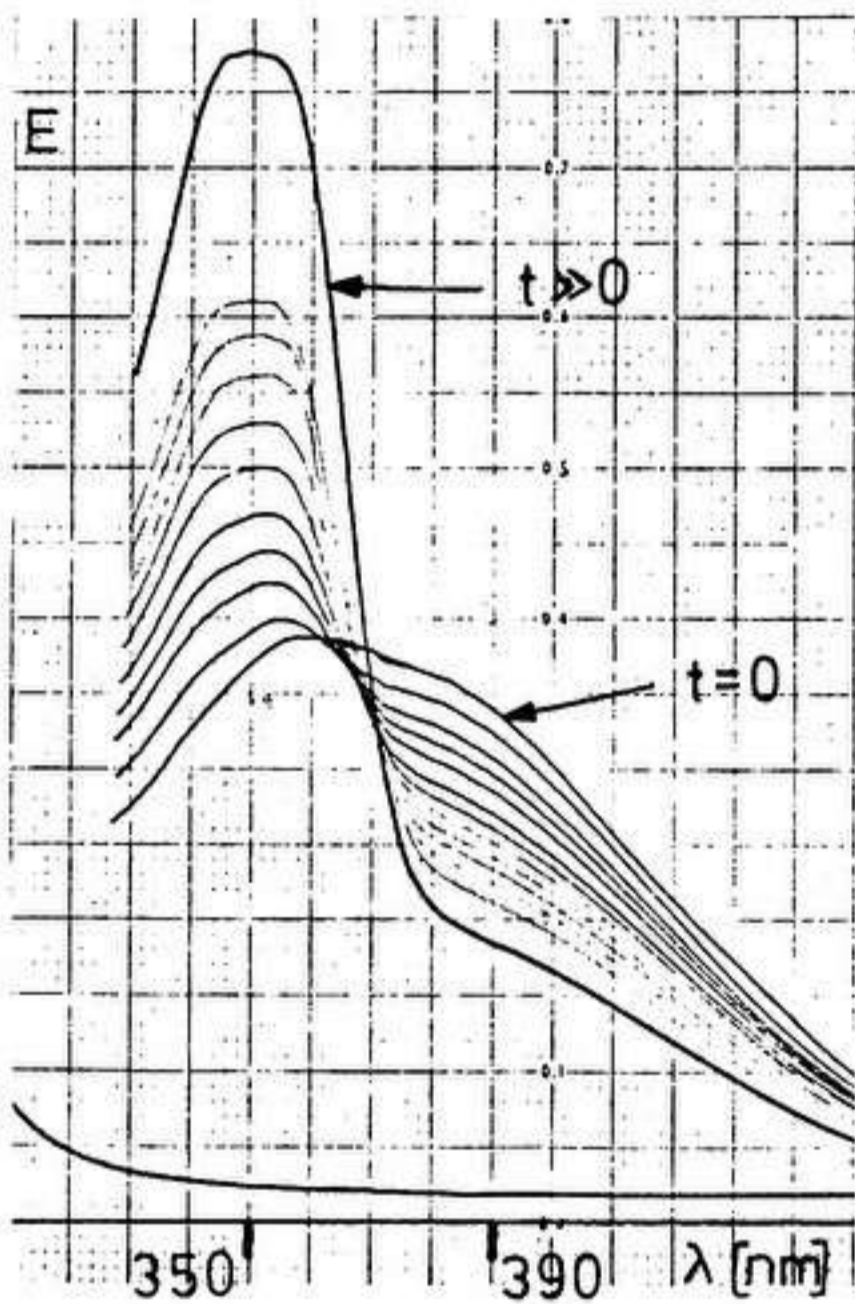


Abb. 1: DDQ/1,4-CHD

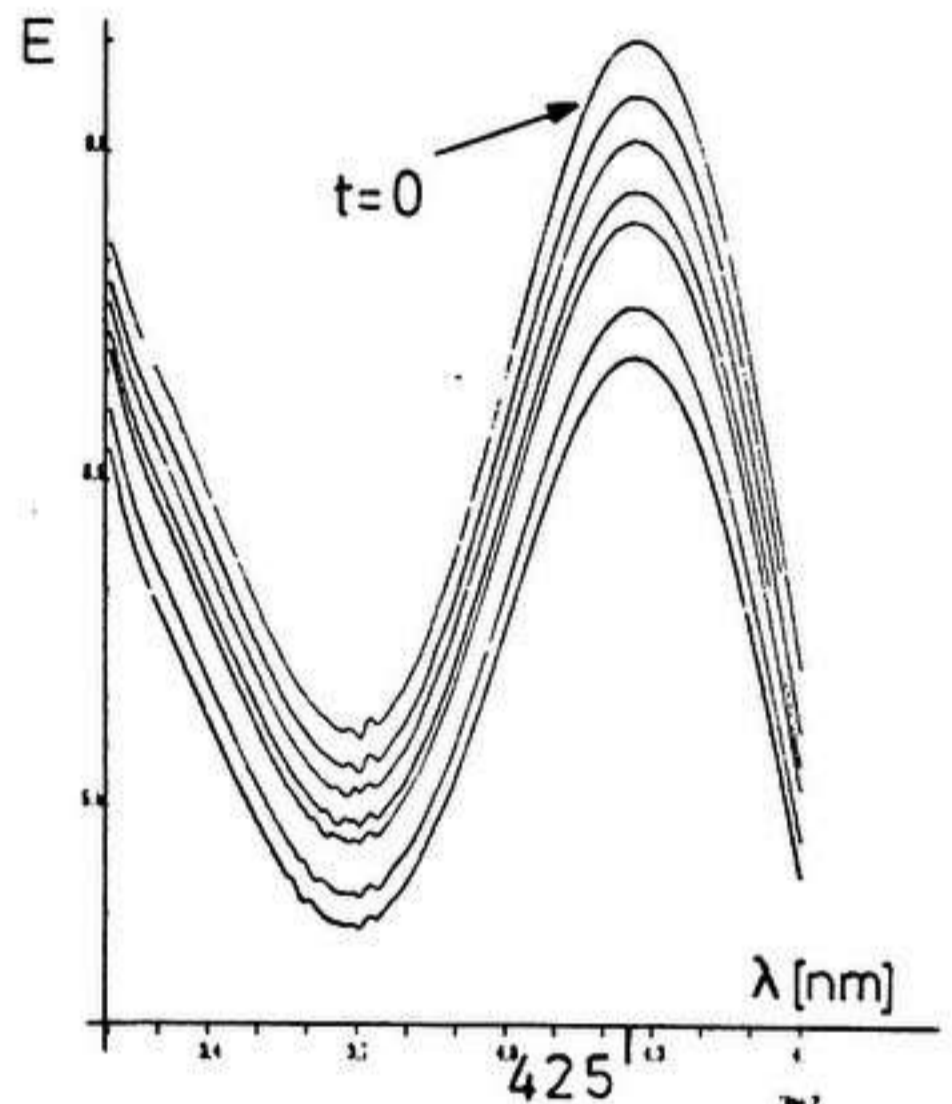


Abb. 2: oCA/1,4-CHD

Die zeitliche Extinktionsabnahme des DDQ wurde bei 390 nm verfolgt, wobei die gemessenen Extinktionen zur Auswertung um die - allerdings geringe - Absorption des gebildeten Hydrochinons korrigiert werden mußte (vgl. Exp. Teil). Die zeitliche Extinktionszunahme der Hydrochinonbande bei 350 nm ließ sich - auch nach erfolgter Korrektur bezüglich der abnehmenden Chinonabsorption - nicht mit einem einfachen Zeitgesetz interpretieren²²⁾ und wurde daher nicht ausgewertet. Die Extinktionsabnahme des oCA wurde bei 425 nm registriert und um die sehr schwache Absorption des Hydrochinons korri-

giert. Die für beide Chinone erhaltenen Geraden pseudo-erster-Ordnung zeigten eine über mehrere Halbwertszeiten hinweg sehr gute Korrelation ($r > 0.999$). Exemplarisch ist in Abbildung 3 die Gerade des Systems DDQ/1 dargestellt:

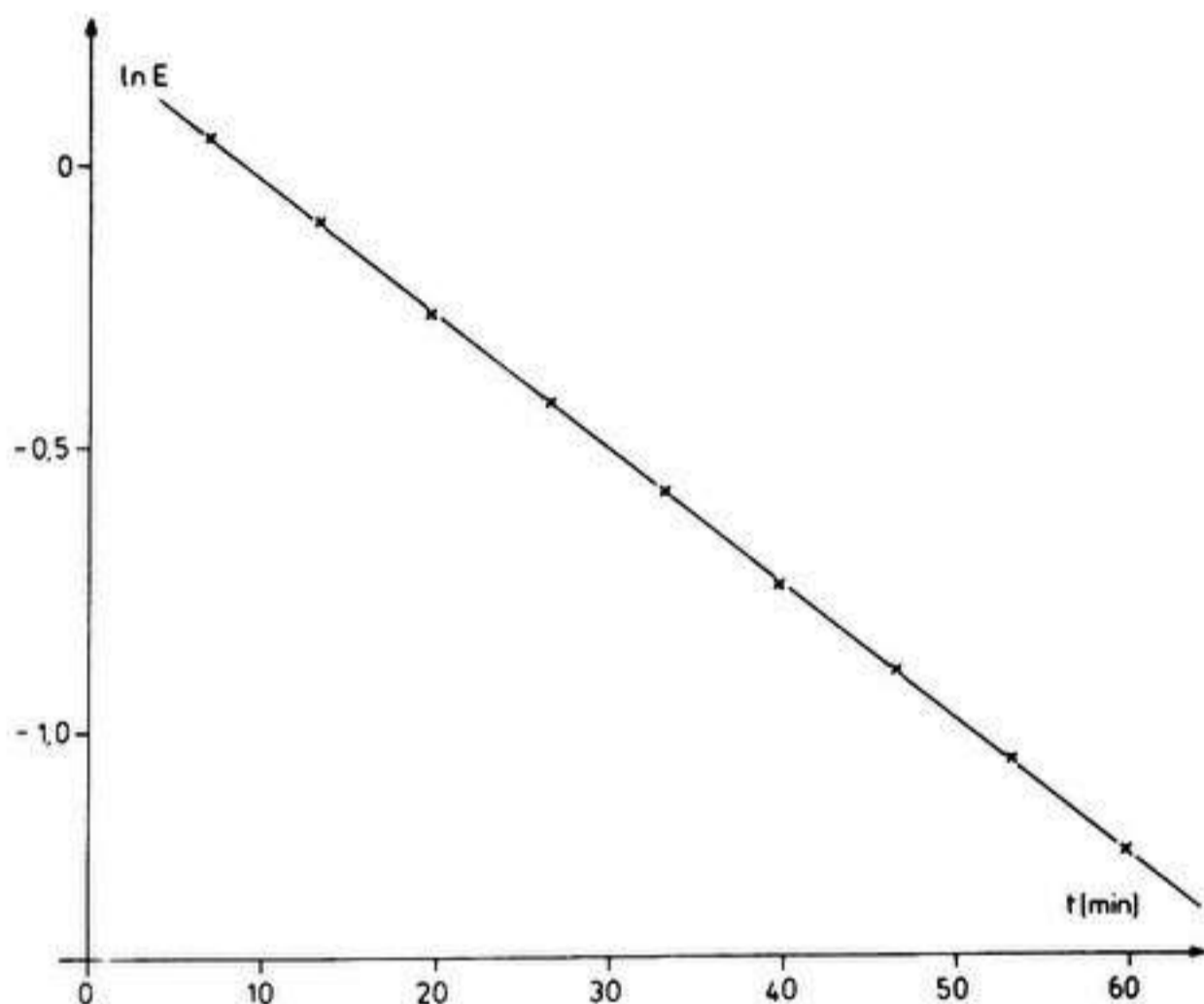


Abb. 3: Gerade pseudo-erster-Ordnung für DDQ/1

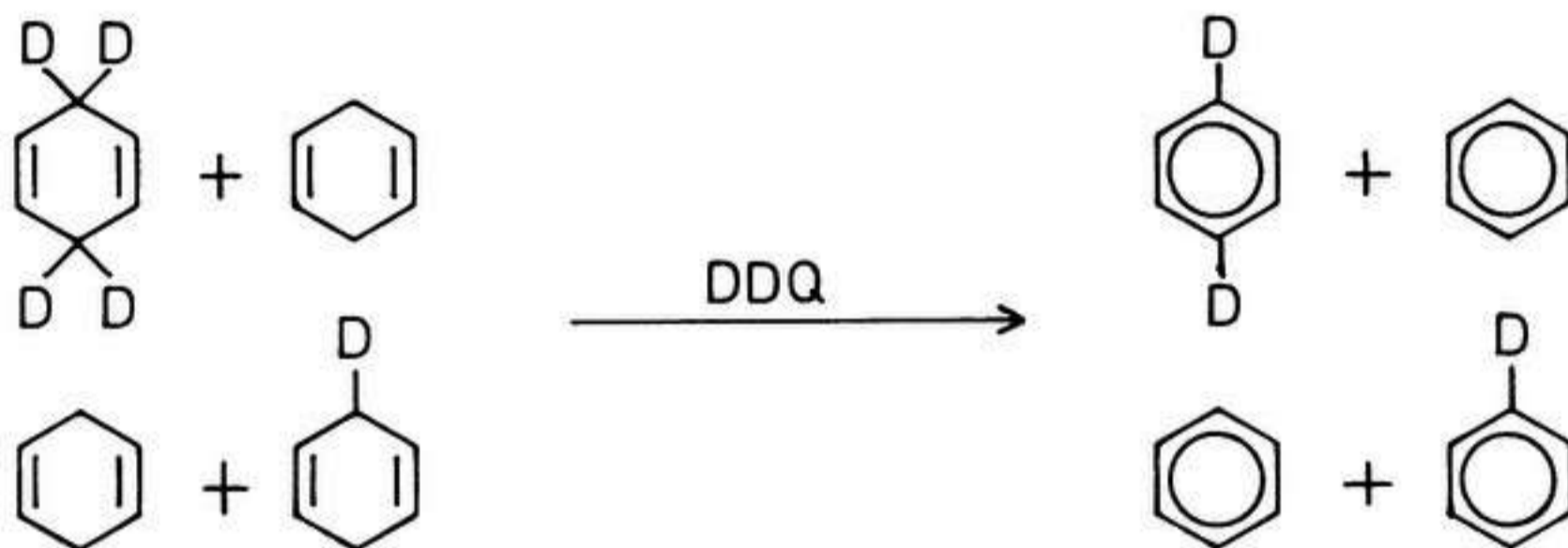
Jede der auf diese Weise ermittelte Geschwindigkeitskonstante ist das statistische Mittel von mindestens vier Einzelmessungen. Die in Tabelle 1 angegebenen Fehler von ca. 2% sind die für eine Stichprobe ermittelten Standardabweichungen (Formel siehe Kap. 4.1.2.).

Tab. 1: k [$l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$] $\cdot 10^2$ der Systeme DDQ/CHD und oCA/CHD

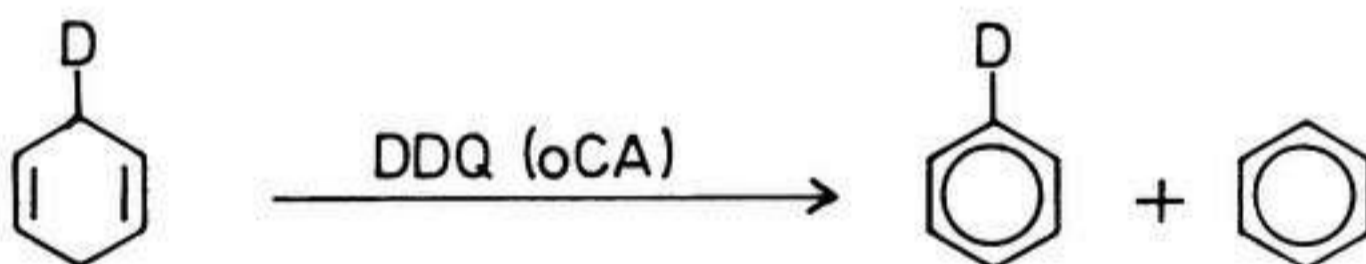
Isotopomer	DDQ		oCA	
1	1.32	± 0.03	0.492	± 0.009
1b	0.978	± 0.02	0.365	± 0.007
1c	0.670	± 0.01	0.250	± 0.005
1d	0.667	± 0.01	0.241	± 0.005
1a	0.106	± 0.02	0.0337	± 0.0007
1e	1.38	± 0.03	0.558	± 0.009

b) Durch intermolekulare Konkurrenz

Zur Überprüfung der kinetischen Gesamteisotopeneffekte auf systematische Fehler wurden die Isotopomeren la und lb jeweils in intermolekularer Konkurrenz zum nichtindizierten CHD mit DDQ umgesetzt:



Beim Isotopomer lb findet zusätzlich eine intramolekulare Konkurrenz zwischen H und D bei der Wasserstoffabstraktion am C₃-Kohlenstoffatom statt. Das Verhältnis der dabei gebildeten Benzole muß bei der intermolekularen Konkurrenz berücksichtigt werden und wurde daher in einem zusätzlichen intramolekularen Konkurrenzversuch ermittelt:



Die mit diesen Methoden ermittelten Gesamt-Isotopeneffekte sind in Tabelle 2 aufgelistet:

Tab. 2: Gesamt-Isotopeneffekte bei der Dehydrierung von 1,4-CHD durch DDQ und oCA in Dioxan bei 25°C

Isotopomer	Chinon	Art des Gesamt-IE	Meßtechnik	Meßwert
la	DDQ	kinetisch	Kinetik	12.2 ± 0.5
	DDQ	"	inter	13.5 ± 1.5
	oCA	"	Kinetik	14.6 ± 0.6
lb	DDQ	"	"	1.35 ± 0.03
	DDQ	"	inter/intra	1.33 ± 0.09
	DDQ	Produkt	intra	2.1 ± 0.06

	oCA	kinetisch	Kinetik	1.35 ± 0.04
	oCA	Produkt	intra	2.1 ± 0.08
lc	DDQ	kinetisch	Kinetik	1.97 ± 0.06
	oCA	"	"	1.98 ± 0.07
ld	DDQ	"	"	1.98 ± 0.07
	oCA	"	"	2.04 ± 0.09
le	DDQ	"	"	0.95 ± 0.03
	oCA	"	"	0.88 ± 0.04
lh*	DDQ	"	"	1.7
li*	DDQ	"	"	10.0

*: P. MÜLLER⁷³⁾

6.4. Bestimmung der Stereochemie der Reaktion

Zur Stereochemie der Dehydrierung von 1,4-Cyclohexadien durch Chinone fehlen in der Literatur bislang befriedigende, systematische Untersuchungen (vgl. Kap. 6.1.). Die Dehydrierung mit DDQ wurde von MÜLLER nur mit 2:1 Gemischen der Stereoisomeren lc und ld, die mit ca. 15% lb verunreinigt waren, in Dioxan durchgeführt¹⁸⁾. Die geringe Reinheit der Edukte und die Ungenauigkeit der angewandten GC/MS-Analytik erlauben als Ergebnis dieser Studie nur die Feststellung einer hohen cis-Selektivität der Reaktion. Weiterreichende Informationen beinhalten auch nicht die von FLEMING in einer Fußnote⁷⁴⁾ zitierten, unveröffentlichten Ergebnisse über die DDQ-Dehydrierung von ld.

In dieser Arbeit wurden die Isotopomeren lc und ld in intramolekularer Konkurrenz mit DDQ und oCA bei 25°C in drei Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität umgesetzt und die Isotopomerenmuster der Dehydrierungsprodukte über die GC/MS-Kopplung bestimmt. Bei einer ausschließlichen cis-Abstraktion wird für lc ein Gemisch von nur [D₂]- und [D₀]Benzol, für ld nur [D₁]Benzol erwartet. In Tabelle 3 sind die Meßwerte als relative Anteile des/der für eine cis-Eliminierung typischen Isotopomeren angegeben. Der Fehler der Prozentangaben liegt bei ± 1.5 Prozent (absolut).

Legt man den Daten eine sterische Reinheit der Edukte von ≥

90% cis bei \underline{l}_c und $\geq 86\%$ trans bei \underline{l}_d zu Grunde (vgl. Kap. 4.3.), erfolgt die Dehydrierung mit oCA in unpolaren und mäßig polaren Lösungsmitteln hochstereoselektiv und im stark polaren N-Methylformamid (NMF) noch zu ca. 95% als Abstraktion zweier cis-ständiger Wasserstoffe.

Tab. 3: cis-Stereoselektivität der H-Abstraktion aus 1,4-CHD durch DDQ und oCA bei 25°C

Lösungsmittel	ϵ^{131})	Chinon / Isotopomer			
		DDQ		oCA	
		\underline{l}_c	\underline{l}_d	\underline{l}_c	\underline{l}_d
Dioxan	2.21	82(91)	71(83)	90(≥ 95)	88(≥ 95)
Acetonitril	37.5	80(89)	60(70)	91(≥ 95)	88(≥ 95)
N-Methylformamid	182.4	71(79)	56(65)	87(95)	84(93)

() = bezüglich des Anteils an $[3-D_1]$ -1,4-CHD und der sterischen Reinheit der Edukte korrigierte Werte (siehe Text).

Beim DDQ ist dagegen eine deutlich geringer ausgeprägte Stereoselektivität der Dehydrierung gegeben, die außerdem mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels stark abnimmt. Eine eingehende Diskussion der gefundenen Stereoselektivitäten sowie der für \underline{l}_c und \underline{l}_d unterschiedlichen Werte erfolgt in Kapitel 6.6.

6.5. Einzel-Isotopeneffekte

6.5.1. Berechnung der Einzel-Isotopeneffekte des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes

Die in Kapitel 6.3. erhaltenen Gesamt-Isotopeneffekte setzen sich aus den Einzel-Isotopeneffekten (primärer, sek- α - und sek- β -IE; siehe Kap. 5.1.) in einer Art zusammen, in der neben Zahl und Position der deuteriummarkierten Wasserstoffe die Ein- oder Zweistufigkeit und der sterische Verlauf der Wasserstoffabstraktion eingehen. Für die Verknüpfung der Gesamt- mit den Einzel-Effekten gelten die nach-

stehend aufgeführten Gleichungen für einen einstufigen (synchrone Abspaltung zweier cis-ständiger Wasserstoffe) und einen zweistufigen (Abspaltung eines Wasserstoffes im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt) Verlauf. Die Stereochemie der Edukte sowie die der Reaktion sind beim zweistufigen Mechanismus für die Berechnung der Einzel-Isotopeneffekte im ersten Schritt uninteressant.

Einstufiger Verlauf

k_H : Geschwindigkeitskonstante für den Angriff von jeweils einer Seite des Cyclohexadiens

p: primärer Isotopeneffekt

α : sekundärer α -Isotopeneffekt

β : sekundärer β -Isotopeneffekt

γ : sekundärer γ -Isotopeneffekt

$$\begin{array}{ll} \underline{l} & k = 2k_H \\ \underline{la} & k = 2k_H(p \cdot \alpha)^{-2} \\ \underline{lb} & k = k_H(p^{-1} + \alpha^{-1}) \\ \underline{lc} & k = k_H(p^{-2} + \alpha^{-2}) \\ \underline{ld} & k = 2k_H(p \cdot \alpha)^{-1} \\ \underline{le} & k = 2k_H(\beta \cdot \gamma)^{-2} \end{array}$$

Zweistufiger Verlauf

k_H : Geschwindigkeitskonstante für die Abstraktion eines der vier äquivalenten Wasserstoffe im Cyclohexadien

$$\begin{array}{ll} \underline{l} & k = 4k_H \\ \underline{la} & k = 4k_H(p \cdot \alpha)^{-1} \\ \underline{lb} & k = k_H(2 + p^{-1} + \alpha^{-1}) \\ \underline{lc} & k = 2k_H(p^{-1} + \alpha^{-1}) \\ \underline{ld} & k = 2k_H(p^{-1} + \alpha^{-1}) \\ \underline{le} & k = 4k_H \cdot \beta^{-1} \cdot \gamma^{-1} \end{array}$$

Durch Approximation wurden für beide Mechanismen Werte für p und α berechnet, für die die Summe der Quadrate der relativen Fehler gegenüber den experimentellen Gesamt-Isotopeneffekten minimal sind.

In Tabelle 4 sind die berechneten Einzel-Isotopeneffekte aufgeführt, für die die Abweichungen ein Minimum aufweisen.

Tab. 4: Berechnete Einzel-Isotopeneffekte für die Dehydrierung von l in Dioxan bei 25°C. Die Werte in Klammern sind die Summen der Quadrate der relativen Fehler aller Meßwerte.

Chinon	Isotopeneffekt	zweistufig (<3)	synchron (3000)
DDQ	p	11.5	2.5
	α	1.08	1.1
	β·γ	0.95	0.97
oCA	p	13.6	2.7
	α	1.08	1.0
	β·γ	0.88	0.94

Eine gute Korrelation der gemessenen Gesamt-Isotopeneffekte ist nur bei einem zweistufigen Mechanismus gegeben, für den bereits die gleich großen Werte der beiden Stereoisotopomeren sprechen. Die Abweichungen der berechneten von den experimentellen Werten unter Annahme eines synchronen Verlaufs sind um den Faktor 10^3 größer und liegen weit außerhalb der experimentellen Fehlergrenzen.

6.5.2. Diskussion der Einzel-Isotopeneffekte des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes

Die berechneten Einzel-Isotopeneffekte des zweistufigen Verlaufs lassen sich nach den in Kapitel 5.1. beschriebenen theoretischen Grundlagen folgendermaßen deuten:

- Die hohen primären Isotopeneffekte liegen außerhalb des Bereichs für semiklassische Isotopeneffekte. Der erste Schritt der Wasserstoffabstraktion erfolgt demnach unter erheblichen Tunnelanteilen.
- Die sekundären α-Effekte entsprechen in ihrer Größe einer Umhybridisierung des C-Atoms von sp^3 nach sp^2 im ersten Schritt der Reaktion.
- Die inversen Gesamt-Isotopeneffekte von le setzen sich aus

sekundären β - und γ -Effekten zusammen. Beide sind invers, da nur induktive Effekte wirksam sind. Die beiden Effekte, die zu einem normalen Isotopeneffekt führen würden entfallen: Eine Hyperkonjugation der β -C-H(D)-Bindung mit dem freien p-Orbital, das sich im geschwindigkeitsbestimmenden ersten Schritt am α -C-Atom ausbildet, ist aus sterischen Gründen unmöglich^{64b), 65d)}. Zudem bleibt die Hybridisierung des β -C-Atoms unverändert.

Die inversen β -Isotopeneffekte erklären mit hinreichender Genauigkeit die in der Literatur angegebenen Gesamt-Isotopeneffekte der Isotopomeren \underline{l}_h und \underline{l}_i für die Dehydrierung mit DDQ (vgl. Tab. 2), die kleiner als die Werte für die Isotopomeren \underline{l}_a , \underline{l}_c und \underline{l}_d sind.

Damit ist eine synchrone (pericyclische) Dehydrierung des 1,4-Cyclohexadiens widerlegt, die Meßwerte entsprechen einem zweistufigen Mechanismus.

6.5.3. Isotopeneffekte des zweiten Schrittes der Dehydrierung

Die Isotopeneffekte des zweiten schnellen Schrittes der Wasserstoffabstraktion lassen sich aus dem Produkt-Isotopeneffekt des Isotopomeren \underline{l}_b abschätzen. Dieser ist sowohl von den Einzel-Isotopeneffekten des ersten Schrittes p und α als auch von den analogen, aber nicht unbedingt gleich großen Effekten des zweiten Schrittes p' und α' beeinflusst. Der Einfluß des zweiten Schrittes bedingt auch die Abhängigkeit des Produkt-Isotopeneffektes von der Stereochemie (ST) der Dehydrierung.

Der Produkt-Isotopeneffekt von \underline{l}_b läßt sich über die nachstehend aufgeführte Gleichung mit den Einzel-Isotopeneffekten und der Stereochemie der Reaktion (ST) verknüpfen.

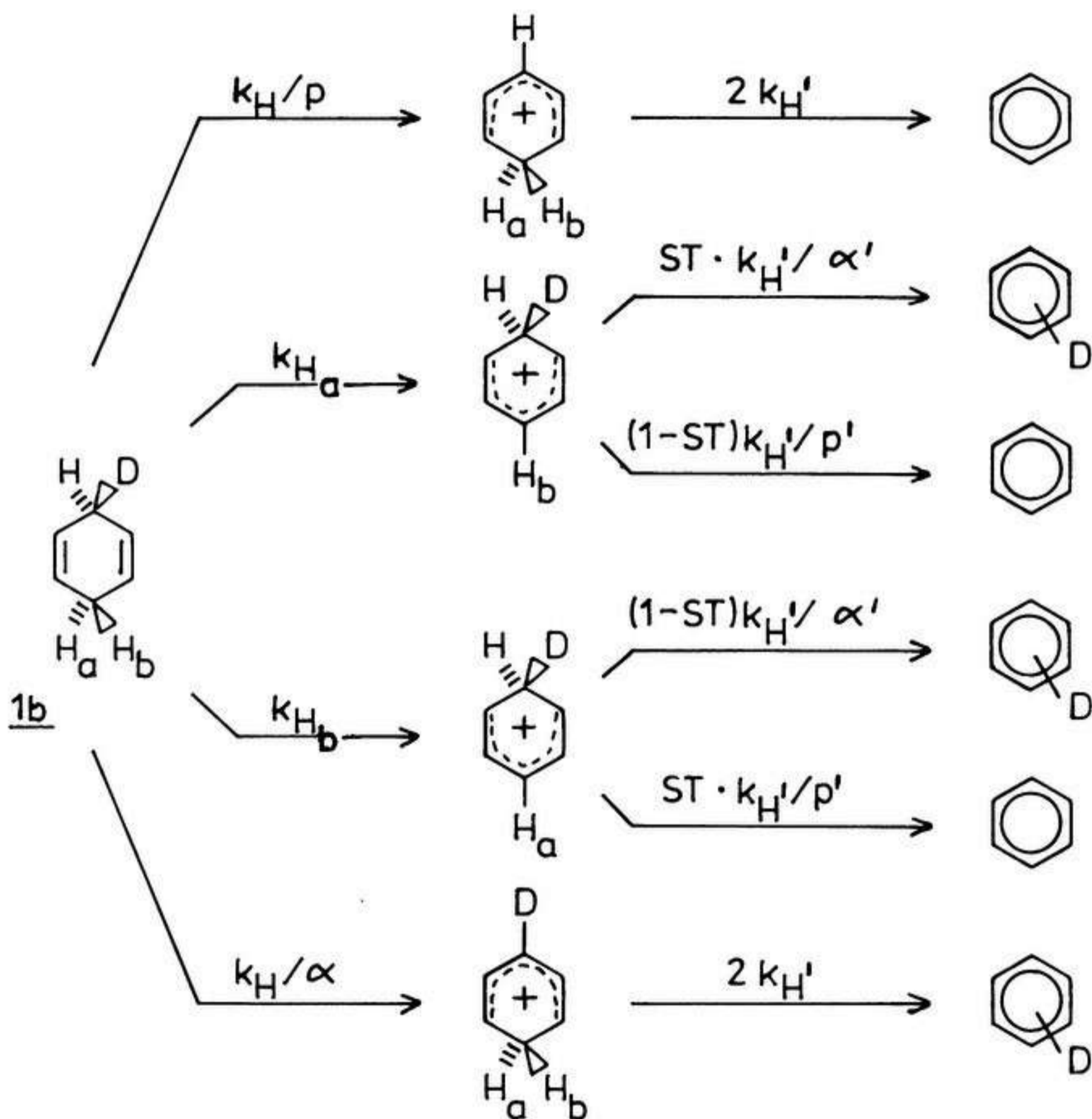
- bei beliebiger Stereochemie (ST = 0.50 - 1.00)

$$\frac{[D_1]}{[D_0]} = \frac{(1-ST)/[(1-ST)+ST \cdot \alpha'/p'] + ST/[ST+(1-ST)\alpha'/p'] + 1/\alpha}{ST/[ST+(1-ST)p'/\alpha'] + (1-ST)/[(1-ST)+ST \cdot p'/\alpha'] + 1/p}$$

- bei ausschließlicher cis-Abstraktion (ST = 1.00)

$$\frac{[D_1]}{[D_0]} = \frac{1 + 1/\alpha}{1 + 1/p}$$

Zur Veranschaulichung sind im folgenden Reaktionsschema die einzelnen Wege aufgezeichnet, über die die beiden Reaktionsprodukte Benzol und $[D_1]$ Benzol aus 1b gebildet werden können.



Bei einer ausschließlichen cis-Abstraktion der übertragenen Wasserstoffe (ST = 1.00) wird der Produkt-Isotopeneffekt nur von den Einzel-Isotopeneffekten des ersten Schrittes beeinflusst (s.o.). Die für diesen Grenzfall mit den approximierten Werten für p und α berechneten Effekte weichen je-

doch um ca. 15% und damit außerhalb der Fehlergrenzen von den experimentellen Werten ab (siehe Tab. 5).

Diese Abweichungen lassen sich nur erklären, wenn man auch für das stereoselektivste System oCA/lc/Dioxan einen kleinen, für den Produkt-Isotopeneffekt jedoch spürbaren Anteil einer trans-Eliminierung zweier Wasserstoffe annimmt.

Die Produktisotopeneffekte von lb wurden daher näher untersucht, um einerseits die Stereochemie der Reaktion und andererseits die Isotopeneffekte des zweiten Schrittes zu bestimmen. Die experimentellen Werte wurden hierfür ausgehend von den Ergebnissen der stereochemischen Tracerstudien unter Vorgabe physikalisch sinnvoller Werte für ST, p' und α' approximiert.

Dabei sind folgende Gesichtspunkte zu beachten:

- Die sterische Reinheit der Edukte lc und ld ist größer als die bei der Pyrolyse erhaltenen Werte, da die als Nebenreaktion abgelaufene radikalische Disproportionierung eine geringere sterische Reinheit vortäuscht (vgl. Kap. 4.3.2.).
- Die in Kapitel 6.4. bestimmten Stereoselektivitäten sind durch p' und α' beeinflusst. Nach der im ersten Schritt um den Faktor p/ α bevorzugten Abstraktion eines H- anstelle eines D-Atoms ist die an sich aus sterischen Gründen angestrebte Abspaltung des cis-ständigen H-Atoms durch den Einfluß von p' und α' bei lc bevorzugt bzw. bei ld gehemmt. Daher zeigen die Stereoisomeren unterschiedliche Selektivitäten, die bei der Reaktion mit DDQ stärker ausgeprägt sind als bei der Umsetzung mit oCA.
- Für α' wird in Anlehnung an den ersten Reaktionsschritt ein Wert von 1.1 vorgegeben.

Die Ergebnisse der Approximation sind in Tabelle 5 aufgeführt, die den Einfluß der Stereoselektivität und des primären Isotopeneffektes des zweiten Schrittes auf den Produkt-Isotopeneffekt von lb zeigt. Dabei wurden für die beiden Redoxsysteme nur die auf Grund der Tracer-Studien von lc und ld wahrscheinlichen Bereiche für ST (oCA: 1.00 - 0.90; DDQ: 0.90 - 0.87) berücksichtigt. Die Meßwerte wurden in Dioxan bei 25°C ermittelt.

Tab. 5: Berechnete Produktisotopeneffekte von lb als Funktion von ST und p' (Werte in Klammern)

Meßwert		1.00	.99(14)	.98(7)	.95(3)	.90(2)	.90(4)	.87(2)
DDQ	2.1	1.78	-	-	-	2.10	2.64	2.17
oCA	2.1	1.78	2.12	2.12	2.11	2.13	2.68	-

Ein Vergleich der berechneten Produktisotopeneffekte mit den Stereoselektivitäten von lc und ld läßt folgende Aussagen zu:

Die Übertragung des Wasserstoffes im zweiten Schritt der Reaktion ist beim oCA mit einem höheren primären Isotopeneffekt ($p' = 3$) als beim DDQ ($p' = 2 - 3$) verbunden. Dieser wirkt sich dennoch wegen des kleineren Wertes für ST stärker auf die Stereochemie bei der Dehydrierung von lc und ld mit DDQ aus als bei der Dehydrierung mit oCA (vgl. Tab. 3, Kap. 6.4.).

6.6. Mechanismus der Reaktion

Die kinetischen Gesamtisotopeneffekte für die Isotopomeren la - le schließen eine synchrone Dehydrierung von 1,4-Cyclohexadien durch die Chinone DDQ und oCA aus. Die Wasserstoffabstraktion verläuft vielmehr zweistufig. Im ersten geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird ein Hydrid-Ion auf das Chinon übertragen.

Die hohen primären Isotopeneffekte zeigen, daß diese Übertragung zu einem erheblichen Anteil als quantenmechanisches Tunneln erfolgt.

Der polare Übergangszustand und die entstehenden ionischen Zwischenprodukte werden von Lösungsmitteln mit hoher Dielektrizitätskonstante besser stabilisiert als von unpolareren, wie die Lösungsmittelabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten zeigt^{13,79}). Diese Abhängigkeiten sind allerdings auch mit einer Beeinflussung der Chinon-Oxidationspotentiale interpretierbar⁷⁷).

Die Ionen bleiben nach der Hydridübertragung in einer koplaren Anordnung als enges Ionenpaar fixiert, aus dem heraus dann im zweiten schnellen Schritt bevorzugt der cis-ständige

Wasserstoff als Proton abstrahiert wird. Die Fixierung der Ionen beruht dabei im Wesentlichen auf elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Ladungen. Ein den Zusammenhalt der Ionen förderndes größeres π -System wie im 1,4-Dihydronaphthalin führt dagegen zu einer Chinon- und Lösungsmittel-unabhängigen Stereoselektivität⁷⁹⁾.

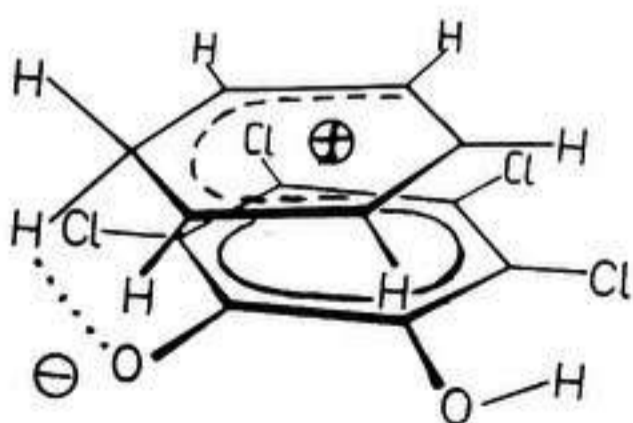
Beim C_6 -System werden die Ionen mit steigender Polarität des Lösungsmittels zunehmend solvatisiert, so daß der Zusammenhalt im Ionenpaar geschwächt und eine trans-Eliminierung wahrscheinlicher wird.

Primäre Isotopeneffekte im zweiten Schritt beeinflussen ebenfalls die Stereochemie der Dehydrierung: die Selektivität ist beim cis-Derivat lc größer als beim trans-Derivat ld.

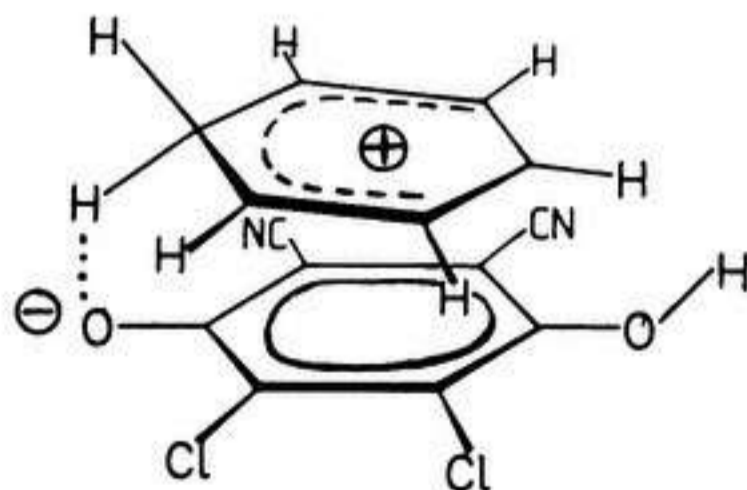
Der Zusammenhalt der Ionen im Ionenpaar ist beim oCA wesentlich stärker ausgeprägt als beim DDQ. Letzteres zeigt im Gegensatz zum oCA eine deutliche Lösungsmittel- und Isotopomeren-Abhängigkeit der Stereoselektivität, die auch von den absoluten Werten her geringer ist als beim ortho-Chinon.

Als Intermediäre der Dehydrierung von 1,4-Cyclohexadien durch die Chinone DDQ und oCA sind damit auf Grund der beschriebenen Befunde folgende Ionenpaare bewiesen:

oCA / 1



DDQ / 1



7. Temperaturabhängigkeit des primären Isotopeneffektes bei der Dehydrierung von 1,4-Cyclohexadien durch Chinone

7.1. Grundlagen zur Temperaturabhängigkeit des primären Isotopeneffektes

Traditionell werden in der organischen Chemie primäre Isotopeneffekte als mechanistische Kriterien angewandt. Die Beträge der meist bei einer einzigen Temperatur gemessenen Effekte wurden jedoch wiederholt überinterpretiert bezüglich der Natur des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes⁷³⁾. Selbst ein gesicherter Reaktionsverlauf mit dem irreversiblen Transfer nur eines H-Atoms im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt erlaubt keine Schlüsse aus der Größe des Isotopeneffektes auf die Struktur des Übergangszustandes. Die Temperaturabhängigkeit des primären Isotopeneffektes stellt dagegen eine experimentelle Größe dar, die über die ARRHENIUS-Gleichung mit der molekularen Gestalt des aktivierten Komplexes verknüpft ist:

$$k_H/k_D = A_H/A_D \cdot \exp(-[\Delta E_A]^{H/D}/RT)$$

Die Frequenzfaktoren A enthalten nach dem Ansatz von EYRING die Zustandssummen von Reaktanden und aktiviertem Komplex als molekulare Größen und sind selbst geringfügig temperaturabhängig. Sie liegen bei semiklassischem Verhalten für die in Kapitel 5.1.1. beschriebenen Geometrien des Drei-Zentren-Übergangszustandes meist im Bereich von $A_H/A_D = 0.7 - 1.4$. Der minimale Wert (0.5)^{65e)} wird für eine lineare Symmetrie erwartet.

Quantenmechanisches Tunneln führt zu einer Krümmung der ARRHENIUS-Geraden. Die zu höheren Werten hin gerichtete Krümmung nimmt mit steigender Temperatur und als Folge der massenabhängigen Tunnelwahrscheinlichkeit mit abnehmender reduzierter Masse zu^{65e)}.

Als Folge davon liefert der experimentell zugängliche Temperaturbereich als Sekanten (bzw. Tangenten) der ARRHENIUS-Kurve kleinere Verhältnisse der Frequenzfaktoren (A_H/A_D) und größere Differenzen der Aktivierungsenergien ($[\Delta E_A]^{H/D}$) als bei semiklassischem Verhalten.

Von KWART wurden vier verschiedene Kategorien des Übergangszustandes diskutiert⁸⁰⁾. In Tabelle 6 sind die dafür von KWART angegebenen Bereiche für die Aktivierungsparameter aufgelistet.

Tab. 6: Kategorien des Übergangszustandes nach KWART

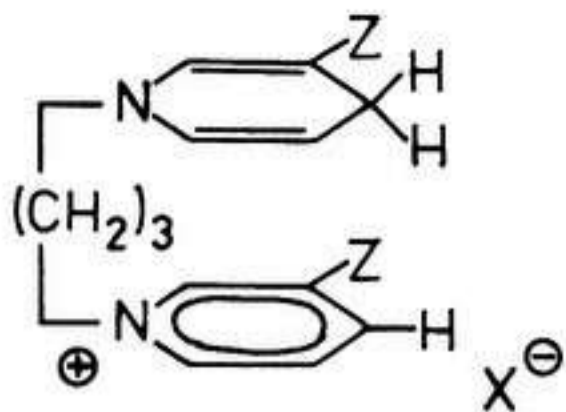
Geometrie	k_H/k_D (25°C)	A_H/A_D	$[\Delta E_A]^{H/D}$ [kJ/mol]
- linear symmetrisch	6 - 8	0.7 - 1.4	4.8
- linear unsymmetrisch	2 - 5	0.7 - 1.4	1.3 - 4.2
- linear mit Tunnelanteilen	> 9	< 0.6	6.3 - 25.1
- nichtlinear (gewinkelt)	> 1.4	1.4 - 6.0	0

7.2. Literaturbefunde

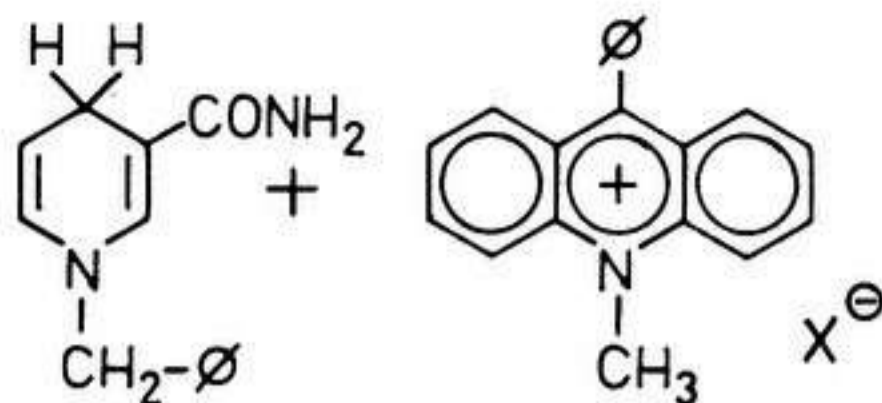
In den letzten zehn Jahren wurden zunehmend Studien publiziert, die die Temperaturabhängigkeit des primären Isotopeneffektes als mechanistisches Kriterium beinhalteten. GREEN et al. konnten beispielsweise für den intramolekularen γ -H-Transfer in 2-Hexyloxy-Radikalen (BARTON-Reaktion) in Verbindung mit stereochemischen Untersuchungen einen linearen Übergangszustand beweisen ($k_H/k_D(20^\circ\text{C}) = 6.0$, $A_H/A_D = 1.0$, $[\Delta E_A]^{H/D} = 4.3$ kJ/mol)⁸¹⁾.

Für die Reduktion organischer Radikale durch Tri-n-butylzinnhydrid fanden J.S. FILIPPO Jr. et al.⁸²⁾ eine zunehmende Asymmetrie des Übergangszustandes in der Radikal-Reihe Benzyl < sek. < prim. < Phenyl. Die Aktivierungsparameter nahmen dem Betrag nach in dieser Reihenfolge innerhalb der angegebenen Grenzwerte ab: $A_H/A_D = 1.4 - 0.8$, $[\Delta E_A]^{H/D} = 3.4 - 1.2$ kJ/mol.

Von VERHOEVEN und van GERRESHEIM wurden eine Reihe von Untersuchungen zum Hydrid-Transfer von NAD(H) und ähnlichen Dihydropyridinen auf verschiedene Acridinium-Ionen durchgeführt⁸³⁾:



intramolekular

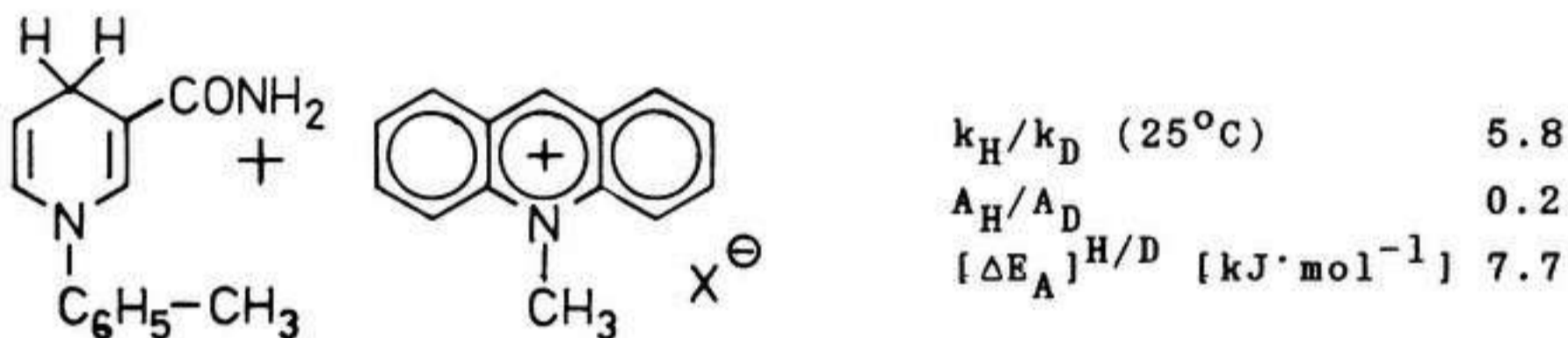


intermolekular

k_H/k_D (25°C)	2.7	4.17
A_H/A_D	2.7	0.74
$[\Delta E_A]^{H/D}$ [kJ·mol ⁻¹]	0.0	4.3

Der kleine temperaturunabhängige Isotopeneffekt des intramolekularen Transfers entspricht einem gewinkelten Übergangszustand, der im Gegensatz zum intermolekularen Verlauf (die Aktivierungsparameter deuten dort auf einen linearen Komplex hin) durch die verbrückende Alkylkette erzwungen wird.

Bei einer analogen intermolekularen Hydrid-Übertragung in einem nur geringfügig variierten System erhielten POWELL und BRUICE⁸⁴⁾ stark von den oben aufgeführten abweichende Aktivierungsparameter:



Die Autoren schlugen einen gewinkelten Übergangszustand mit Tunnelbeiträgen vor. Als Argument für die gewinkelte Struktur führten sie den kleinen semiklassischen Isotopeneffekt von 2.7 (25°C) - durch Korrektur des experimentellen Wertes über die Gleichung von BELL⁸⁵⁾ - und Röntgenstrukturdaten analoger enzymkatalysierter Hydridübertragungen an.

Daß ein temperaturunabhängiger Isotopeneffekt kein verlässliches Indiz für einen gewinkelten Übergangszustand darstellt, zeigten FILIPPO Jr. und VITALE⁸⁶⁾ an Hand der Hydrierung von n-Octylithium, die über ein polares quadratisches Intermediäres, trotzdem aber mit normalen Aktivie-

rungsparametern ($A_H/A_D = 0.24$; $[\Delta E_A]^{H/D} = 5.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) verläuft.

ANHEDE und BERGMAN⁸⁷⁾ berechneten nahezu identische Aktivierungsparameter für einen intramolekularen gewinkelten und einen intermolekularen linearen Protonentransfer im mono- bzw. nichtprotonierten Methylendiamin. Die Autoren stellten auf Grund ihrer Rechnungen und theoretischer Arbeiten von STERN und WESTON⁸⁸⁾ die Temperaturabhängigkeit von Isotopeneffekten als Unterscheidungskriterium zwischen linearen und gewinkelten Übergangszuständen generell in Frage.

Kontrovers wird auch die Temperaturabhängigkeit des Isotopeneffektes bei der 1,5-sigmatropen H-Wanderung im cis-1,3-Pentadien diskutiert ($k_H/k_D = 12.2$ (25°C); $A_H/A_D = 1.15$; $[\Delta E_A]^{H/D} = 5.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)⁸⁹⁾. KWART⁹⁰⁾ sah darin einen Beweis für einen linearen Transfer - im Gegensatz zur analogen intramolekularen Reaktion in einem sterisch fixierten Chinolizin-Gerüst⁹⁰⁾. Der temperaturunabhängige Isotopeneffekt ($A_H/A_D = 5.1$; $[\Delta E_A]^{H/D} = 0$) wird von ihm als Indiz für einen gewinkelten Übergangszustand angesehen.

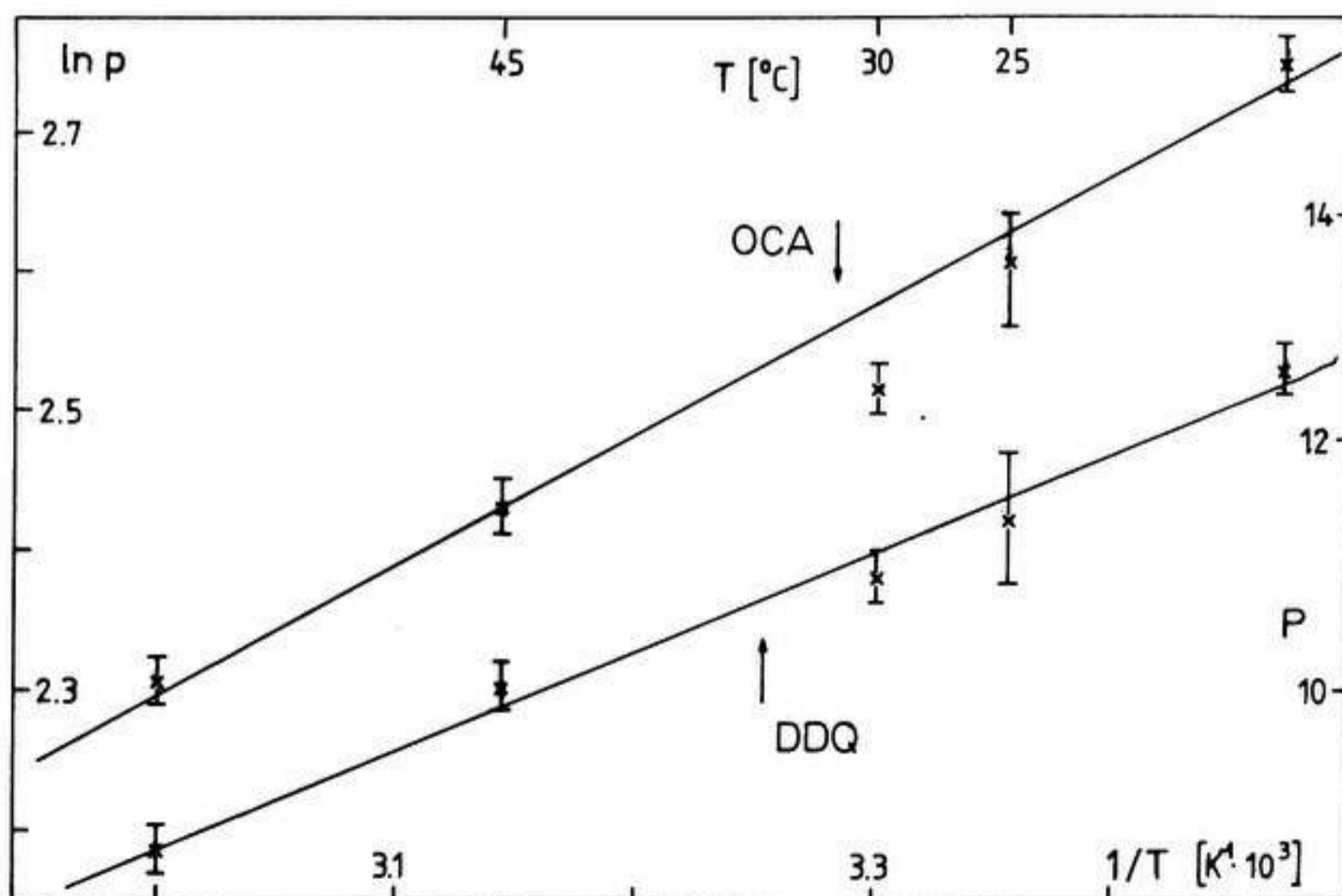
Ab initio Rechnungen von HESS und SCHAAD⁹¹⁾ ergaben dagegen als stabilste Anordnung eine gewinkelte Konfiguration, für die McLENNAN und GILL⁹²⁾ auch bei einem extremen Winkel von 90° eine - wenn auch geringe - Temperaturabhängigkeit des Isotopeneffektes berechneten ($[\Delta E_A]^{H/D} = 1.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Eine mögliche Erklärung der hohen Isotopeneffekte in einer gewinkelten Struktur dieses Systems ist das von DEWAR⁹³⁾ vorgeschlagene und von BUCK und DORMANS⁹⁴⁾ berechnete VAT ("vibrationally assisted tunneling"), bei dem der Wasserstoff aus für Edukt und Produkt gemeinsamen hochangeregten Schwingungszuständen heraus tunnelt.

In dieser Arbeit soll die Temperaturabhängigkeit des primären Isotopeneffektes bei der Dehydrierung von 1,4-Cyclohexadien durch DDQ und oCA untersucht werden. Der Mechanismus dieser Reaktionen ist bewiesen (vgl. Kap. 6.6.) und soll in Verbindung mit den Aktivierungsparametern einen Beitrag zur Diskussion über die Bewertung der Temperaturabhängigkeit als mechanistisches Kriterium liefern.

7.3. Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des primären Isotopeneffektes

Die Messungen zur Temperaturabhängigkeit wurden in Dioxan im Temperaturbereich zwischen 15 und 60°C durchgeführt. Dieser Bereich ist aus experimentellen Gründen (Schmelzpunkt des Lösungsmittels und Flüchtigkeit des CHD) nicht weiter auszudehnen, ohne die Zuverlässigkeit der Meßwerte zu beeinträchtigen. Der primäre Isotopeneffekt wurde durch intermolekulare Konkurrenz zwischen nichtindiziertem und in 3,6-Stellung tetradeuteriertem 1,4-Cyclohexadien la ermittelt (vgl. Kap. 6.3.), indem der gemessene Gesamt-Isotopeneffekt ($p \cdot \alpha$) durch den sekundären- α -Effekt dividiert wird. Dabei wurde der bei 25°C bestimmte Wert für den sekundären α -Effekt ($\alpha = 1.08$ beim DDQ bzw. 1.1 beim oCA) als temperaturunabhängig angenommen, was angesichts der Fehlergrenzen der Methode und von Literaturbefunden^{65d), 95)} eine sinnvolle Näherung darstellt.

Die für die Systeme 1,4-CHD/DDQ und 1,4-CHD/oCA erhaltenen ARRHENIUS-Geraden zeigt nachstehendes Diagramm.



Zusammen mit den durch intermolekulare Konkurrenz bestimmten Werten sind die durch kinetische Messungen bei 25°C erhaltenen primären Isotopeneffekte (siehe Kap. 6.5.) einge-

zeichnet. Die gute Übereinstimmung mit den übrigen Punkten läßt systematische Fehler weitgehend ausschließen. Eine kritische Variable der Konkurrenzversuche ist das Verhältnis der Edukte, welches für alle Meßwerte durch Verwendung einer Maßlösung identisch ist. Die eingezeichneten Fehlerbalken stellen die durch GC- und massenspektrometrische Analyse bedingten statistischen Fehler dar. Zur Berechnung der eingezeichneten Ausgleichsgeraden wurden alle Werte mit Ausnahme des bei 30°C ermittelten Isotopeneffektes des Systems oCA/1,4-CHD benutzt. Die Korrelationen waren mit Koeffizienten von 0.99₇ (oCA) und 0.99₄ (DDQ) ausreichend. In Tabelle 7 sind die daraus berechneten Aktivierungsparameter angegeben. Die Fehlergrenzen sind aus den Geraden abgeschätzt, die jeweils bei maximaler und minimaler Steigung die Grenzen der Fehlerbalken für die Werte bei 15 und 60°C gerade noch tangieren.

Tab. 7: Aktivierungsparameter für die Dehydrierung von 1,4-Cyclohexadien durch DDQ und oCA in Dioxan

	k_H/k_D (25°C)	A_H/A_D	$[\Delta E_A]^{H/D}$ [kJ/mol]
DDQ	11.2 ± 0.5	1.1 ± 0.1	5.8 ± 0.3
oCA	13.6 ± 0.5	0.6 ± 0.1	7.7 ± 0.3
- lineares Tunneln*	> 9	< 0.6	6.3 - 25.1
- gewinkelt*	> 1.4	1.4 - 6.0	0

*: von KWART angegebene Bereiche der Aktivierungsparameter (siehe Tab. 6, Kap. 7.1.)

7.4. Auswertung und Diskussion der Methode

Die sehr hohen primären Isotopeneffekte (> 6.9 bei 25°C) beweisen eindeutig, daß der H-Transfer zu einem erheblichen Anteil durch quantenmechanisches Tunneln erfolgt, das beim oCA stärker in Erscheinung tritt als beim DDQ. Die im Folgenden angestellten Betrachtungen brauchen deshalb von den nach KWART in Tabelle 6 (Kap. 7.1.) aufgeführten Ka-

tegorien des Übergangszustandes nur den linearen Fall mit Tunnelanteilen zu berücksichtigen. Die dafür von KWART angegebenen Bereiche für die Aktivierungsparameter sind in Tabelle 7 (Kap. 7.3.) den in dieser Arbeit bestimmten Werten für die Dehydrierung des 1,4-Cyclohexadiens durch DDQ und oCA zum Vergleich gegenübergestellt.

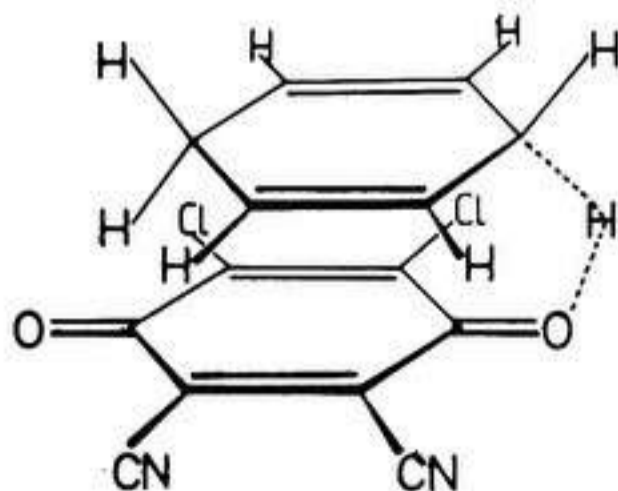
Man erkennt, daß die Verhältnisse der Frequenzfaktoren (1.1 bzw. 0.6) und die Differenzen der Aktivierungsenergien (5.8 bzw. 7.7 kJ/mol) schlecht bzw. im Falle des DDQ gar nicht mit einem linearen Tunneln zu vereinbaren sind: Die Werte befinden sich an den Grenzen und zum Teil außerhalb der dafür gültigen Bereiche.

Eine einfache Deutung der Temperaturabhängigkeit des Isotopeneffektes ist daher nur in Verbindung mit den anderen Befunden zum Mechanismus der Reaktion möglich.

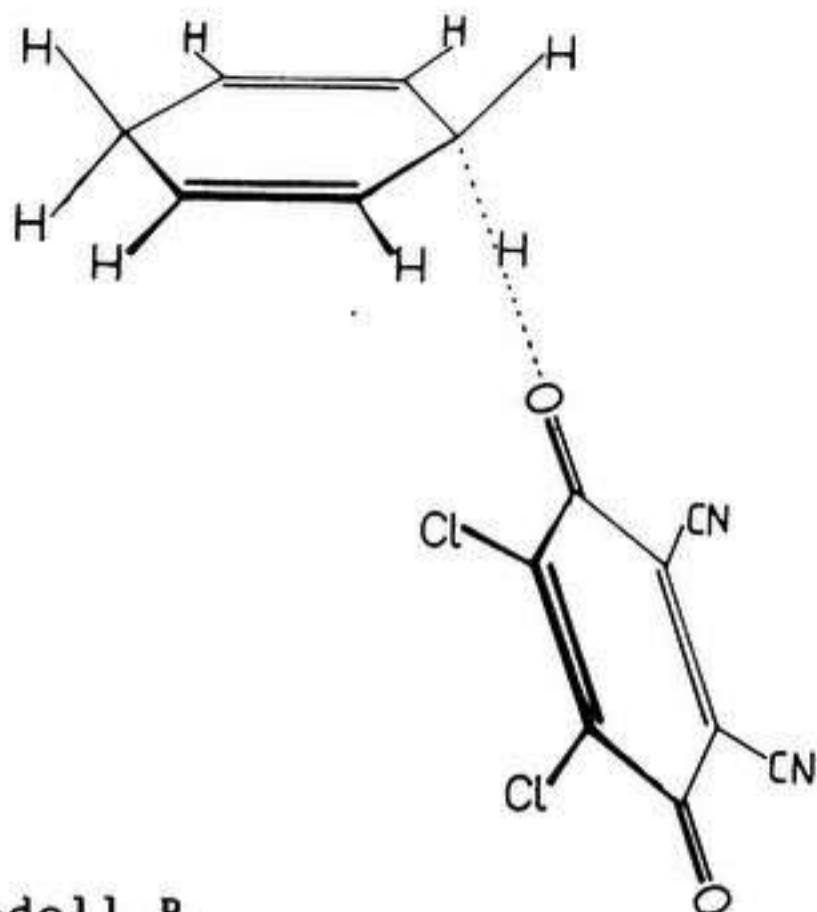
1. Stereochemie der Reaktion (vgl. Kap. 6.4.)

Die hohe cis-Selektivität der Wasserstoffeliminierung ist gut deutbar, wenn die primäre Hydridabstraktion aus einer koplanaren Anordnung der Edukte heraus erfolgt (Modell A), wie sie z.B. bei einem Charge-Transfer-Komplex gegeben ist. In dieser Anordnung der Edukte muß die H-Abstraktion über einen gewinkelten Übergangszustand verlaufen.

Alternativ ist ein linearer H-Transfer zwischen zwei exo-ständigen Eduktmolekülen möglich (Modell B), die sich während oder nach der Hydridabspaltung mit zunehmender Ladungsbildung auf Grund elektrostatischer Wechselwirkungen zu einer koplanaren Anordnung übereinanderlagern.



Modell A



Modell B

Die gewinkelte Struktur in Modell A erklärt die für hohe Tunnelanteile relativ kleinen Differenzen der Aktivierungsenergien und recht hohen Verhältnisse der Frequenzfaktoren entsprechend den von KWART angegebenen Werten der Parameter für nichtlineare Geometrien des Übergangszustandes (siehe Tab. 7, Kap. 7.3.).

Demgegenüber sollten nach Modell B größere Differenzen in E_A und kleinere Verhältnisse von A_H/A_D gefunden werden.

2. Unterschiedliches Verhalten von DDQ und oCA

Die höheren Isotopeneffekte von oCA im Vergleich zum DDQ lassen sich mit einem stärkeren Tunnelanteil erklären. Da die Tunnelwahrscheinlichkeit mit abnehmender Breite der Energiebarriere zunimmt, beinhaltet diese Deutung, daß die räumliche Annäherung der Edukte beim oCA besser gegeben ist als beim DDQ.

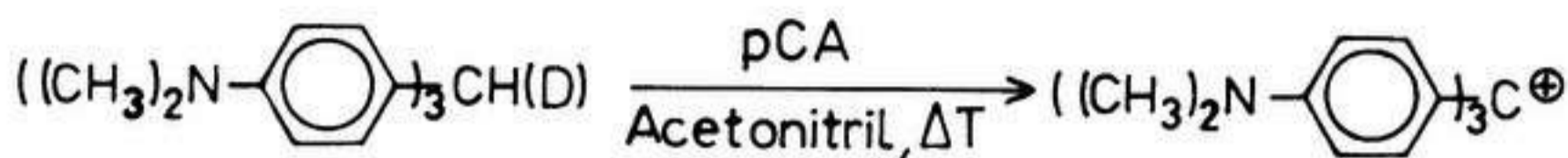
Zugleich ist die Fixierung im sich bildenden Ionenpaar auf Grund der schmalen Barriere höher, so daß:

- die cis-Selektivität beim oCA ausgeprägter vorhanden
- und die Stereoselektivität des oCA nicht bzw. in erheblich geringerem Maße lösungsmittelabhängig ist, als dies beim DDQ zu beobachten ist.

3. Vergleich mit Literaturdaten

Für die Interpretation der Aktivierungsparameter bezüglich

einer gewinkelten oder linearen Struktur des Übergangszustandes ist die von LEWIS, PERRY und GRINSTEIN⁹⁶⁾ gefundene Temperaturabhängigkeit bei der Dehydrierung von Triphenylmethan-Derivaten durch para-Chloranil von Interesse.



$k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ (25°C)	11.8
$A_{\text{H}}/A_{\text{D}}$	0.041
$[\Delta E_{\text{A}}]_{\text{H/D}}$ [kJ·mol ⁻¹]	14.2

Die Aktivierungsparameter dieser vergleichbaren Dehydrierung entsprechen bei gleicher Größe des Isotopeneffektes in idealer Weise einem linearen H-Transfer mit hohem Tunnelanteil. Eine dem System 1,4-CHD/DDQ(oCA) analoge Reaktion aus einer koplanaren Anordnung heraus mit gewinkelter Anordnung der C··H··C-Gruppierung scheint hier aus sterischen Gründen erschwert.

Die Ergebnisse dieser Studie zeigen, daß die Hydridabspaltung aus 1,4-Cyclohexadien durch DDQ und oCA über einen gewinkelten Übergangszustand aus einer koplanaren Anordnung heraus mit hohem Tunnelanteil erfolgt.

Diese Aussage ist jedoch nur in Verbindung mit den anderen Befunden insbesondere zur Stereochemie möglich. Die Temperaturabhängigkeit des Isotopeneffektes allein ist bei gewinkelten Strukturen mit Tunnelanteilen kein verlässliches Kriterium.

Die von KWART aufgestellten Kategorien zum Übergangszustand müssen somit um die gewinkelte Geometrie mit Tunnelanteilen erweitert werden, der allerdings keine charakteristischen, von den übrigen Fällen sich unterscheidenden Bereiche für die Aktivierungsparameter zugeordnet werden können.

Für eine genauere Untersuchung bieten sich in solchen mehrdeutigen Fällen folgende Möglichkeiten an:

Die Bestimmung der analogen Tritium-Isotopeneffekte, die auf Grund der Massenabhängigkeit des Tunnelns Rückschlüsse auf dessen Anteil an der Wasserstoffübertragung erlauben^{65f)}.

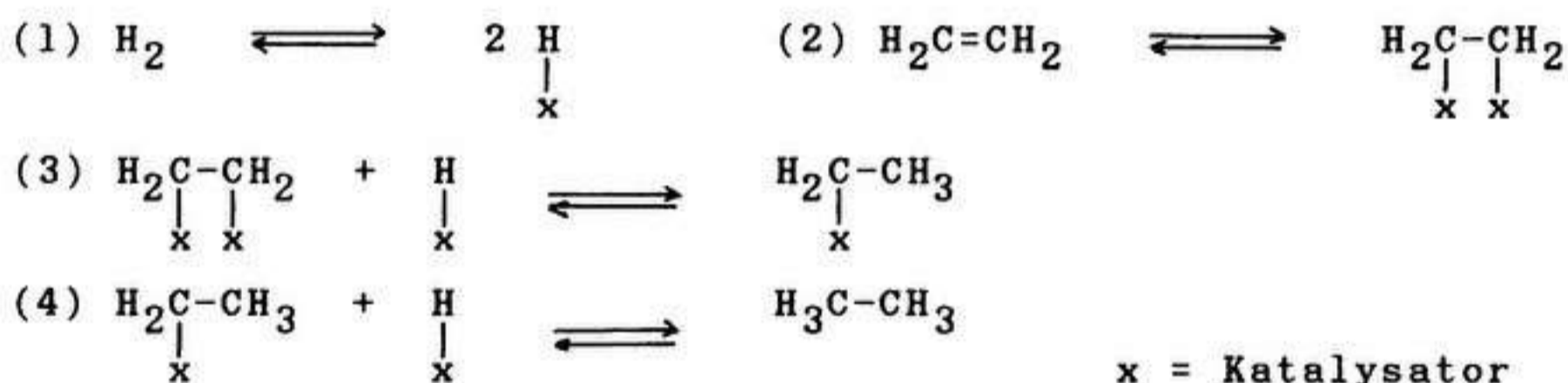
Die separate Bestimmung der Aktivierungsparameter für die indizierte und nichtindizierte Substanz durch kinetische Messungen erlaubt in solchen mehrdeutigen Fällen die Auftrennung in Tunnel- und semiklassische Anteile des Isotopeneffektes über die Gleichung von BELL und somit die Bestimmung der Aktivierungsparameter für semiklassisches Verhalten. Dabei handelt es sich allerdings nur um Näherungen, da eine eindimensionale Energiebarriere betrachtet wird^{65g)}.

8. Homogen-katalysierte Disproportionierung von 1,4-Cyclohexadien

8.1. Disproportionierung an kolloidalem Nickel

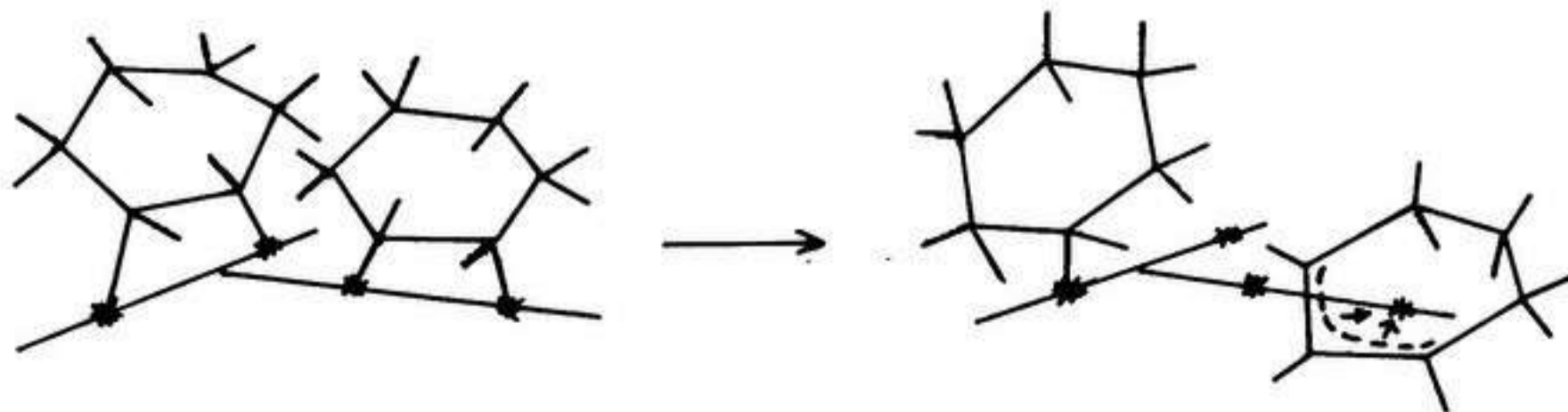
8.1.1. Literaturbefunde

Während die Übergangsmetall-katalysierte Hydrierung mit molekularem Wasserstoff Gegenstand zahlreicher Untersuchungen vor allem der sechziger und siebziger Jahre war⁹⁷⁾, ist die entsprechende katalytische Dehydrierung von Hydroaromaten eine vergleichsweise wenig untersuchte^{98a)}, jedoch präparativ durchaus interessante Reaktion²⁾, für die auf Grund der mikroskopischen Reversibilität ein cis-selektiver stufenweiser Mechanismus⁹⁹⁾ entsprechend der Hydrierung angenommen wird:



Demgegenüber sind die Mechanismen der durch Platinmetalle katalysierten Disproportionierungen der Hydroaromaten nur für wenige Systeme^{98b)} untersucht worden.

So scheint die Palladium-katalysierte Disproportionierung von Cyclohexen, für die BRAUDE et al.¹⁰⁰⁾ einen konzertierten, termolekularen Mechanismus vorschlug, über einen bimolekularen H-Transfer zwischen zwei adsorbierten Cyclohexenmolekülen zu verlaufen:



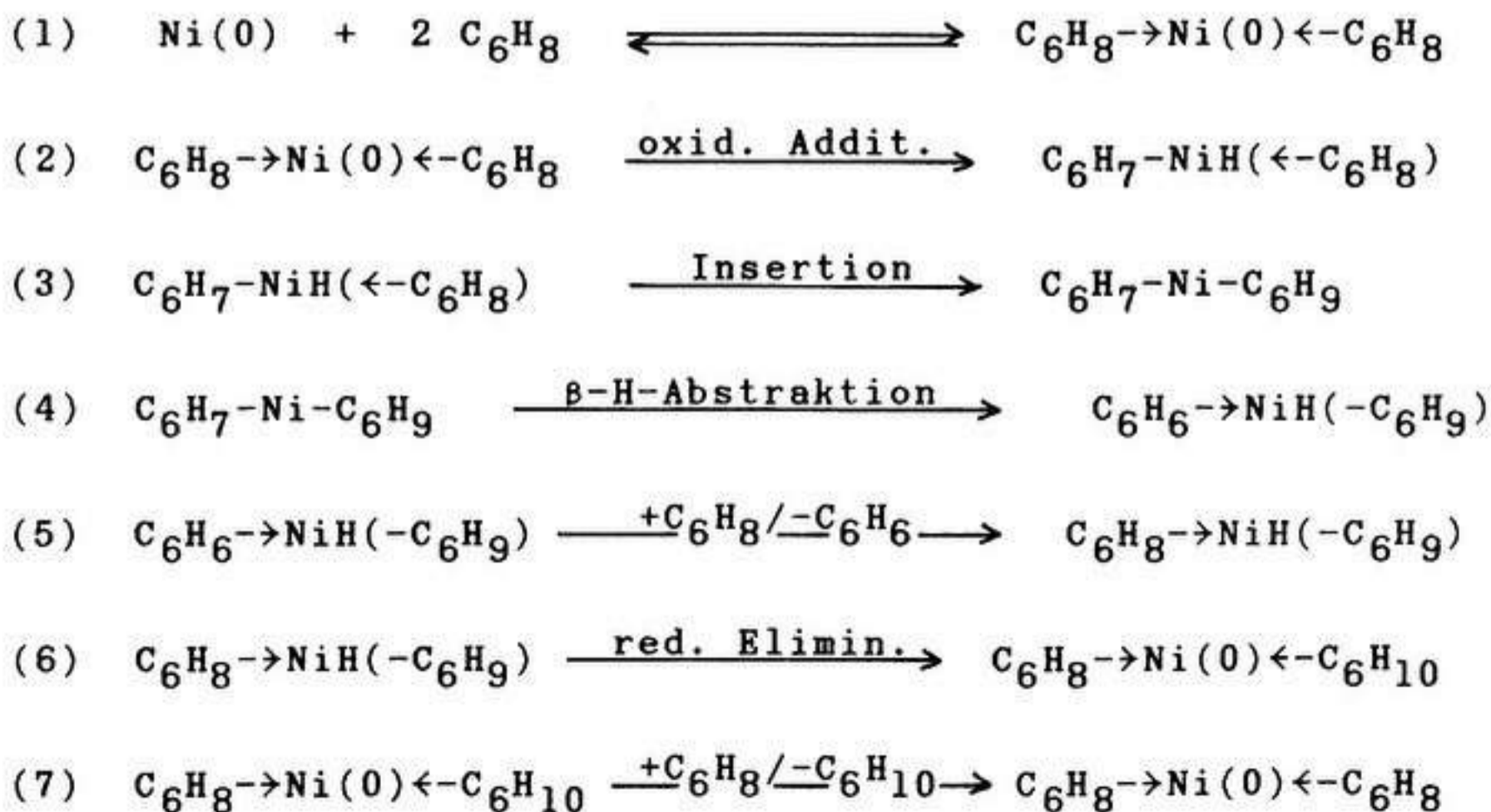
Dafür sprachen eine Kinetik zweiter Ordnung an Cyclohe-

zen¹⁰¹⁾ und maximale spezifische Aktivitäten des Katalysators für jeweils 4, 10-11 und 20 Palladiumatome pro intermediärem Komplex¹⁰²⁾.

Die ebenfalls Palladiumkatalysierte Disproportionierung von 1,2-Dihydronaphthalin verläuft dagegen über eine zweistufige, stereoselektive cis-Dehydrierung durch den Katalysator und eine schnelle Hydrierung unter Verlust der molekularen Identität des übertragenen Wasserstoffes¹⁷⁾.

Die Disproportionierung bzw. Hydrierung der beiden isomeren Cyclohexadiene über metallischen Pd- und Pt-Mohr¹⁰³⁾, Pd-¹⁰⁴⁾, Rh-¹⁰⁵⁾ und Raney-Ni-Katalysatoren¹⁰⁶⁾ sind literaturbekannt, aber nicht genauer untersucht.

In einer Arbeit von 1985 berichteten SAKAI et al.¹⁰⁷⁾ über die homogen-katalysierte Disproportionierung von 1,3- und 1,4-Cyclohexadien an kolloidalem Nickel. Im Gegensatz zu anderen (heterogenen) Metallkatalysatoren zeigten die Edukte an diesem System nur eine vernachlässigbare Isomerisierungstendenz bei hoher Reaktivität. Die Autoren beschränkten sich im Rahmen ihrer Veröffentlichung auf die Disproportionierung des reaktiveren 1,3-Cyclohexadiens, für die sie in einer Reihe von Serienversuchen die Reaktionsbedingungen optimierten und den Einfluß von Katalysatorgiften wie Triphenylphosphan und Wasser untersuchten. Sie schlugen folgenden Mechanismus vor, den sie allerdings nicht mit experimentellen Befunden belegten:



In diesem Kapitel soll die durch kolloidales Nickel katalysierte Disproportionierung von 1,4-Cyclohexadien untersucht werden. Dieser Katalysator eignet sich auf Grund der geringen Isomerisierungstendenz bei hinreichend hoher Aktivität besonders für mechanistische Untersuchungen und ist vor allem wegen der leichten Verfügbarkeit der Edukte von potentielltem Interesse für präparative Zwecke.

8.1.2. Ablauf der Reaktion

Die Katalysatorlösungen wurden in Analogie zu den Angaben von SAKAI et al.¹⁰⁷⁾ in situ aus Nickel(II)bromid durch Reduktion mit Zink in Dimethylformamid hergestellt. Die Disproportionierung erfolgte bei 60°C in einer Inertgasatmosphäre. Das molare Verhältnis von Edukt zu Katalysator betrug ca. 20 bei einer Nickelkonzentration von $1.9 \cdot 10^{-2}$ M.

Einziges Disproportionierungsprodukt waren Cyclohexen und Benzol. Geringe Mengen Cyclohexan (< 0.5%) entstanden durch Disproportionierung und/oder Hydrierung des Cyclohexens.

Die beiden Produkte wurden dabei nicht in äquimolaren Anteilen gebildet. Das Verhältnis von Benzol zu Cyclohexen stieg im Laufe der Reaktion von 1.0 auf ca. 1.1 bei 90 Prozent Umsatz an. Die absoluten Differenzen der prozentualen Anteile nahmen dabei von anfänglich ca. 0.2% auf 4.0% gegen Ende der Reaktion zu. Diese Befunde sprechen dafür, daß Dehydrierung und Hydrierung zwei getrennt verlaufende Schritte sind, wobei die Hydrieraktivität des Katalysators mit steigendem Umsatz abnimmt.

1,3-Cyclohexadien konnte zu keinem Zeitpunkt der Reaktion nachgewiesen werden. Höherkondensierte Verbindungen und Polymere waren auch nach mehr als drei Tagen Reaktionszeit nicht nachzuweisen.

Nach längeren Reaktionszeiten (ca. 8 - 12 Stunden) wurde der kolloidale Katalysator durch aus dem Septum extrahierte polymere Substanzen ausgefällt. Dies trat auch in Abwesenheit des 1,4-Cyclohexadiens ein. Gleichzeitig nahm die Gesamtmenge an C₆-Kohlenwasserstoffen im Verhältnis zum inneren Standard (o-Xylol) ab. Dafür dürfte eine unterschiedliche Diffusion der C₆- und C₈-Kohlenwasserstoffe durch das Septum maß-

geblich sein, da Nebenreaktionen innerhalb der Nachweisgrenzen nicht stattgefunden haben (siehe oben).

Die Reaktion erfolgt in nur vernachlässigbarem Maße am Zink/Nickel-Bodenkörper, wie ein Kontrollansatz an ausgefälltem kolloidalem Nickel zeigte.

a) Einfluß der Nickelbromidkonzentration

Um den Einfluß des Katalysators auf die Disproportionierung zu untersuchen, wurden Ansätze mit zunehmenden Mengen an Katalysatorkomponenten hergestellt und die nach gleichen Zeiten bestimmten Umsätze der identisch behandelten Reaktionslösungen als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit angenommen. Die Ergebnisse sind in Diagramm 1 dargestellt:

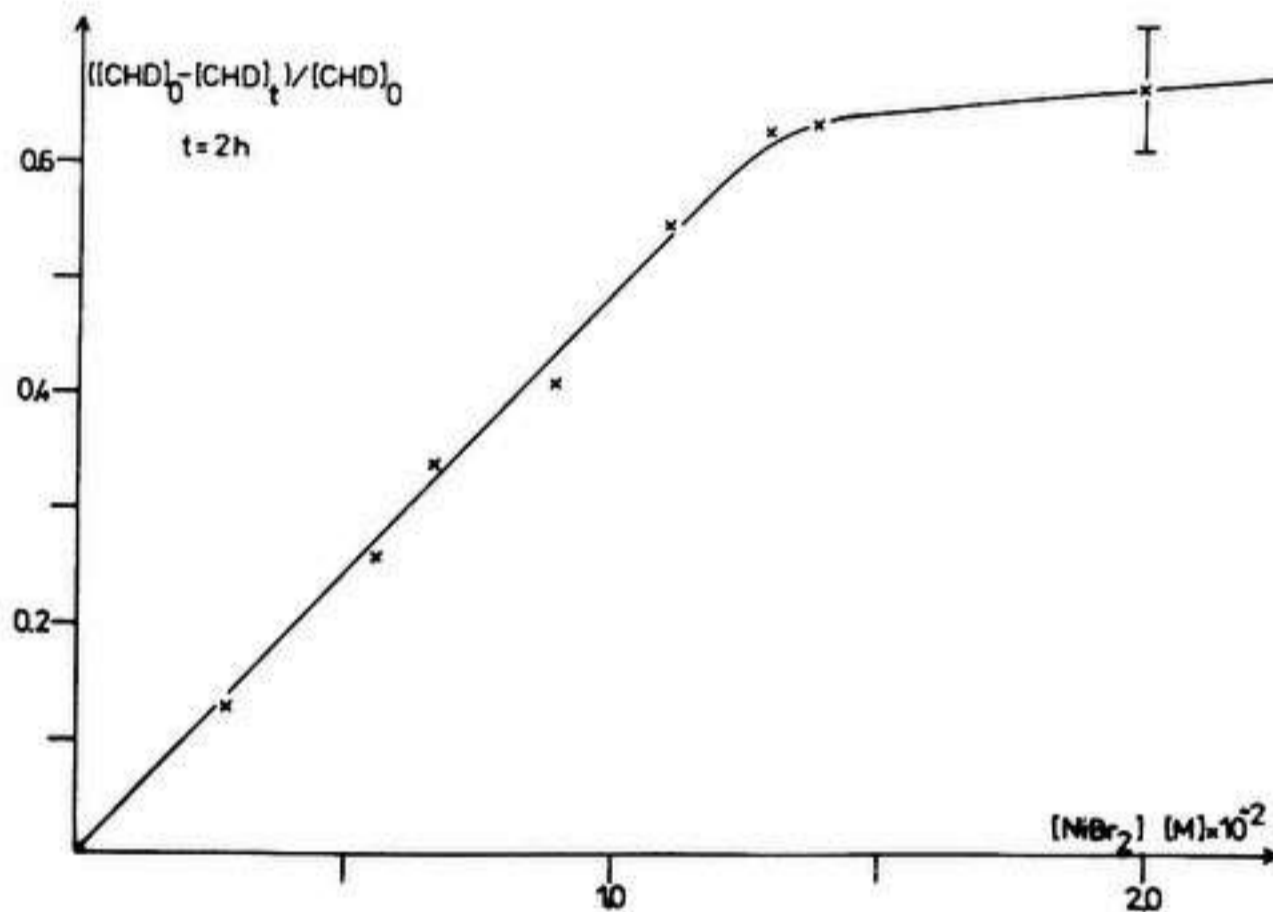


Diagramm 1: Einfluß der Nickelbromidkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit des 1,4-Cyclohexadiens

Man erkennt einen Bereich, in dem die Reaktion 1. Ordnung bezüglich des Katalysators verläuft, wenn man von der Annahme ausgeht, daß die Konzentration des Katalysators proportional zur Menge der Katalysator-Edukte ist.

Bei Nickelbromid-Konzentrationen $> 1.3 \cdot 10^{-2} M$ steigt die Aktivität nur noch unwesentlich an. Hierfür gibt es zwei mögliche Erklärungen:

- Es liegt eine maximal mögliche Konzentration an kolloida-

lem Nickel vor. Darüber hinaus reduziertes Nickelbromid liegt dann heterogen als Bodenkörper mit geringerer Aktivität vor.

- Ab dieser Grenzkonzentration an kolloidalem Nickel assoziieren die Partikel unter Bildung katalytisch weniger aktiver, aber immer noch löslicher Kolloide.

Einen zu dem in Diagramm 1 analogen Kurvenverlauf beobachteten SEDOR et al.¹⁰⁸⁾ bei der Alkenhydrierung über partiell hydriertem Nickelborid.

b) Reaktionsordnung bezüglich des Cyclohexadiens

Die Reaktionsordnungen in der Zeit wurden für 1,4-Cyclohexadien bei 60°C und zum Vergleich für 1,3-Cyclohexadien bei 25°C unter sonst identischen Bedingungen bestimmt. Die Diagramme 2 und 3 zeigen die nach einer Auswertung der kinetischen Daten nach Geschwindigkeitsgesetzen 1. und 2. Ordnung erhaltenen Kurven. Das konjugierte Cyclohexadien reagiert trotz der niedrigeren Temperatur noch um den Faktor 30 schneller ab.

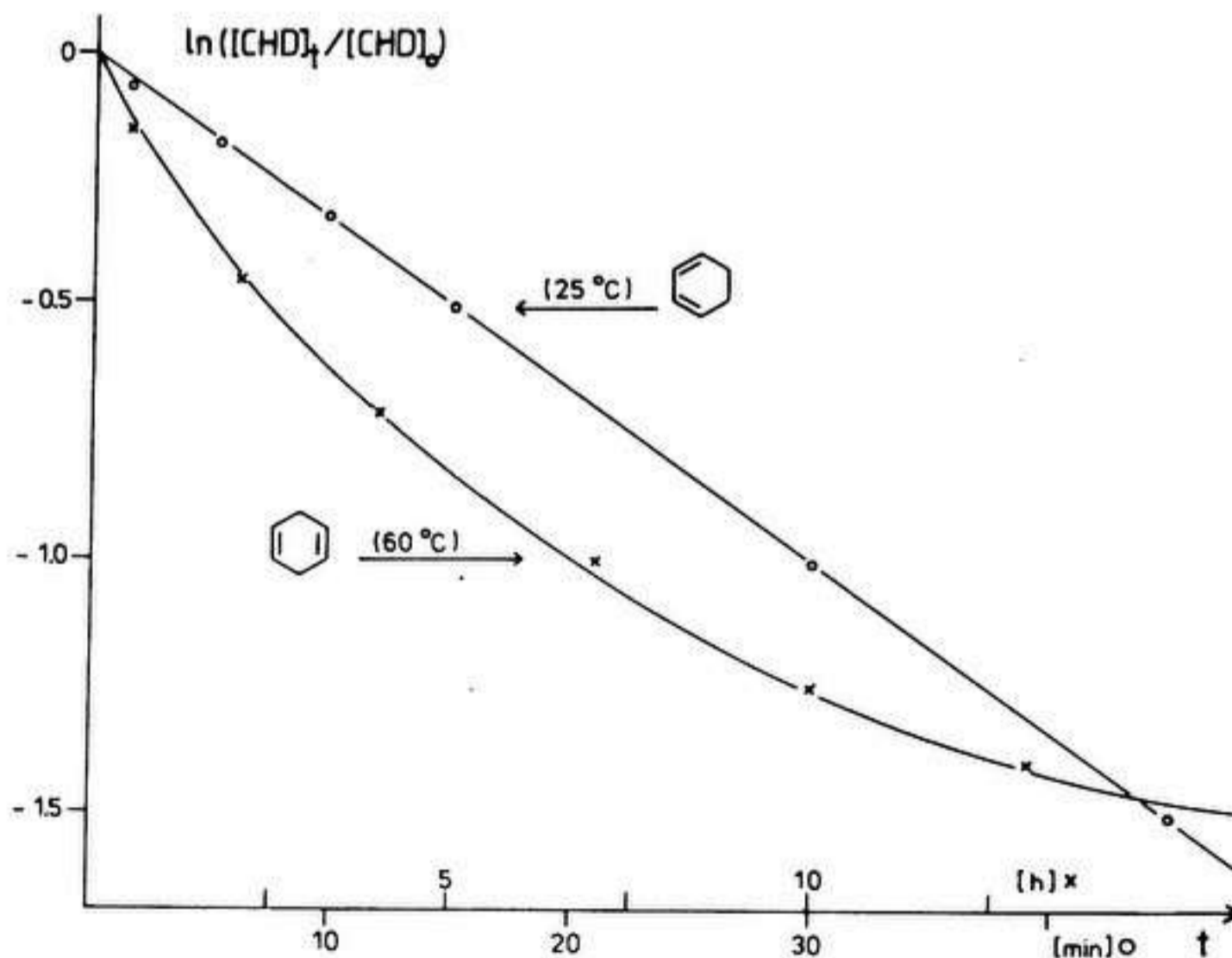


Diagramm 2: Reaktion 1. Ordnung bez. 1,3-Cyclohexadien

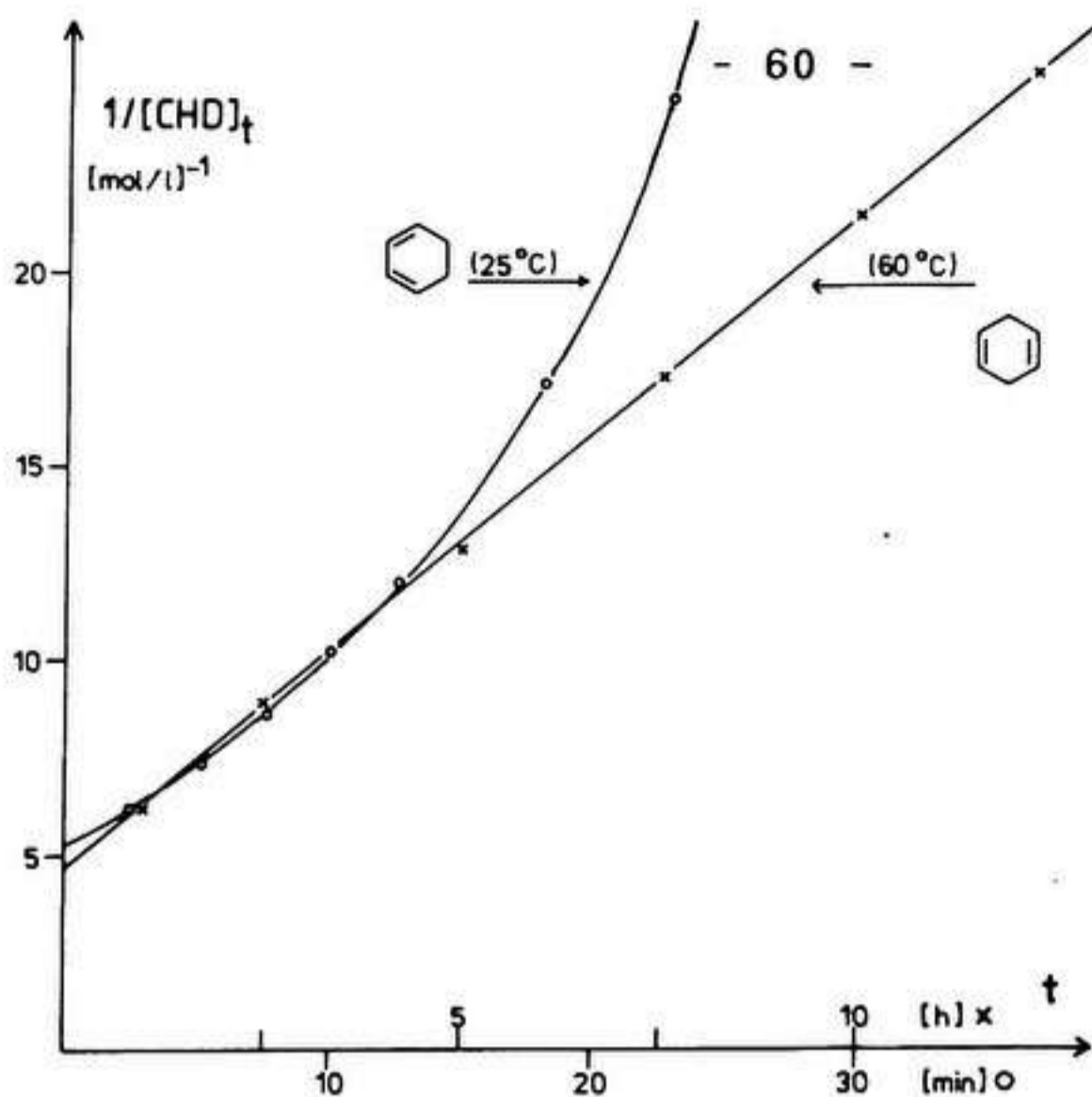


Diagramm 3: Reaktion 2. Ordnung bez. 1,4-Cyclohexadien

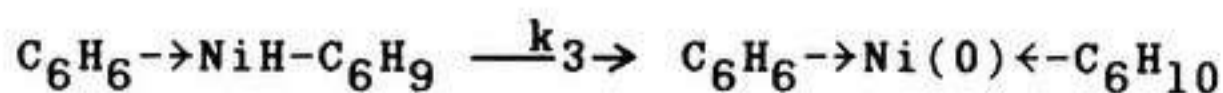
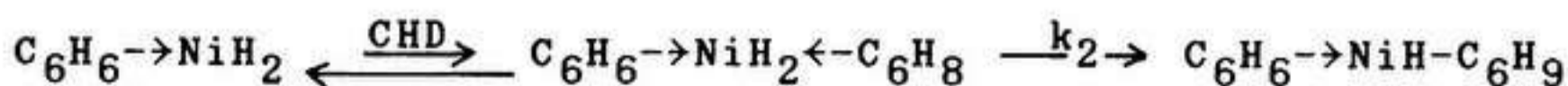
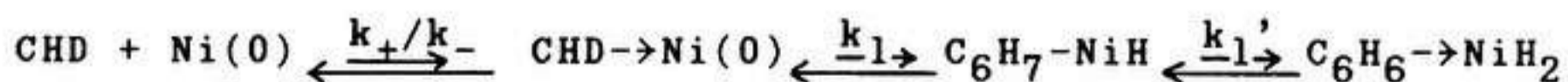
Die Disproportionierung verläuft demnach 1. Ordnung bezüglich 1,3-Cyclohexadien, dagegen 2. Ordnung bezüglich 1,4-Cyclohexadien. Die experimentellen Geschwindigkeitskonstanten ergeben sich daraus zu:

$$1,3\text{-Cyclohexadien (25}^{\circ}\text{C): } k_{\text{exp}} = (2.8 \pm 0.6) \cdot 10^{-2} \text{ [M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\text{]}$$

$$1,4\text{-Cyclohexadien (60}^{\circ}\text{C): } k_{\text{exp}} = (2.4 \pm 0.5) \cdot 10^{-1} \text{ [M}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}\text{]}$$

Die kinetischen Daten beider Cyclohexadiene schließen eine Isomerisierung des 1,4-Diens zum reaktiveren konjugierten Dien aus, dessen stationäre Konzentration unterhalb der Nachweisgrenze der gaschromatographischen Produktanalyse liegen könnte.

Folgendes allgemeine Reaktionsschema erklärt die kinetischen Daten für die Reaktion beider Cyclohexadiene (allgemein als CHD abgekürzt).



Das Cyclohexadien wird reversibel auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert ($\text{CHD} \rightarrow \text{Ni}$) und anschließend vom Nickel

durch oxidative Addition und γ -H-Abstraktion stufenweise dehydriert unter Bildung einer intermediären Dihydrido-Nickel-Spezies. Diese reagiert dann mit einem zweiten Molekül Cyclohexadien unter Bildung der Disproportionierungsprodukte. Folgende Aussagen können an Hand des Reaktionsschemas zur Erklärung der kinetischen Daten gemacht werden:

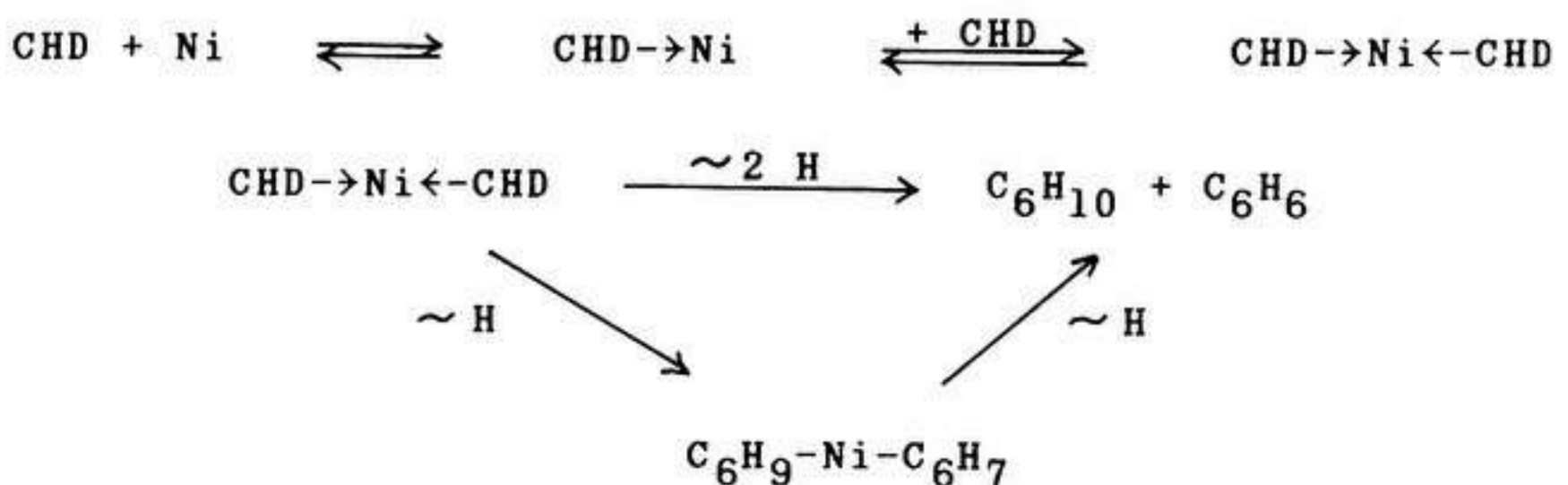
Die Reaktion ist, wie bereits Diagramm 1 für die Disproportionierung des 1,4-Cyclohexadiens zeigt, erster Ordnung an Katalysator, da das Gleichgewicht der Adsorption links liegt ($k_+ \ll k_-$).

Die Disproportionierung kann sowohl erster als auch zweiter Ordnung an den beiden Cyclohexadienen verlaufen:

Die Reaktion wird erster Ordnung an 1,3-Cyclohexadien, wenn die Bildung des Adsorbates ($k_+ \ll k_1, k_1', k_2, k_3$) oder die Dehydrierung ($k_1, k_1' \ll k_+, k_2, k_3$) geschwindigkeitsbestimmend sind.

Eine Reaktion zweiter Ordnung bezüglich 1,4-Cyclohexadien ist in diesem Reaktionsschema nur dann möglich, wenn die Hydrierreaktion geschwindigkeitsbestimmend ist ($k_2(k_3) \ll k_+, k_1, k_1'$) und die drei schnellen Vorgleichgewichte der Adsorption und Dehydrierung auf der Seite der Edukte liegen^{109a}).

Eine Reaktion zweiter Ordnung an Cyclohexadien ist auch dann gegeben, wenn die Übertragung eines oder beider Wasserstoffe direkt zwischen zwei Cyclohexadienmolekülen erfolgt, die in zwei aufeinanderfolgenden, schnellen Vorgleichgewichten mit kleinen Bildungskonstanten adsorbiert wurden.



Die Disproportionierung des 1,3-Cyclohexadiens wurde im weiteren Verlauf der Arbeit nicht näher untersucht.

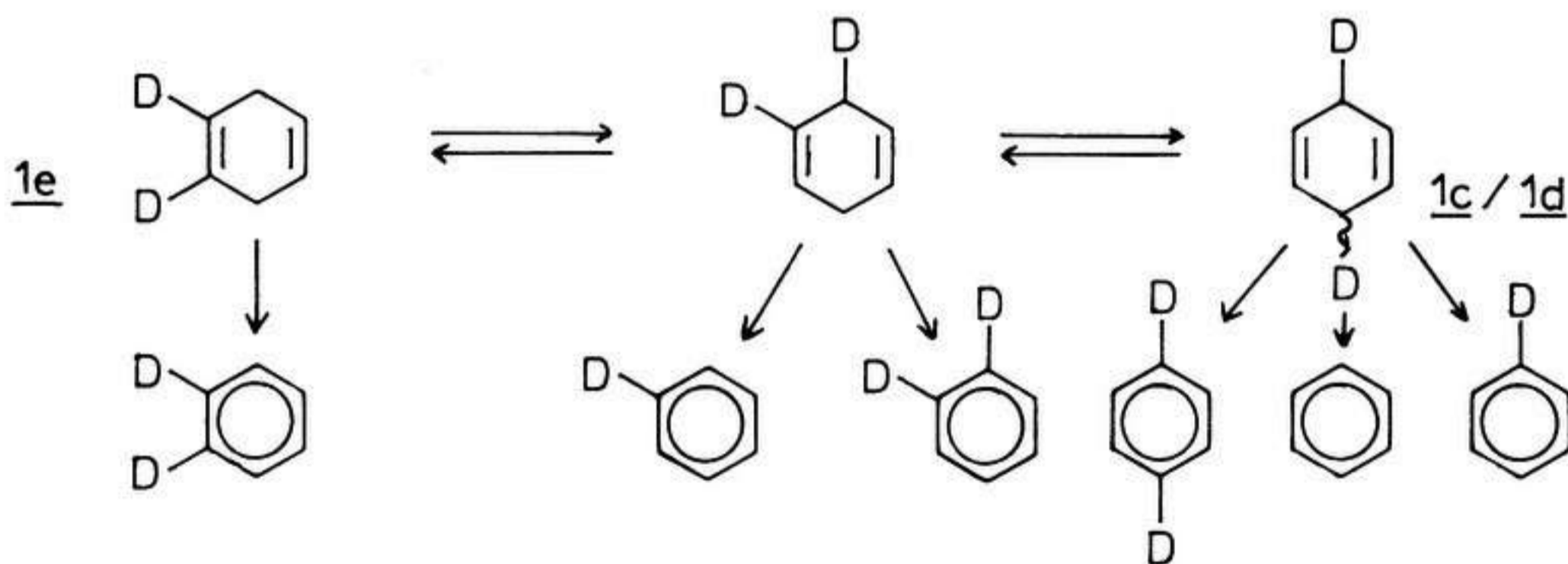
Demgegenüber wurde der Mechanismus der Reaktion des 1,4-Cyclohexadiens unter Einsatz deuterierter Verbindungen einer eingehenderen Analyse unterzogen.

8.1.3. Tracerstudie zum H/D-Scrambling und Deuterium-Verlust

Für die stereochemischen Untersuchungen war es von Interesse, ob und in welchem Maße ein Isotopenaustausch und/oder ein Deuteriumverlust bei der Disproportionierung auftritt.

Zur Überprüfung wurden das Tetradeuteroderivat 1a und das Isotopomer 1e an kolloidalem Nickel umgesetzt und die Molekülpeakgruppen beider Disproportionierungsprodukte massenspektroskopisch analysiert.

Bei einem intramolekularen Scrambling in den Edukten sollten aus 1a neben [1,4-D₂]Benzol höher deuterierte, aus 1e neben [1,2-D₂]Benzol niedriger indizierte Benzole entstehen, z.B.:



Intermolekulare Austauschvorgänge zwischen C₆-Kohlenwasserstoffen führen in beiden Fällen zu höher- und niedriger-indizierten Benzolen, während ein Austausch mit Lösungsmittelmolekülen nur niedriger indizierte Benzole liefert.

Die Analysenergebnisse zeigen, daß bei 1a ein geringfügiges intramolekulares Scrambling stattgefunden hat, das von der Aktivität des Katalysators und damit von der Reaktionszeit unabhängig ist:

1a (5h, 29% Umsatz) : 95.2% D₂ 3.8% D₃ 0.9% D₄

1a (24h, 32% Umsatz): 95.2% D₂ 3.8% D₃ 0.9% D₄
1e (8h, 79% Umsatz) : 0.5% D₀ 0.7% D₁ 98.8% D₂

Die beim Isotopomer 1e angegebenen Werte zeigten nur kleine Abweichungen von der Referenzprobe (Kap. 3.), die innerhalb der Fehlergrenzen lagen.

Die Molekülpeakgruppen der Reduktionsprodukte weisen demgegenüber eine erhebliche Abweichung von der erwarteten Isotopomerenverteilung auf.

Auf Grund der beim Cyclohexen vorhandenen [M-n]⁺-Peaks und den im Rahmen dieser Arbeit nicht verfügbaren Referenzproben indizierter Cyclohexene können nur halbquantitative Aussagen durch Vergleich der Molekülpeakgruppen untereinander und mit nichtindiziertem Cyclohexen gemacht werden.

Da über die Mechanismen der im Massenspektrometer stattfindenden Wasserstoffeliminierungen keine Befunde vorliegen, sind solche vergleichenden Betrachtungen nur dann statthaft, wenn für die betrachteten Isotopomengemische annähernd gleiche Zusammensetzungen erwartet werden und/oder die D-Gehalte der Isotopomeren sich nur geringfügig unterscheiden.

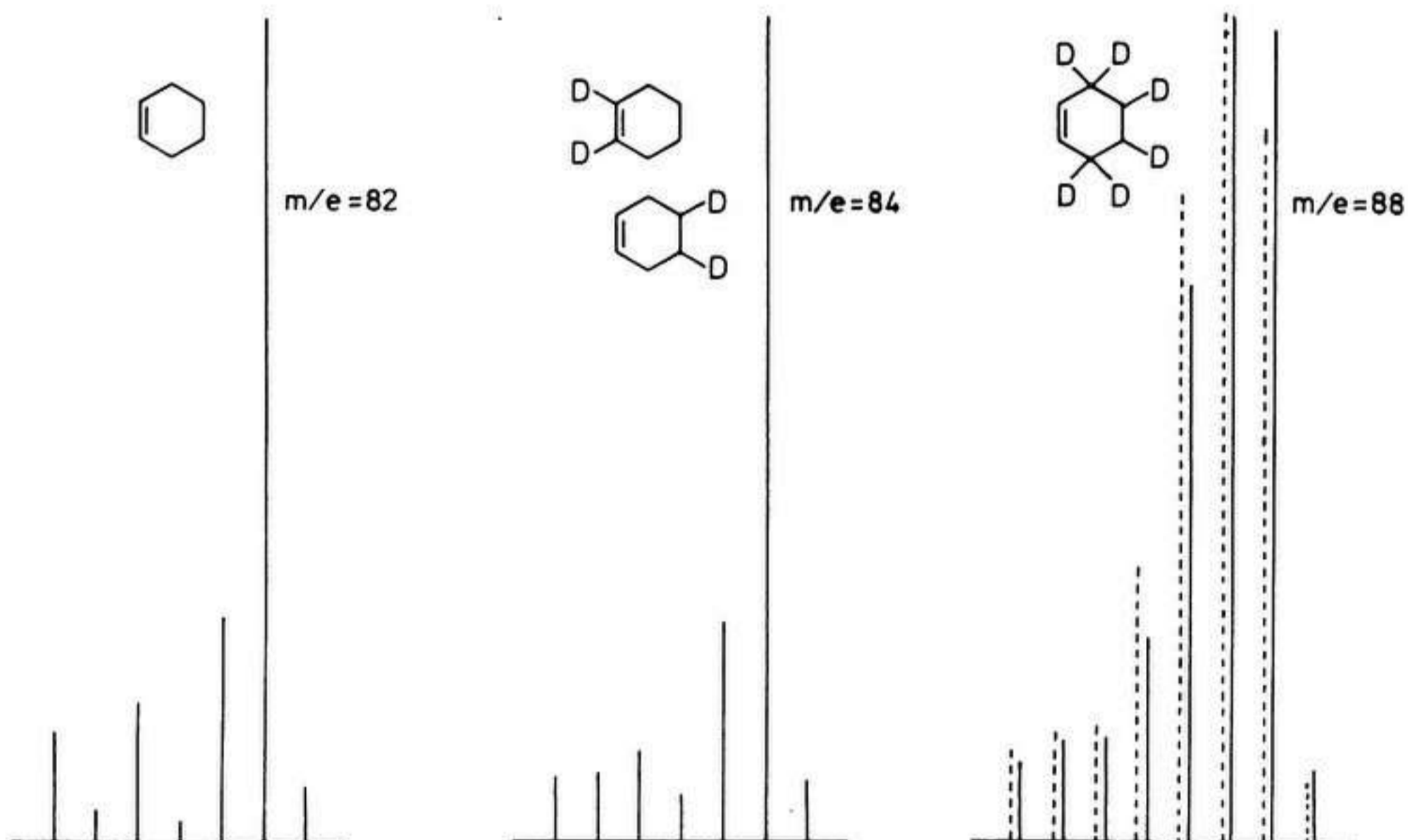


Abb. 4: Molekülpeakgruppen der aus 1a und 1e erhaltenen sowie des nichtindizierten Cyclohexens

1a: — 5h; ---- 24h 1e: — 8h

Da sich die Molekülpeakgruppen des nichtindizierten Cyclohexens und des Reaktionsproduktes aus 1e praktisch nicht unterscheiden, bietet dieses Isotopomer keinen Hinweis auf ein erfolgtes H/D-Äquilibrieren.

Dagegen ist beim Reduktionsprodukt von 1a der $[M-1]^+$ -Peak von gleicher Intensität wie der M^+ -Peak, was angesichts des hohen Deuteriumgehaltes dieses Isotopomers und der damit verbundenen bevorzugten Bildung des $[M-2]^+$ -Peaks am besten mit einem Deuteriumverlust während der Reaktion zu erklären ist. Demnach findet nach der Dehydrierung des Cyclohexadiens ein merklicher intermolekularer H/D-Austausch zwischen dem chemisorbierten Deuterium aus 1a und den Wasserstoffen der Lösungsmittelmoleküle statt.

Wie die beiden Tracer-Studien mit 1a zeigen, ist das Ausmaß des Austausches nur unwesentlich von der Aktivität des Katalysators zur Disproportionierung und damit von der Reaktionszeit abhängig.

Eine zweite Möglichkeit, die einen Deuteriumverlust durch einen H/D-Austausch mit Lösungsmittelmolekülen beinhaltet, besteht in einer regioselektiven, reversiblen Dehydrierung des Cyclohexens in der Allylposition, wie es von MUTTERTIES postuliert wurde¹¹⁰⁾.

Dieser Vorgang sollte allerdings mit zunehmender Reaktionszeit verstärkt in Erscheinung treten, was in dem hier vorliegenden Fall nur in geringem Maße der Fall ist. Darüberhinaus konnte MUTTERTIES bei Desorptionsversuchen mit Gemischen von nicht- und perdeuteriertem Cyclohexen und von nicht- und perdeuteriertem Benzol an verschiedenen Nickel-Oberflächen im Ultra-Hoch-Vakuum keinen Isotopenaustausch nachweisen.

Daher ist es wahrscheinlich, daß die Deuteriumverluste ausschließlich während der Dehydrierung des 1,4-Cyclohexadiens auf der Stufe des intermediären Nickel-Hydrids erfolgen.

8.1.4. Tracerstudien zur Stereochemie der Reaktion

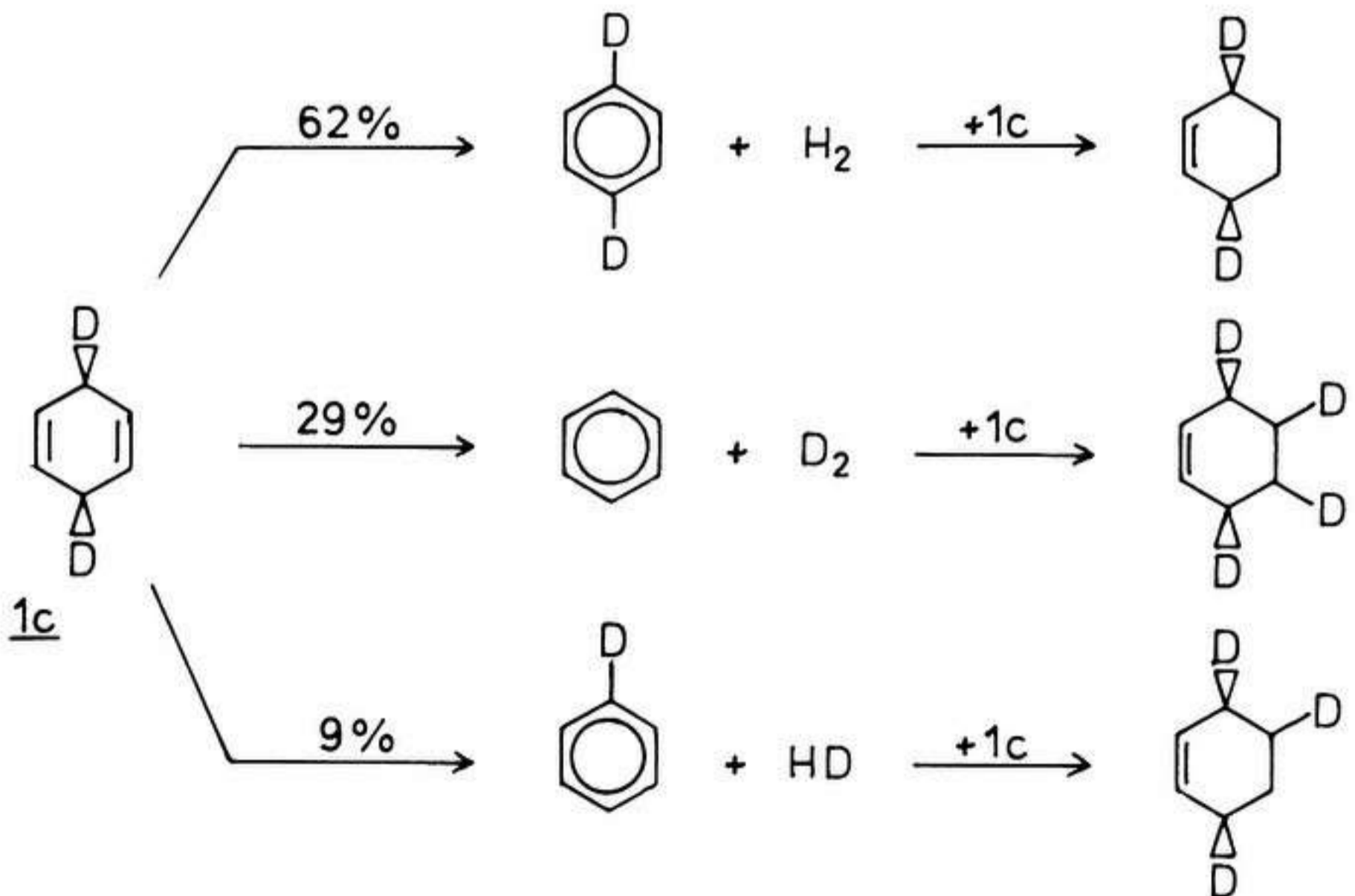
Es wurden die stereoselektiv dideuterierten Isotopomeren 1c und 1d unter Standardbedingungen disproportioniert und die Reaktionsprodukte massenspektrometrisch analysiert.

a) Die Dehydrierung des 1,4-Cyclohexadiens erfolgt auch bei Umsätzen von bis zu 80 Prozent als stereoselektive cis-Eliminierung, wie die Isotopenmuster der gebildeten Benzole zeigen:

<u>lc</u> (90 min, 43% Umsatz):	28.8% D ₀	9.1% D ₁	62.1% D ₂
(8 h, 77% Umsatz):	28.6% D ₀	9.2% D ₁	62.3% D ₂
<u>ld</u> (3.5 h, 64% Umsatz):	3.3% D ₀	84.1% D ₁	12.6% D ₂
(8.5 h, 76% Umsatz):	3.4% D ₀	84.0% D ₁	12.6% D ₂

Die cis-Selektivität liegt unter Berücksichtigung der (bei lc höheren) sterischen Reinheit der Edukte bei ≥ 96 Prozent.

b) Die Hydrierung der 1,4-Cyclohexadiene sollte bei Erhalt der molekularen Identität des übertragenen Wasserstoffes im Falle von lc ein Gemisch von ca. 29% D₄-, 9% D₃- und 62% D₂-Cyclohexen, im Falle von ld dagegen zu ca. 84% D₃-Cyclohexen liefern. Dies ist im folgenden Formelschema an Hand von lc verdeutlicht:



In Abbildung 5 sind die Molekülpeakgruppen der erhaltenen Cyclohexene abgebildet (Die Molekülpeakgruppe des nicht-indiziertens Cyclohexens ist in Abb. 4 zum Vergleich dargestellt):

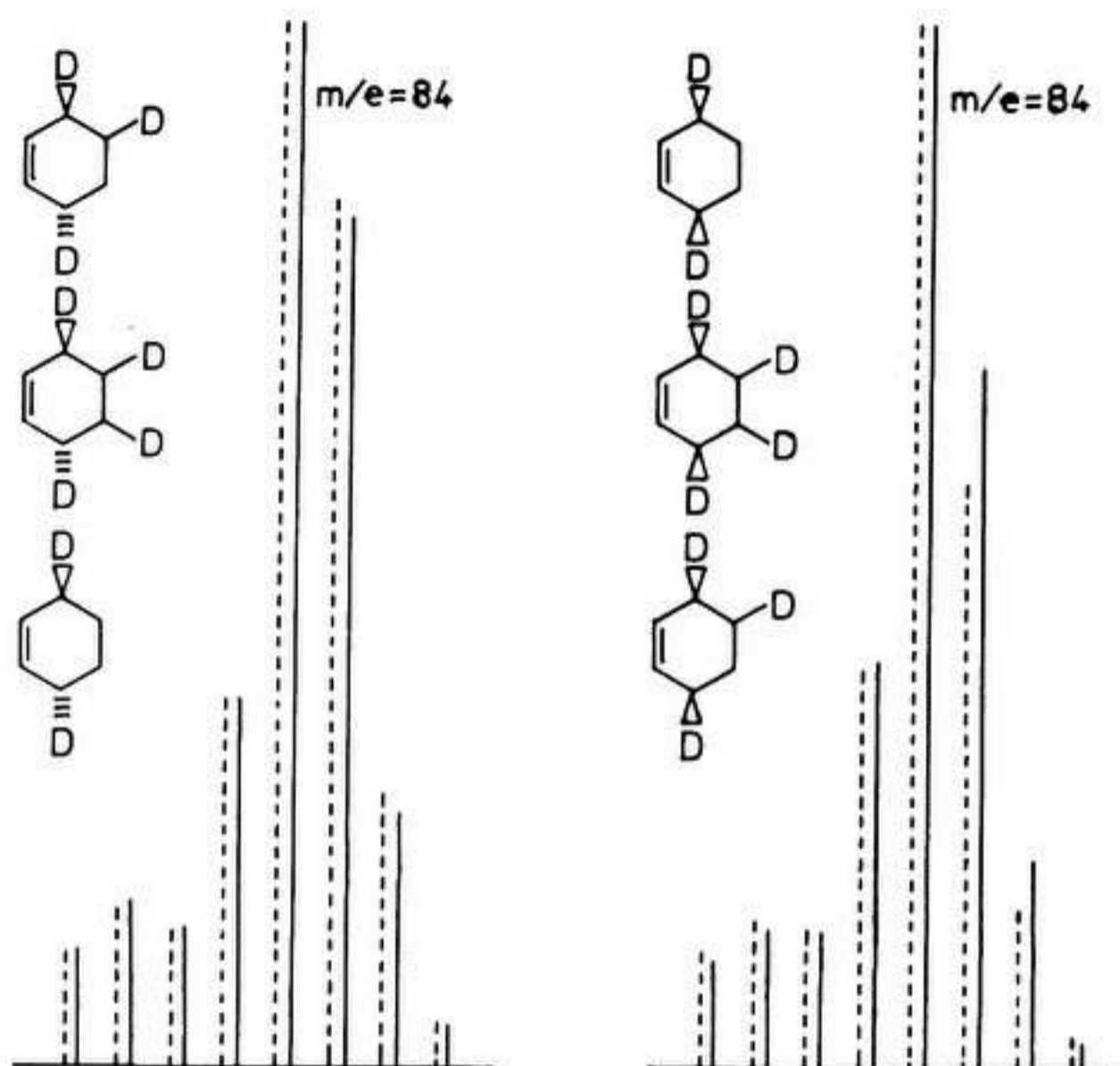


Abb. 5: Molekülpeakgruppen der aus lc und ld gebildeten Cyclohexene

lc: — 90 min, 43% Umsatz; ---- 8 h, 77% Umsatz

ld: — 3.5 h, 64% Umsatz; ---- 8.5 h, 76% Umsatz

Die weitgehende Übereinstimmung der Molekülpeakgruppen für beide Produktgemische beweist deren sehr ähnliche Isotopomen-Zusammensetzung.

Dies spricht eindeutig für ein vollständiges Äquilibrieren der abstrahierten Wasserstoffe auf der Katalysatoroberfläche. Der Wasserstoff wird dann entsprechend den bei der Dehydrierung gebildeten H/D-Anteilen auf ein zweites Molekül übertragen. Die statistische Übertragung von HH, HD und DD wird dabei von Isotopeneffekten bei der Hydrierung und von dem H/D-Austausch mit Lösungsmittelmolekülen beeinflusst.

8.1.5. Aussagen zum Mechanismus aus den Gesamt-Isotopeneffekten

Der Dehydrierungsschritt der Disproportionierung soll durch die Ermittlung und Auswertung von Gesamt-Isotopeneffekten näher untersucht werden.

8.1.5.1. Produkt-Isotopeneffekte bei lb und lc

Das in 3-Stellung monodeuterierte Isotopomer lb wurde in intramolekularer Konkurrenz disproportioniert und die Reaktionsprodukte wurden massenspektrometrisch vermessen. Die Analyse ergab folgende Produktzusammensetzungen:

Benzol: 40.2% D₀ 59.8% D₁

Das Verhältnis von [D₁]Benzol zu nichtindiziertem Benzol ist dabei der Produkt-Isotopeneffekt (vgl. Kap. 6.5.3.).

$$[D_1]\text{Benzol/Benzol} = 1.49 \pm 0.05$$

Der Produktisotopeneffekt des [cis-D₂]-1,4-Cyclohexadiens lc wurde bei der Tracerstudie zur Stereochemie der Dehydrierung bestimmt (siehe Kap. 8.1.4.) und ergibt sich aus dem Verhältnis von [1,4-D₂]Benzol zu nichtindiziertem Benzol:

$$[1,4-D_2]\text{Benzol/Benzol} = 2.20 \pm 0.05$$

Die beiden Produkt-Isotopeneffekte lassen sich über die Einzel-Isotopeneffekte in Beziehung setzen. Für eine synchrone bzw. eine zweistufige, cis-selektive Dehydrierung gelten folgende Beziehungen, in denen die Produkt-Isotopeneffekte nur vom primären (p) und sekundären- α -Isotopeneffekt (α) des ersten Dehydrierungs-Schrittes abhängen:

Edukt	Produkte	synchron	zweistufig
<u>lb</u>	[D ₁]-/[D ₀]-Benzol	p/ α	(1+ α^{-1})/(1+p ⁻¹)
<u>lc</u>	[1,4-D ₂]-/[D ₀]-Benzol	(p/ α) ²	p/ α

Demnach muß bei einer synchronen Dehydrierung der Produkt-Isotopeneffekt von lb der Wurzel des Produkt-Isotopeneffektes von lc entsprechen. Dies ist auch tatsächlich der Fall (1.49 = [2.20]^{1/2}). Bei Vorgabe eines sekundären- α -Effektes von 1.1 ergibt sich aus den Beziehungen für einen synchronen Verlauf ein primärer Effekt von 1.64 bzw. 1.63.

Zur Absicherung mußte jedoch geprüft werden, ob nicht eine ähnlich gute Übereinstimmung auch mit einem zweistufigen Mechanismus zu erzielen ist.

Hierfür wurden die Produktisotopeneffekte von $\underline{1b}$ und $\underline{1c}$ durch Variation der Werte für den primären und sekundären- α -Isotopeneffekt approximiert.

Unter der Voraussetzung einer 100 prozentigen cis-Abstraktion ($ST = 1.00$) erhält mit den oben aufgeführten Beziehungen eine Übereinstimmung der beiden experimentellen Werte für:

$$p = 1.43 \quad \alpha = 0.65.$$

Ein inverser α -Effekt ist jedoch bei der betrachteten Reaktion, bei der eine Umhybridisierung des C-Atoms von sp^3 nach sp^2 erfolgt, theoretisch nicht deutbar (siehe Kap. 5.1.2.). Darüberhinaus liegt der Wert außerhalb des in der Literatur beschriebenen Bereiches für inverse α -Effekte^{61,62}).

Die Approximation wurde daher für einen zweistufigen Verlauf durchgeführt, bei dem eine unvollständige Stereoselektivität ($ST < 1.00$) die Meßwerte beeinflusst.

Dafür wurde eine cis-Selektivität zwischen 95 und 100 Prozent ($ST = 0.95 - 1.00$) angenommen (siehe Kap. 8.1.4.), und der Produkt-Isotopeneffekt von $\underline{1b}$ unter Vorgabe von Werten für die sekundären- α -Effekte ($\alpha = \alpha' = 1.1$) berechnet.

Für primäre Isotopeneffekte der ersten Stufe (p) zwischen $p = 2 - 4$ wurden die Rechnungen unter Variation des primären Effektes des zweiten Schrittes ($p' = 2 - 4$) durchgeführt.

In Tabelle 1 ist als Modell die Rechnung für einen primären Isotopeneffekt des ersten Dehydrierungs-Schrittes von $p = 2.4$ dargestellt, der sich aus der Beziehung für einen cis-selektiven zweistufigen Mechanismus ($ST = 1.00$) aus dem Produkt-Isotopeneffekt von $\underline{1c}$ ergibt. Die zur Approximierung verwandte Formel ist in Kapitel 6.5.3. beschrieben.

Tab. 1: Approximierter Produkt-Isotopeneffekt von $\underline{1b}$
(Meßwert: 1.49).

ST	1.00	0.95	0.96	0.97	0.98	0.99
$p = 2.4^*$	1.35					
$p' = 2.0$		1.45	1.43	1.41	1.39	1.37
$p' = 3.0$			1.50	1.46		
$p' = 4.0$		1.62	1.57	1.51	1.46	1.40

* : aus $[1,4-D_2]/[D_0] = p/\alpha = 2.20$

Die Approximierung zeigt, daß die Produktisotopeneffekte auch mit einem zweistufigen Mechanismus zu vereinbaren sind, bei dem im zweiten Schritt die zu 96 - 98 Prozent cis-verlaufende Wasserstoffabstraktion normale primäre Isotopeneffekte ($p' = 2 - 4$) aufweist. Auch bei Variation von p im oben angegebenen Bereich erhält man gute Übereinstimmungen mit dem Meßwert von lb.

Anhand der Produkt-Isotopeneffekte von lb und lc kann der zweistufige Mechanismus mit hundertprozentiger cis-Eliminierung der Wasserstoffe ausgeschlossen werden. Dagegen läßt sich mit ihnen nicht zwischen einer synchronen und einer zweistufigen, nicht ganz stereoselektiv verlaufenden Dehydrierung unterscheiden.

8.1.5.2. Kinetische Gesamt-Isotopeneffekte von la und lb

Weitere Aussagen sollten die kinetischen Gesamt-Isotopeneffekte von la und lb ermöglichen.

Daher wurden diese Isotopomeren jeweils in intermolekularer Konkurrenz zum nichtindizierten 1,4-Cyclohexadien umgesetzt (Methodik siehe Kap. 5.2.).

In Tabelle 2 sind die kinetischen Gesamt-Isotopeneffekte, die aus den Meßwerten mit Hilfe der BIGELEISEN-Gleichung berechnet wurden, angegeben.

Zum Vergleich sind die für einen synchronen und einen cis-selektiven, zweistufigen Mechanismus aus den Produkt-Isotopeneffekten von lb und lc berechneten Werte aufgeführt. Dazu wurde aus den Produkt-Isotopeneffekten unter Vorgabe des sekundären- α -Effektes (1.1) der primäre Isotopeneffekt erhalten. Für den stereoselektiven, zweistufigen Mechanismus ergeben sich dabei unterschiedliche Werte für p auf Grund der Inkonsistenz der Produkt-Isotopeneffekte für diesen Mechanismus (vgl. Kap. 8.1.5.1.).

Aus diesen Werten für p wurde mit α der zu erwartende kinetische Gesamt-Isotopeneffekt berechnet.

Tab. 2: Kinetische Gesamt-Isotopeneffekte für la und lb.

Kinetische Gesamt- Isotopeneffekte	Berechnete Werte, wenn Ablauf:		
	synchron	zweistufig ST=1.00	
<u>l/l_a</u> $k_{HH}/k_{DD} = 2.53 \pm 0.01$	3.2	3.9*	2.6**
<u>l/l_b</u> $k_{HH}/k_{HD} = 0.71 \pm 0.01$	1.3	1.3*	1.2**

*: aus dem Produkt-Isotopeneffekt von lb ($p = 3.6$, $\alpha = 1.1$)

** : aus dem Produkt-Isotopeneffekt von lc ($p = 2.4$, $\alpha = 1.1$)

Die beiden kinetischen Gesamt-Isotopeneffekte lassen sich unter Berücksichtigung der in Kapitel 8.1.2. bestimmten Reaktion zweiter Ordnung an 1,4-Cyclohexadien, nach der die Hydrierreaktion geschwindigkeitsbestimmend sein muß, folgendermaßen deuten:

a) Bei der intermolekularen Konkurrenz von l/l_b ergibt sich die Isotopomerenverteilung im Dehydrierungsprodukt annähernd aus dem Eduktverhältnis (l/l_b = 0.83) und dem Produkt-Isotopeneffekt von lb:

67.8% D₀ (berechnet: 64.2%), 32.2% D₁ (berechnet: 35.8%).

Es wird also innerhalb der Fehlergrenzen kein kinetischer Gesamt-Isotopeneffekt für diesen Schritt beobachtet. Dies spricht dafür, daß bei annähernd gleich guter Komplexierung der Isotopomeren durch das Nickel die Dehydrierung nicht im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt erfolgt.

Allerdings ist zu beachten, daß der für eine geschwindigkeitsbestimmende Dehydrierung zu erwartende Gesamt-Isotopeneffekt auf Grund der intramolekularen Konkurrenz eines Deuterium- gegenüber drei Wasserstoffatomen in den Allylstellungen ohnehin nur kleine Werte annehmen kann (vgl. Kap. 6.5.1.).

b) Bei der intermolekularen Konkurrenz von l/l_a ist ebenfalls die Dehydrierung nicht geschwindigkeitsbestimmend.

Da im Isotopomer la keine intramolekulare Konkurrenz möglich ist, wirken sich hier die Einzel-Isotopeneffekte bei der Disproportionierung stärker aus als bei der intermolekularen Konkurrenz mit lb, so daß ein normaler Gesamt-Isotopeneffekt

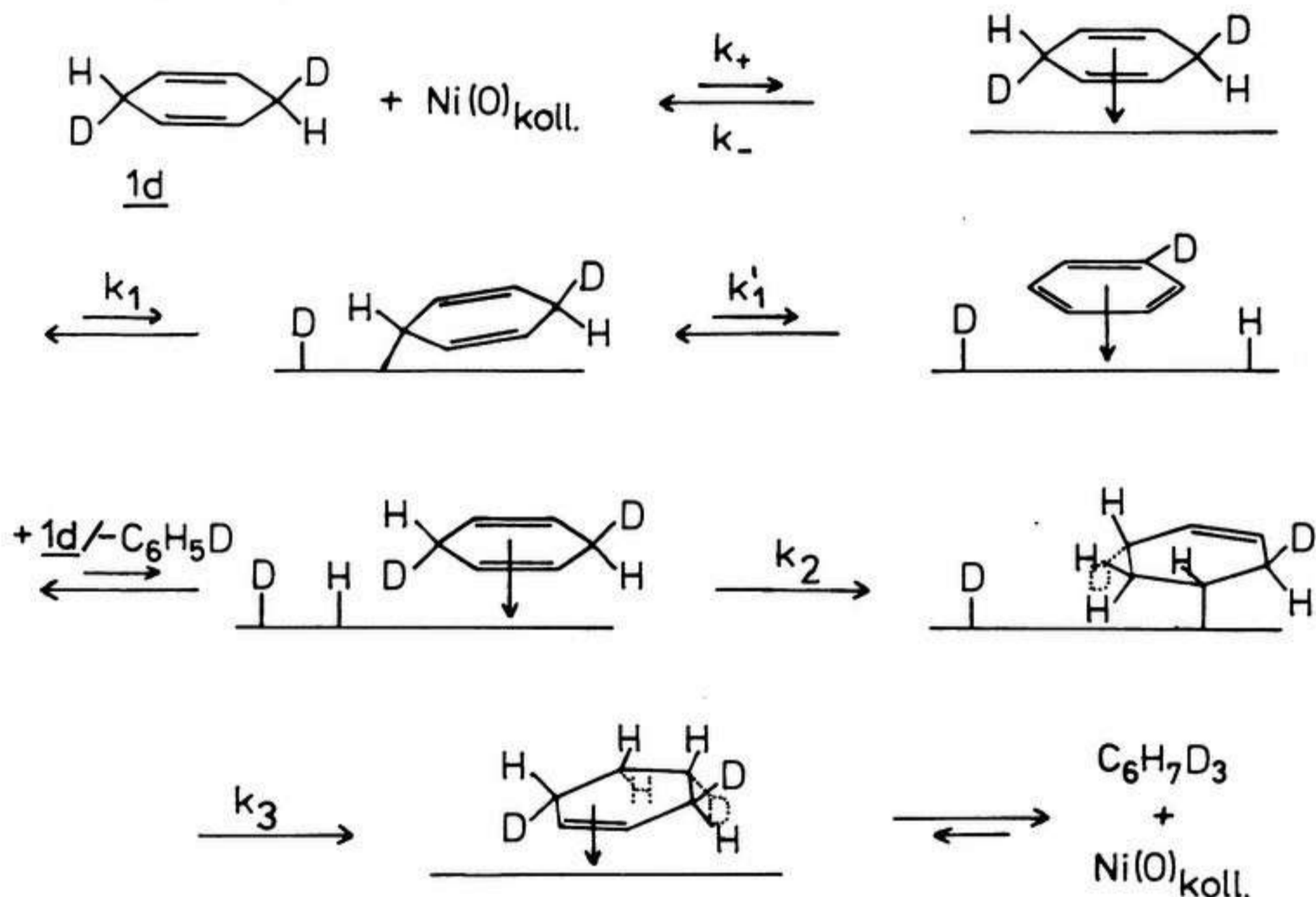
beobachtet wird. Aus der Größe dieses Isotopeneffektes können jedoch aus folgenden Gründen keine weiteren Schlüsse gezogen werden:

- Die Isotopeneffekte bei der geschwindigkeitsbestimmenden Hydrierreaktion sind unbekannt.
- Auf Grund der hohen Indizierung in la könnte dieses Isotopomer im Vergleich zum nichtindizierten Cyclohexadien mit einer anderen Geschwindigkeit hydriert werden.
- Das Tetradeuteroderivat könnte auf Grund der elektropositiveren und sterisch anspruchsloseren C-D-Bindungen gegenüber l bevorzugt komplexiert und damit dehydriert werden.

Der gemessene Gesamt-Isotopeneffekt wird demnach außer durch die Gleichgewichtslage bei der Adsorption sowohl durch die Hydrierreaktion als auch durch die Dehydrierung beeinflusst und ist daher für weitergehende mechanistische Betrachtungen wertlos.

8.1.6. Mechanismus der Disproportionierung

Die in den Kapiteln 8.1.2. bis 8.1.5. aufgeführten Befunde lassen sich mit folgendem Reaktionsschema erklären, das den bei der Disproportionierung von 1,4-Cyclohexadien ablaufenden Haupt-Reaktionsweg am Beispiel des Isotopomeren 1d zeigt:



Das 1,4-Cyclohexadien wird in einem schnellen Vor-Gleichgewicht, das weit auf der Seite der Edukte liegt, auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert. Die Dehydrierung erfolgt stufenweise durch oxidative Addition und γ -H-Abstraktion in zwei ebenfalls schnellen Gleichgewichtsreaktionen unter Bildung eines Dihydrido-Nickel-Derivates mit π -gebundenem Dehydrierungsprodukt.

In einem weiteren schnellen Vor-Gleichgewicht wird dann ein weiteres Molekül 1d unter Desorption des Benzols adsorbiert, das im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion zum Cyclohexen hydriert wird. Hierfür ist ein stufenweiser Verlauf analog den heterogenen, metallkatalysierten Hydrierungen wahrscheinlich⁹⁹⁾.

Die drei schnellen Vor-Gleichgewichte mit kleinen Gleichgewichtskonstanten (bevorzugte Rückreaktion) erklären zusammen mit der langsamen, geschwindigkeitsbestimmenden Hydrierreaktion die in Kapitel 8.1.2. bestimmte Kinetik der Disproportionierung, die zweiter Ordnung an 1,4-Cyclohexadien verläuft.

Die hohe cis-Selektivität von > 96% bei der zweistufigen Dehydrierung ist durch die sterische Fixierung des partiell dehydrierten Cyclohexadiens auf der Katalysatoroberfläche in Folge der σ -Allyl-Bindung und von π -Wechselwirkungen der Doppelbindungen gegeben. Auf Grund der Reversibilität der Dehydrierung erfolgt als Nebenreaktion zu ca. 5% die Abstraktion trans-ständiger Wasserstoffe.

Hiermit stimmen die Produkt-Isotopeneffekte von lb und von lc überein, die eine hohe, aber nicht vollständige cis-Selektivität fordern (vgl. Kap. 8.1.5.1.). Die Effekte stehen jedoch auch mit einer einstufigen Dehydrierung im Einklang (siehe unten), so daß sie keinen eindeutigen Beweis des beschriebenen Mechanismus darstellen.

Der Verlust der molekularen Identität des abstrahierten Wasserstoffes, der sich in den weitgehend identischen Zusammensetzungen der Reduktionsprodukte der Stereo-Isotopomeren lc und ld widerspiegelt, erfolgt durch vollständiges H/D-Äquilibrieren auf der Stufe des Dihydrido-Intermediären.

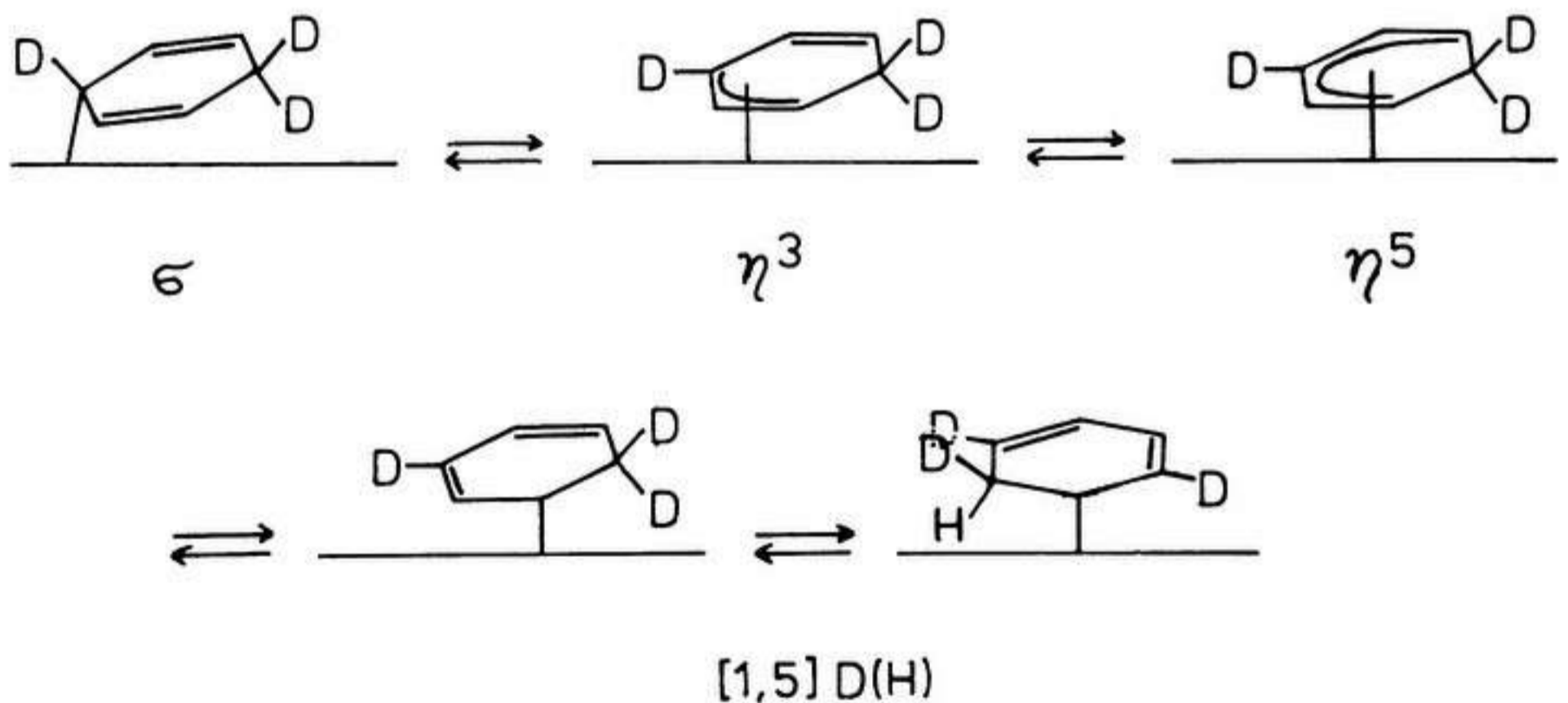
Der fehlende kinetische Gesamt-Isotopeneffekt von lb paßt ebenfalls in ein kinetisches Modell, in dem die Hydrierreaktion geschwindigkeitsbestimmend ist (vgl. Kap. 8.1.5.2.). Demgegenüber ist der kinetische Gesamt-Isotopeneffekt von la nicht ohne weitere Annahmen mit diesem Reaktionsschema zu erklären, da er einen „normalen“ Wert (> 1.0) aufweist, wie er für eine im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt stattfindende Dehydrierung erwartet wird. Berücksichtigt man jedoch die durch die hohe Indizierung bedingten, im Vergleich zum nichtindizierten 1,4-Cyclohexadien stark differierenden Moleküleigenschaften, die bereits bei der gaschromatographischen Trennung dieser Isotopomeren zum Ausdruck kamen (vgl. Kap. 4.2.), relativiert sich dieser kinetische Gesamt-Isotopeneffekt: Einerseits sind Beiträge durch Gleichgewichts-Isotopeneffekte, andererseits eine denkbare, unterschied-

liche Reaktivität der Isotopomeren bei der Hydrierung zu berücksichtigen.

Das intermediäre Auftreten des Dihydrido-Nickel-Derivates erklärt darüberhinaus die gegenüber Cyclohexen etwas bevorzugte Bildung von Benzol. Ein Teil des im Gleichgewicht mit dem Nickelhydrid sich befindenen desorbierten Wasserstoffes entweicht aus dem Reaktionsgefäß und steht nicht für die Hydrierung zur Verfügung.

Der Deuteriumverlust bei der Disproportionierung des Tetra-deutero-Cyclohexadiens la erfolgt ebenfalls auf der Stufe des Nickel-Hydrids durch einen H/D-Austausch mit Lösungsmittelmolekülen.

Das bei der Dehydrierung von la nachgewiesene intramolekulare H/D-Scrambeln, das als Nebenreaktion zu ca. 5% abgelaufen ist, deutet darauf hin, daß neben einem σ -Allyl- auch ein π -Allyl-gebundenes Cyclohexadienderivat als Intermediäres auftritt. Dieses kann sowohl über eine η^3 - als auch über eine η^5 -Bindung koordiniert sein.



Neben dem beschriebenen Reaktionsweg sind die Befunde teilweise auch mit zwei alternativen Mechanismen deutbar:

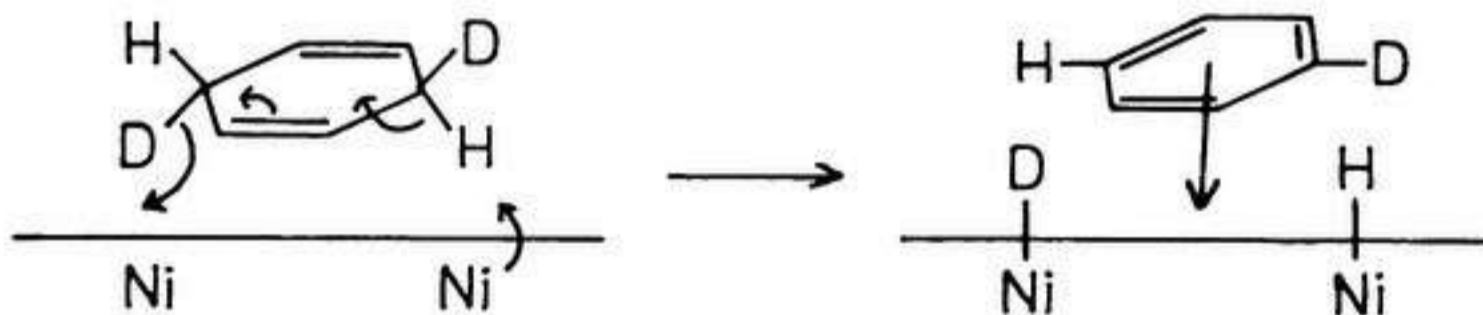
- Die Reaktion zweiter Ordnung an 1,4-Cyclohexadien kann auch durch die direkte H-Übertragung zwischen zwei adsorbierten Cyclohexadien-Molekülen erklärt werden (siehe Kap. 8.1.2.). Dagegen spricht allerdings das Fehlen eines kine-

tischen Gesamt-Isotopeneffektes von lb sowie die beim 1,3-Cyclohexadien beobachtete Reaktion erster Ordnung bezüglich des Eduktes.

Für den zweiten Mechanismus gibt es keine weiteren Anhaltspunkte.

So sprechen Literaturbefunde zur Raney-Nickel- und Rhodium-katalysierten Hydrierung beider Cyclohexadiene für die Existenz schneller Vor-Gleichgewichte, wie sie in dem zuerst beschriebenen Reaktionsschema dargestellt sind¹⁰⁴⁻¹⁰⁶): Das 1,4-Cyclohexadien disproportionierte unter hydrierenden Bedingungen nur unter verringertem Wasserstoffdruck, während das 1,3-Cyclohexadien auch bei erhöhten Drucken dehydriert wurde. Diese Befunde sprechen für eine weitgehende Zurückdrängung der Koordination des 1,4-Cyclohexadiens durch den Wasserstoff und/oder die Gleichgewichtsverschiebung der Dehydrierungs-Reaktionen durch den Wasserstoff hin zu den Edukten.

- Die hohe cis-Selektivität kann das Ergebnis einer synchron verlaufenden Dehydrierung sein, die in einem ansonsten dem obigen Schema identischen Reaktionsweg auftritt.



Für diesen Mechanismus sind auch die Produkt-Isotopeneffekte von lb und lc konsistent. Da mit diesem Verlauf der intramolekulare H/D-Austausch nicht zu deuten ist, erfordert dieser Mechanismus, daß gleichzeitig eine stufenweise Dehydrierung (siehe oben) als Nebenreaktion abläuft.

8.2. Disproportionierung am ZIEGLER-Katalysator des Systems Nickel(II)acetylacetonat/Triethylaluminium

8.2.1. Literaturbefunde

ZIEGLER-Katalysatoren sind als besonders effiziente Hydrierkatalysatoren seit den sechziger Jahren bekannt¹¹¹⁾ und als reaktive homogene Systeme von technischem Interesse¹¹²⁾.

UV-spektroskopische und magnetische Messungen von SCHMIDT et al.¹¹³⁾ sowie ¹H-NMR- und IR-spektroskopische Untersuchungen von van OMMEN et al.¹¹⁴⁾ zeigen, daß die mit Trialkylaluminium reduzierten Übergangsmetallacetylacetonate als M⁰-Komplexe mit Aluminiumalkylen als stabilisierenden Liganden vorliegen. Der Bildungsweg und die dabei auftretenden Intermediären sind außer vom Metall entscheidend vom Verhältnis von Aluminiumalkyl zur Übergangsmetallverbindung und vom Lösungsmittel abhängig¹¹³⁾.

Entgegen früheren Beschreibungen dieser Hydrierkatalysatoren als kolloidale Metalle¹¹⁵⁾ werden als aktive Spezies die mit Wasserstoff gebildeten Metall-Hydride diskutiert¹¹⁶⁾ die aber nur für einige Systeme isoliert wurden (z.B. ein Kobalt-Hydrido-Komplex¹¹⁷⁾).

Im Gegensatz zur Hydrierung ist die durch ZIEGLER-Katalysatoren bewirkte Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen eine bis heute kaum bekannte Reaktion.

Von HANSON¹¹⁸⁾ wurde 1980 berichtet, daß ZIEGLER-Komplexe des Kobalts und Nickels die Disproportionierung von 1,3- und 1,4-Cyclohexadien katalysieren. SAKAI et al.¹¹⁹⁾ konnten 1981 Benzol als Disproportionierungsprodukt bei der selektiven Hydrierung von 1,4-Cyclohexadien mit einem Nickelkomplex nachweisen.

Über die Disproportionierung von 1,3-Cyclohexadien und Cyclohexen, sowie die Aromatisierung von Tetralin wurde 1984 von NOELS et al. berichtet¹²⁰⁾. Sie verwandten die mit Aluminiumtriisobutyl reduzierten Acetylacetonate vom Kobalt und Nickel, deren Aktivität durch Triphenylphosphan völlig inhiert werden konnte.

Mechanistische Studien zur Dehydrierung bzw. Disproportio-

nierung durch ZIEGLER-Katalysatoren sind bislang nicht literaturbekannt. Zeitgleich zu dieser Arbeit wurde im eigenen Arbeitskreis von BROCK⁷⁹⁾ die durch einen definierten Kobalt-Hydrido-Komplex katalysierte Disproportionierung des 1,2-Dihydronaphthalins untersucht.

8.2.2. Auswahl des Katalysators

In der vorliegenden Arbeit soll die durch ZIEGLER-Komplexe katalysierte Disproportionierung des 1,4-Cyclohexadiens untersucht werden. Für mechanistische Studien ist es erforderlich ein katalytisches System zu finden, das durch seine hohe Reaktivität milde Bedingungen erlaubt und außerdem einen einheitlichen Ablauf zeigt. Als störende Nebenreaktionen sind bei homogen-katalysierten Umsetzungen des 1,4-Cyclohexadiens vor allem die Isomerisierung zum 1,3-Cyclohexadien¹²¹⁾ und eine Olefin-Polymerisation des Eduktes und /oder des Cyclohexens¹²²⁾ zu erwarten.

Basierend auf Literaturbefunden zur Hydrier¹¹¹⁾ und Disproportionierungsaktivität¹¹⁸⁾ verschiedener ZIEGLER-Systeme wurden in Vorversuchen die katalytische Aktivität zur Disproportionierung und Isomerisierung des 1,4-Cyclohexadiens folgender Übergangsmetallacetylacetonate getestet:

Tab. 1: Vorversuche zur katalytischen Aktivität verschiedener ZIEGLER-Systeme (Reduktionsmittel: $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$; Lösungsmittel: Toluol) bei der Disproportionierung von 1,4-Cyclohexadien

acac = Acetylaceton

M	AlR_3/M	T[°C]	t[h]	Anteile in Prozent:		
				Benzol+Cyclohexen	1,3-CHD	
$\text{Mn}(\text{acac})_3$	6	50	5	3.1	1.7	
			24	4.3	1.8	
$\text{MoO}_2(\text{acac})_2$	3	50	24	4.9	4.5	
			6	5	5.5	5.9
				24	15.3	15.8
$\text{Cr}(\text{acac})_3$	6	50	5	32.2	15.7	
			22	84.9	5.7	

Fortsetzung von Tab. 1:

Co(acac) ₂	3	50	2	6.8	1.6
			4	69.1	<0.5
		25	7	7.3	0.8
			20	100.0	-
Ni(acac) ₂	3	25	0.25	19.0	-
			0.5	68.0	-
			20	100.0	-

Die Aktivitäten sind nur bei den Nickel- und Kobalt-Komplexen und eingeschränkt beim Chrom-Katalysator befriedigend hoch. Mit zunehmender Geschwindigkeit der Disproportionierung nimmt zudem die Tendenz zur Isomerisierung ab.

Für mechanistische Untersuchungen am 1,4-Cyclohexadien eignet sich aus diesen Gründen das Nickel-System weitaus am besten.

8.2.3. Reaktionsbedingungen und Produktanalyse

Die Umsetzungen des 1,4-Cyclohexadiens und zum Vergleich des 1,3-Cyclohexadiens erfolgten bei 25°C unter einer Stickstoffatmosphäre in Toluol und Dioxan. Das Verhältnis von Nickel(II)acetylacetonat zu Triethylaluminium betrug 1:5 bei einer Nickelkonzentration von $4 \cdot 10^{-3}$ M in Dioxan und $2 \cdot 10^{-3}$ M in Toluol. Der Dihydroaromat wurde in 50fachem Überschuß zum Nickel-Komplex eingesetzt.

Einzigste Reaktionsprodukte waren Cyclohexen, Benzol und geringe Mengen Cyclohexan (≤ 2.5 %), entstanden durch Disproportionierung und/oder Hydrierung des Cyclohexens. Das Verhältnis von Benzol zu Cyclohexen stieg im Laufe der Disproportionierung von 1.0₀ auf 1.1₀ gegen Ende der Reaktion an, entsprechend einer absoluten Differenz der prozentualen Produktanteile von vier Prozent.

Während bei der Disproportionierung des 1,4-Cyclohexadiens zu keinem Zeitpunkt das konjugierte Dien nachgewiesen werden konnte, trat bei der Umsetzung des 1,3-Cyclohexadiens in geringem Umfang eine Isomerisierung zum 1,4-Cyclohexadien ein (ca. 1% Anteil an den C₆-Kohlenwasserstoffen).

Die Summe der C₆-Kohlenwasserstoffe blieb innerhalb der Feh-

lergrenzen konstant bezüglich des inneren Standards. Zudem konnten höherkondensierte Verbindungen gaschromatographisch nicht festgestellt werden.

8.2.4. Kinetik der Reaktion

Es wurde die Kinetik der Disproportionierung des 1,4- und des 1,3-Cyclohexadiens gaschromatographisch verfolgt.

a) Disproportionierung von 1,4-Cyclohexadien

Die Konzentrationsabnahme des 1,4-Cyclohexadiens läßt sich nicht mit einem einfachen kinetischen Modell erklären. Die Diagramme 1 und 2 zeigen die zeitliche Veränderung der Eduktkonzentration und die nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung bezüglich 1,4-Cyclohexadien ausgewerteten Daten.

Diagramm 1: Zeitliche Konzentrationänderung von 1,4-CHD

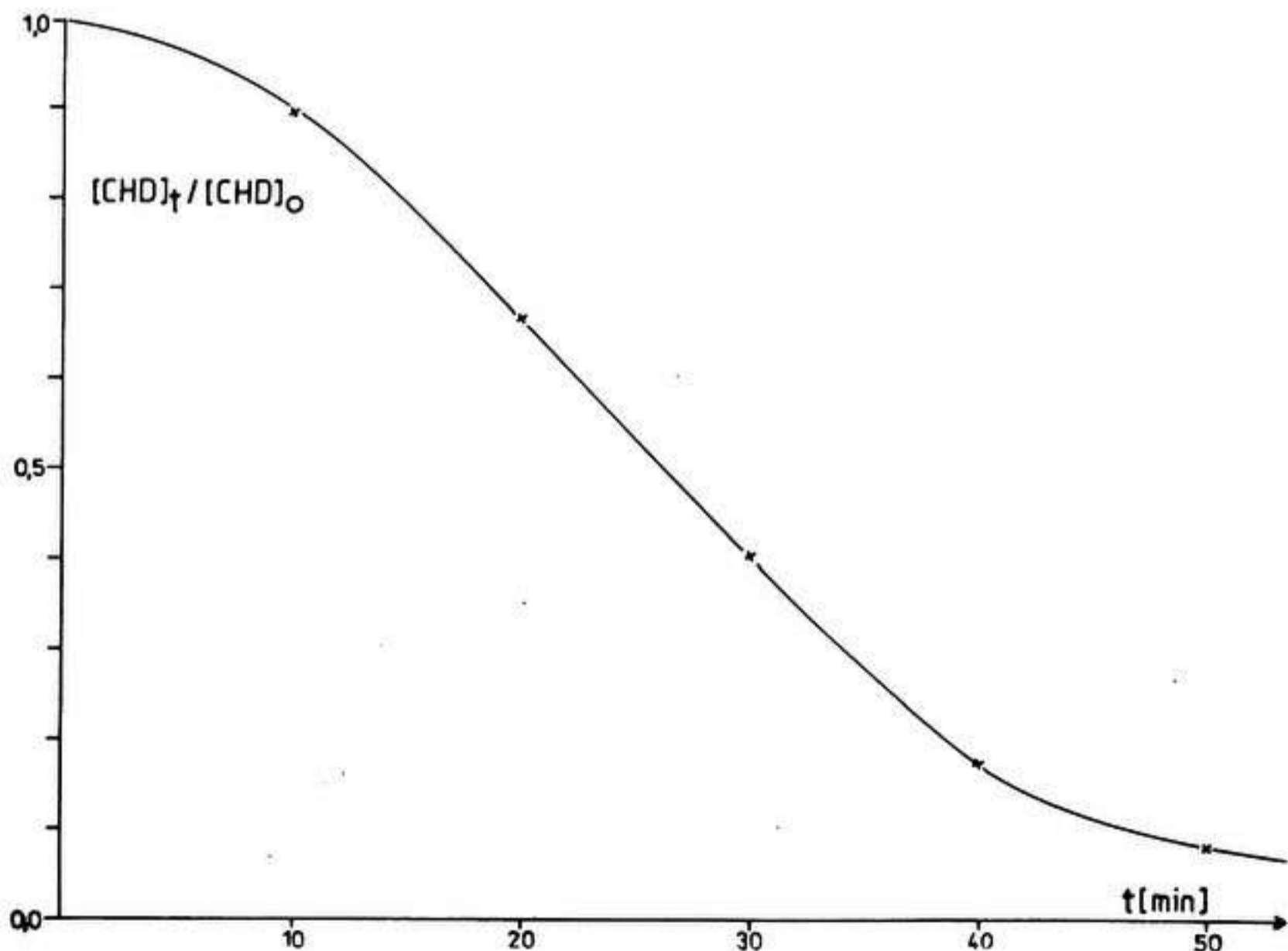
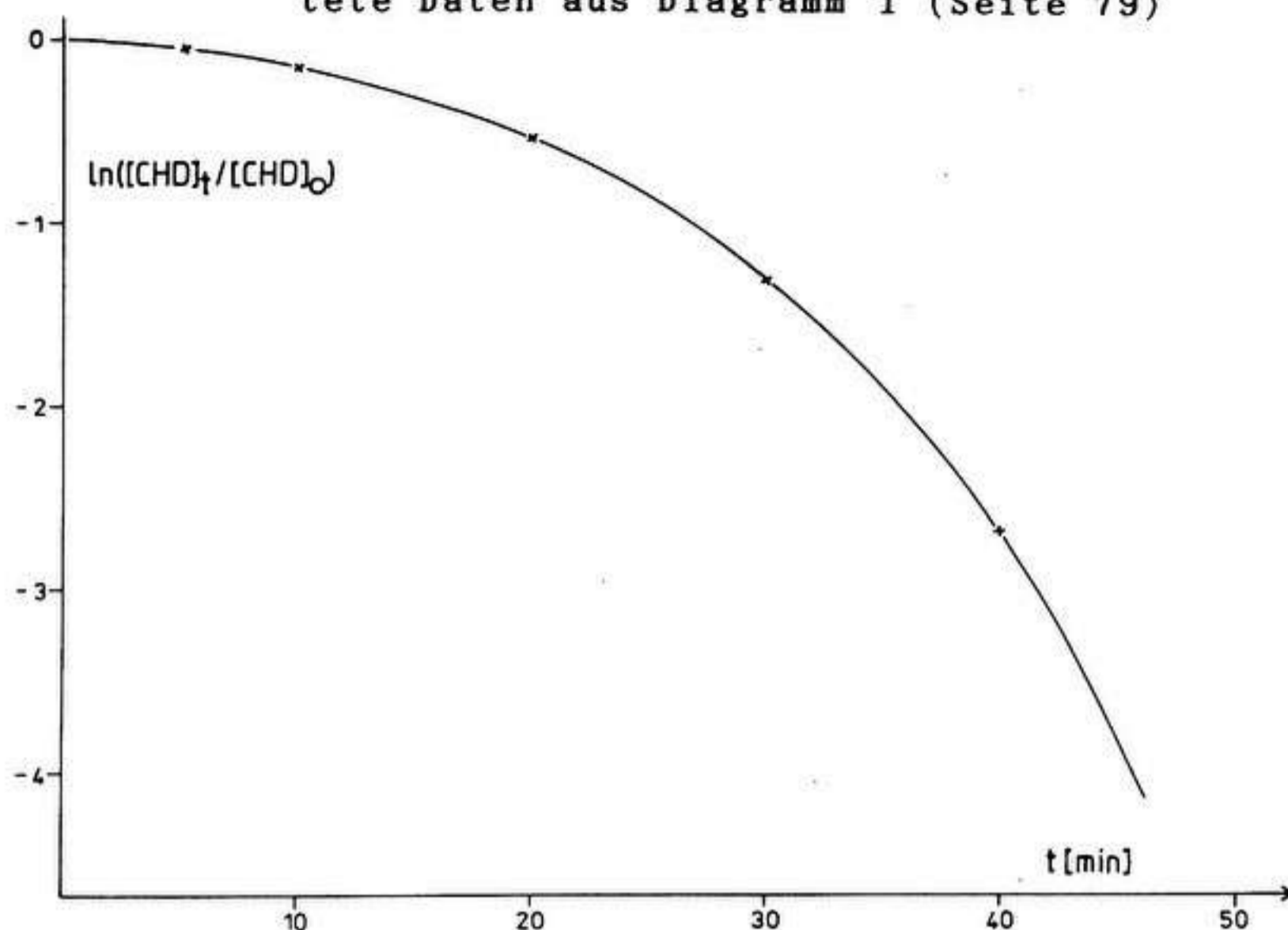


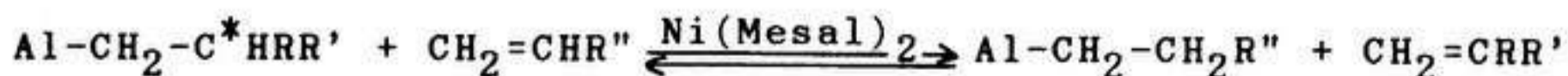
Diagramm 2: Nach einem Zeitgesetz erster Ordnung ausgewertete Daten aus Diagramm 1 (Seite 79)



Die Kurven sind typisch für eine autokatalytisch verlaufende Reaktion^{109b)}. Qualitativ identische Kurven wurden erhalten für die Umsetzung von 1,4-Cyclohexadien in Toluol und in Dioxan, in zwei und in zwölf Stunden alten Katalysatorlösungen, bei Al:Ni-Verhältnissen von 3 bis 6 sowie in Gegenwart und Abwesenheit jeweils eines der beiden Disproportionierungsprodukte.

Letzteres schließt eine Autokatalyse durch die Reaktionsprodukte aus und spricht für das Durchlaufen einer Induktionsperiode, während der der katalytisch wirksame Komplex gebildet wird.

Dieses Verhalten ist in der Literatur für die ZIEGLER-katalysierte Austauschreaktion von Olefinen mit chiralen Aluminiumalkylen beschrieben worden¹²³⁾:



(Die beiden anderen Alkylreste des Aluminiums sind der Übersichtlichkeit wegen nicht aufgeführt; Mesal = N-Methylsali-cylaldimin)

Die Autoren erklärten ihre Befunde mit einem kinetischen System, in dem die katalytisch aktive Spezies erst im Laufe

der Reaktion gebildet wird.

Ihre kinetischen Daten der Racemisierung wurden darüberhinaus am besten mit einem Reaktionsschema approximiert, in dem zusätzlich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen dem katalytisch aktiven und einem durch Komplexierung mit überschüssigem Aluminiumalkyl gebildeten inaktiven Komplex besteht. Eine Desaktivierung von ZIEGLER-Katalysatoren durch Aluminiumalkyle wurde auch von KROLL für die Olefin-Hydrierung berichtet¹¹⁶⁾. Die inhibierende Wirkung konnten sie jedoch bereits durch äquivalente Mengen einer Lewis-Base wie Dioxan völlig aufheben.

Eine exakte Analyse der Kinetik nach der Induktionsperiode war auf Grund der hohen Reaktionsgeschwindigkeit und der schlechten Reproduzierbarkeit nicht sinnvoll.

b) Disproportionierung des 1,3-Cyclohexadiens

Die Disproportionierung des 1,3-Cyclohexadiens verläuft deutlich langsamer als die des 1,4-Isomeren, insbesondere in Dioxan. Die Diagramme 3 und 4 zeigen die aus den Geschwindigkeitsgesetzen erhaltenen Geraden.

Offensichtlich liegen in Abhängigkeit vom Lösungsmittel unterschiedliche Mechanismen vor, denn die Reaktion verläuft in Dioxan nach einem Gesetz nullter, in Toluol erster Ordnung bezüglich des Eduktes.

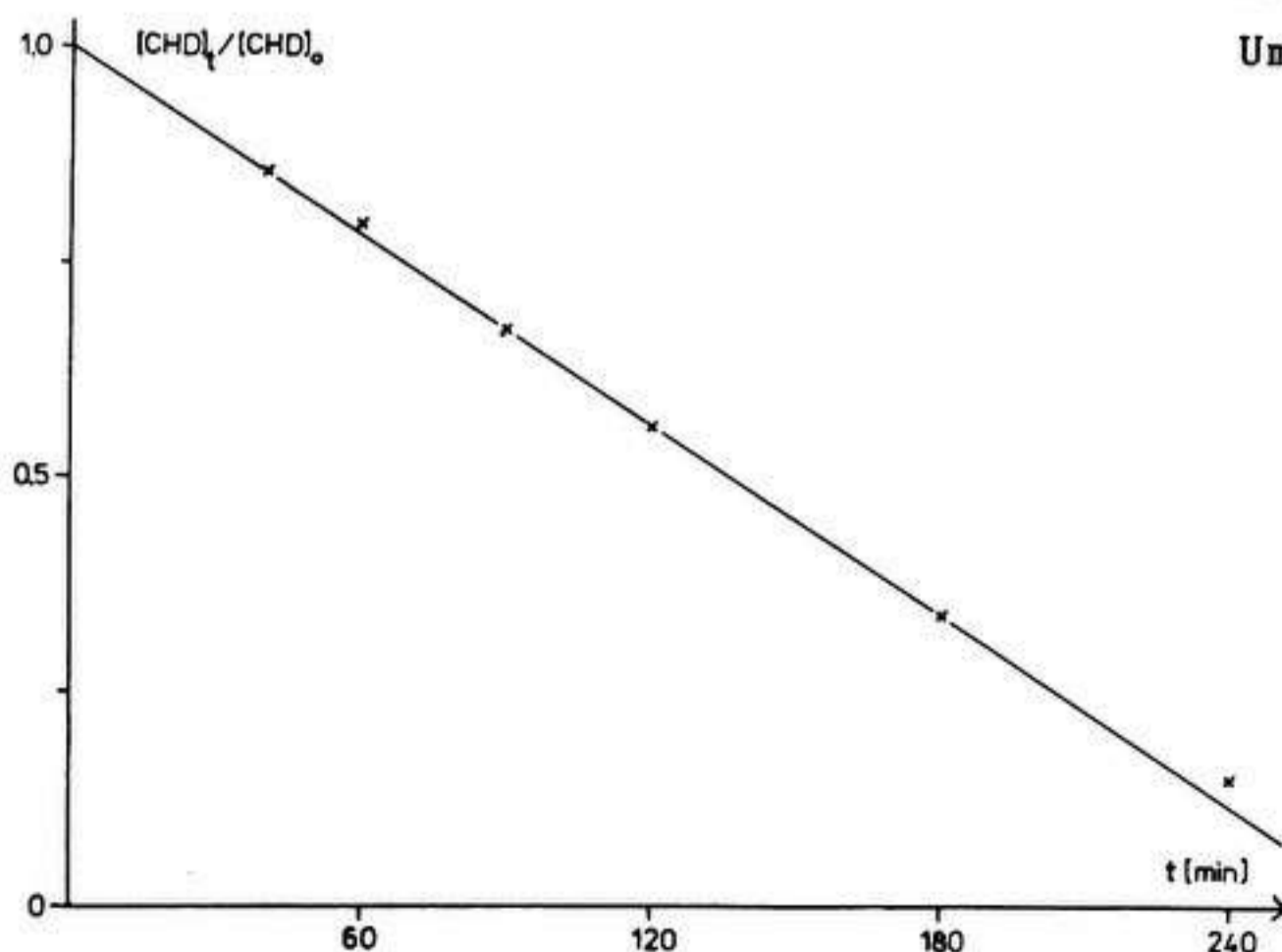


Diagramm 3:
Umsetzung in Dioxan

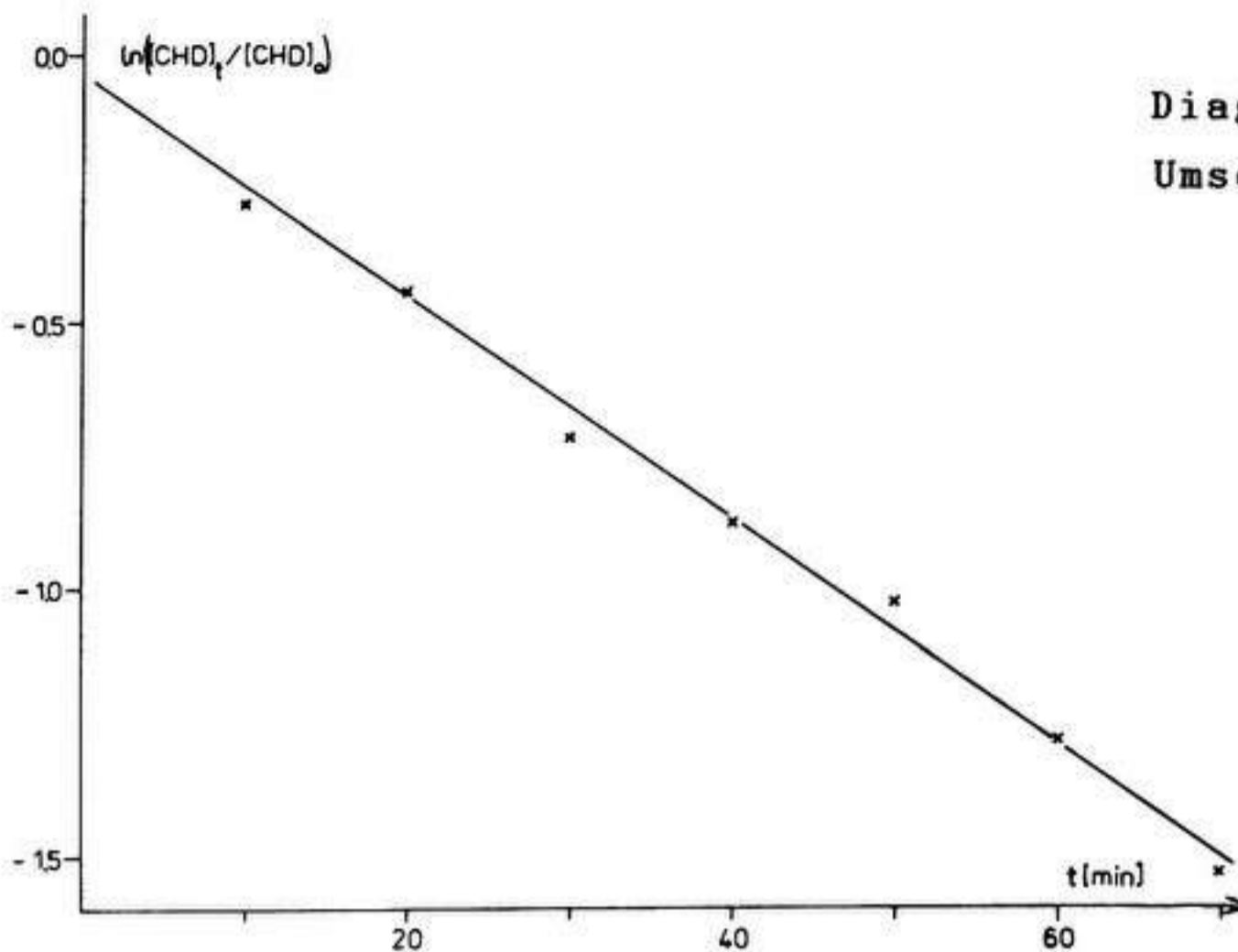


Diagramm 4:
Umsetzung in Toluol

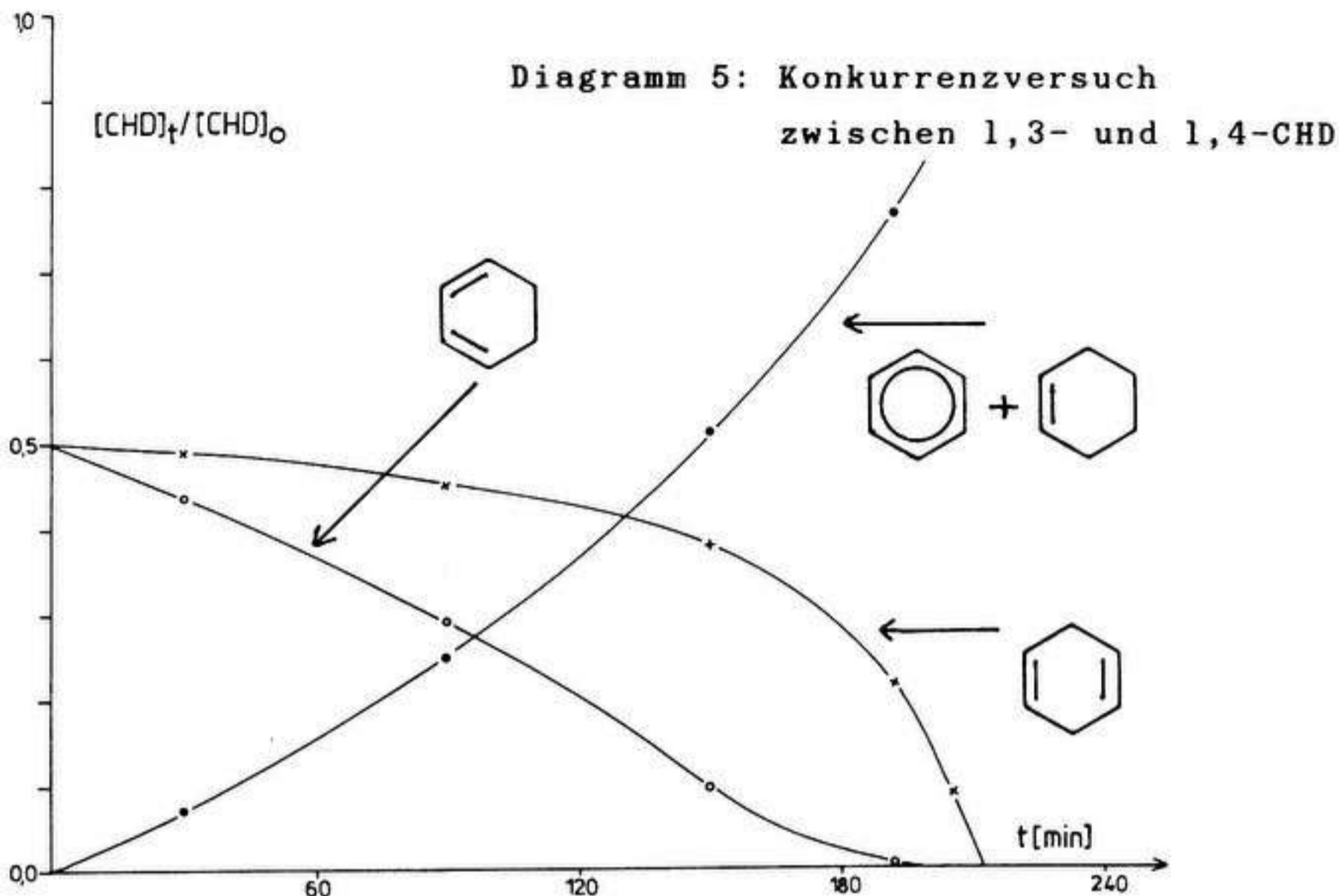
Eine Induktionsperiode wurde in keinem der beiden Lösungsmittel beobachtet. Die aktive Katalysatorspezies wird demnach bei der Disproportionierung des 1,3-Cyclohexadiens so schnell gebildet, daß die Induktionsperiode auf Grund der langsameren Folgeschritte beim konjugierten Dien analytisch nicht erfaßt wurde.

c) Konkurrenzversuch zwischen 1,3- und 1,4-Cyclohexadien

In einem weiteren Versuch wurden die beiden isomeren Cyclohexadiene in Konkurrenz zueinander in Dioxan umgesetzt. Diagramm 5 (siehe nächste Seite) zeigt die zeitliche Konzentrationsänderung der Edukte und der Summe der Produkte.

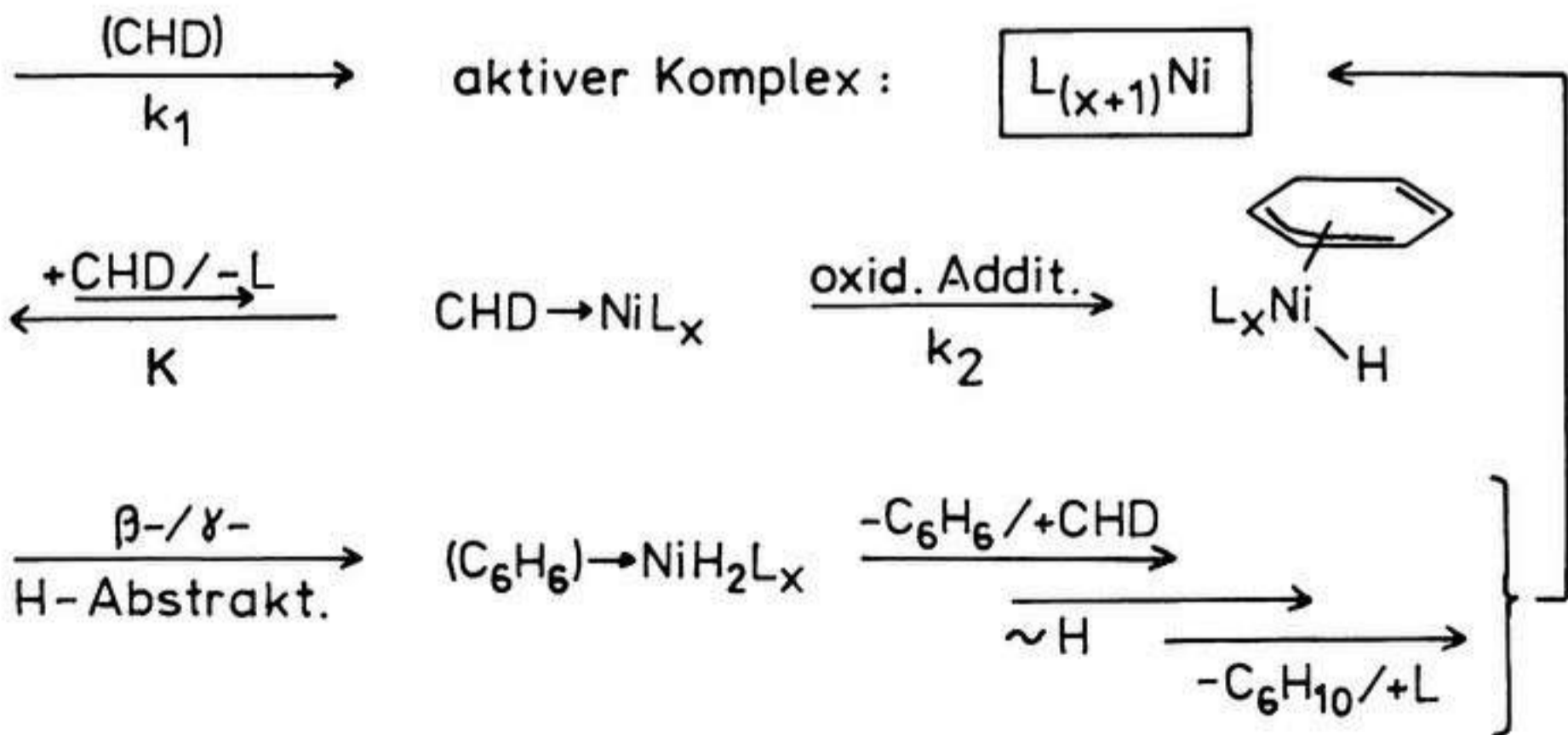
Die beiden Cyclohexadiene reagieren nicht unabhängig voneinander. Aus dem Diagramm geht hervor, daß die Disproportionierung des 1,4-Cyclohexadiens trotz dessen höherer Reaktivität erst merklich in Erscheinung tritt, nachdem das 1,3-Cyclohexadien fast vollständig umgesetzt ist.

Dieser Befund ist mit einer besseren Koordinierung des konjugierten Diens im Nickelkomplex deutbar, wodurch die reaktiven Spezies für das an sich schneller reagierende 1,4-Cyclohexadien blockiert sind.



8.2.5. Mechanismus der Disproportionierung

Folgendes Formelschema erklärt die Befunde zur Kinetik der Disproportionierung und zur Isomerisierung der beiden Cyclohexadiene:



Die Reduktion des Nickel(II)acetylacetonates mit Triethylaluminium liefert einen katalytisch inaktiven Ausgangskom-

plex, der nach Literaturbefunden¹¹³⁾ als $\text{Ni}^{(0)}$ -Komplex mit Aluminiumalkylen als stabilisierende Liganden vorliegt. Aus diesem wird durch Einwirkung von Cyclohexadien in einer langsamen Reaktion ein aktiver Komplex $(\text{L}_{(x+1)}\text{Ni})$ gebildet, wie die Induktionsperiode zeigt. Über seine Struktur können keine näheren Aussagen gemacht werden.

Da die Bildung der ZIEGLER-Systeme in der Literatur als Radikal-Reaktionen diskutiert werden¹¹³⁾, ist dies auch für die Bildung des aktiven Komplexes denkbar.

In einem schnellen, auf der Seite der Edukte liegenden Gleichgewicht verdrängt dann das Cyclohexadien einen Liganden L aus dem aktiven Komplex unter Bildung des Adsorbats $(\text{CHD} \rightarrow \text{NiL}_x)$, aus dem durch oxidative Addition des Cyclohexadiens der Nickel-Hydrido-Komplex $(\text{C}_6\text{H}_7\text{-NiHL}_x)$ hervorgeht.

Die partielle Isomerisierung des 1,3-Cyclohexadiens fordert, daß der Cyclohexadienyl-Rest zumindest in einem Nebengleichgewicht als η^3 - oder η^5 -gebundener π -Ligand vorliegt (im Schema nur als η^3 -Ligand gezeichnet).

In schnellen Folgeschritten wird dann ein zweites Cyclohexadienmolekül koordiniert und hydriert. In Anlehnung an die in der Literatur beschriebenen Mechanismen der homogenen, katalytischen Hydrierung^{1,15)} und den im eigenen Arbeitskreis erhaltenen Befunden zur analogen Disproportionierung des 1,2-Dihydronaphthalins am Kobalt-Hydrido-Katalysator⁷⁹⁾ ist ein stufenweiser Verlauf wahrscheinlich.

Das Auftreten der Induktionsperiode bei der Disproportionierung des 1,4-Cyclohexadiens setzt voraus, daß die Geschwindigkeitskonstante k_1 klein ist. Zudem muß die Konstante k_2 der Dehydrierung so groß sein, daß sie die kleine Gleichgewichtskonstante K kompensiert. Dadurch wirkt sich die zu Anfang limitierende Bildung des aktiven Komplexes mit zunehmendem Umsatz kaum noch auf die schnelle Dehydrierung aus.

Beim 1,3-Cyclohexadien ist keine Induktionsperiode beobachtet worden. Demnach ist nicht k_1 , sondern k_2 geschwindigkeitsbestimmend, so daß die Induktionsperiode am Anfang der Disproportionierung analytisch nicht erfaßt wurde.

Dies steht in Übereinstimmung mit der nach der Induktions-

periode um zwei Größenordnungen höheren Reaktionsgeschwindigkeit des 1,4-Cyclohexadiens verglichen mit der des konjugierten Diens.

Das Schema erklärt auch die Reaktion erster Ordnung an 1,3-Cyclohexadien bei der Umsetzung in Toluol.

Demgegenüber verläuft die Disproportionierung in Dioxan viel langsamer und nach nullter Ordnung an 1,3-Cyclohexadien. Die Konzentration des Diens ist demnach in diesem Lösungsmittel nicht für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt von Bedeutung^{109c}). Dieser Befund kann mit dem Reaktionsschema in Einklang gebracht werden, wenn man für die Bildung des aktiven Komplexes in diesem Medium eine im Vergleich zu den anderen Umsetzungen sehr viel kleinere Konstante k_1 annimmt, so daß im gesamten beobachteten Zeitraum die Katalysatorbildung geschwindigkeitsbestimmend bleibt.

Die bevorzugte Disproportionierung des konjugierten Diens im Konkurrenzversuch mit dem reaktiveren 1,4-Cyclohexadien ist mit der unterschiedlichen Lage der Gleichgewichte bei der Komplexierung der Cyclohexadiene zu erklären:

Dieses liegt beim 1,3-Cyclohexadien auf der Seite des Assoziates, beim 1,4-Isomer dagegen auf Grund der schwächeren π -Wechselwirkungen weiter auf der Seite der Edukte (vgl. Kap. 8.1.6.). Dadurch ist der aktive Komplex für das reaktivere 1,4-Cyclohexadien weitgehend blockiert, so daß zuerst das unreaktivere, konjugierte Dien abreagiert.

Die unterschiedliche Lage der Gleichgewichte und die lange Verweilzeit des 1,3-Diens am Katalysator erklären dessen Isomerisierung zum thermodynamisch instabileren und bei der betrachteten Disproportionierung reaktiveren 1,4-Cyclohexadien, während bei dessen Umsetzung keinerlei Isomerisierung nachzuweisen ist.

Weitere Aussagen zum Mechanismus sind auf Grund der vorliegenden Befunde nicht möglich.

Auf den Einsatz indizierter Substanzen, der insbesondere die Natur des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes und die Stereochemie der Reaktion aufklären könnte, wurde angesichts des komplexen Reaktionsgeschehens, das noch nicht erschöpfend analysiert werden konnte, auf dieser Stufe der Untersuchung verzichtet.

9. Zusammenfassung

Wasserstoffübertragungen sind in der präparativen organischen Chemie als selektive und schonende Oxidations- und Reduktions-Reaktionen von großer Bedeutung.

Für die Anwendbarkeit und das Verständnis dieser Reaktionen ist eine möglichst umfassende Kenntnis der Mechanismen unerlässlich, für die neben synchronen Wasserstoffübertragungen stufenweise Abläufe über Ionen und Radikale sowie Ein-Elektronen-Übergänge diskutiert werden.

Gegenstand dieser Arbeit sind mechanistische Studien zu zwei Arten der Wasserstoffübertragung:

- a) die thermisch induzierte Übertragung auf Chinone,
- b) die homogen-katalysierte Disproportionierung von Dihydroaromaten.

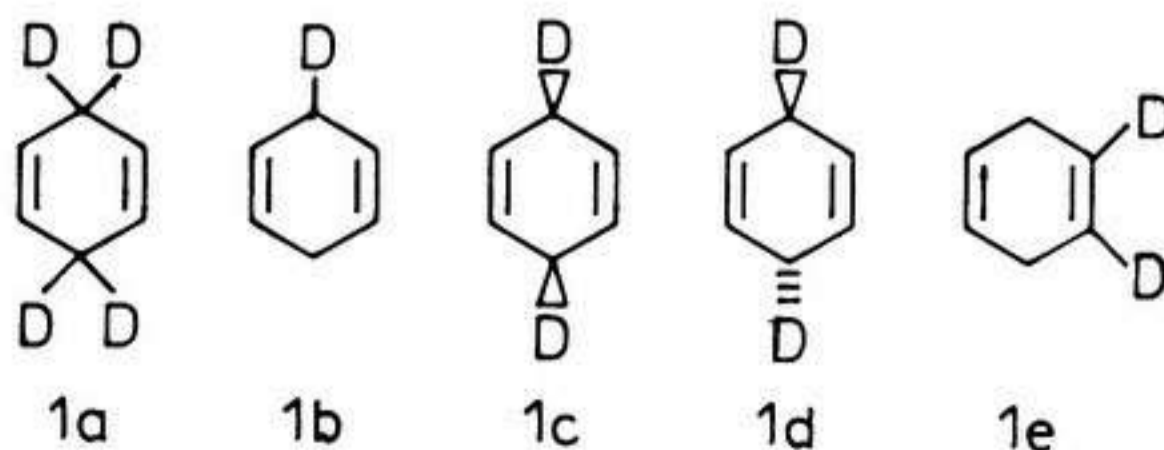
Als Wasserstoffdonatoren sind die Dihydroaromaten von besonderem Interesse, da sie leicht verfügbar sind und eine hohe Reaktivität aufweisen.

Aus mechanistischer Sicht sind dabei die 1,4-Dihydroaromaten besonders interessant, da für deren Aromatisierung eine synchrone sowie eine zweistufig ionische Dehydrierung kontrovers diskutiert werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde daher 1,4-Cyclohexadien als Wasserstoffdonator eingesetzt.

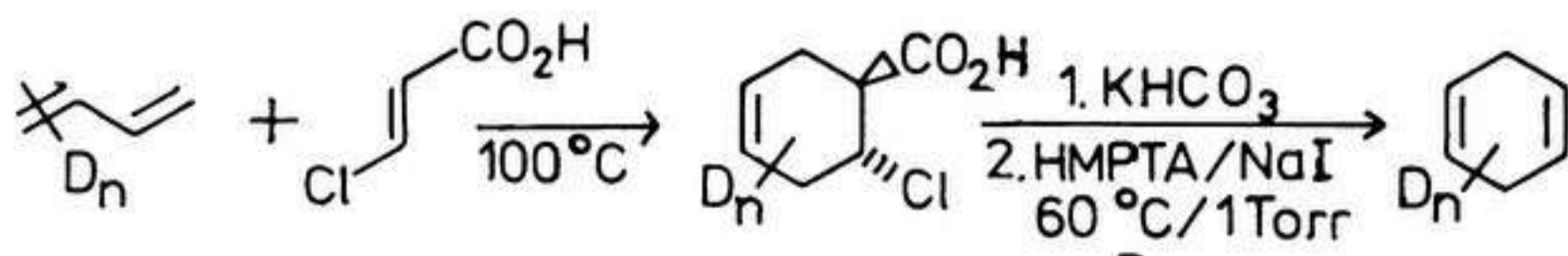
1. Synthesen indizierter 1,4-Cyclohexadiene

Es wurden fünf regio- und stereoselektiv deuterierte 1,4-Cyclohexadiene in der für kinetische Messungen erforderlichen hohen Isotopomerenreinheit hergestellt:



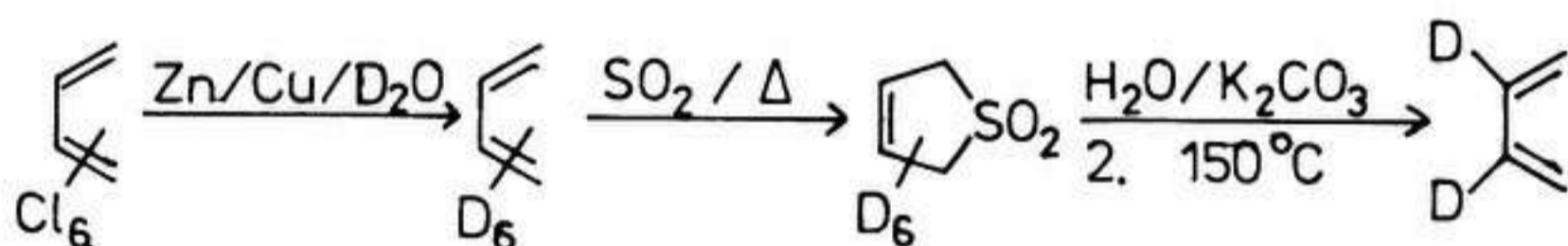
Ihre Synthesen verliefen über eine DIELS-ALDER-Reaktion von indizierten 1,3-Butadienen mit trans- β -Chloracrylsäure

und anschließende intramolekulare β -Eliminierung:

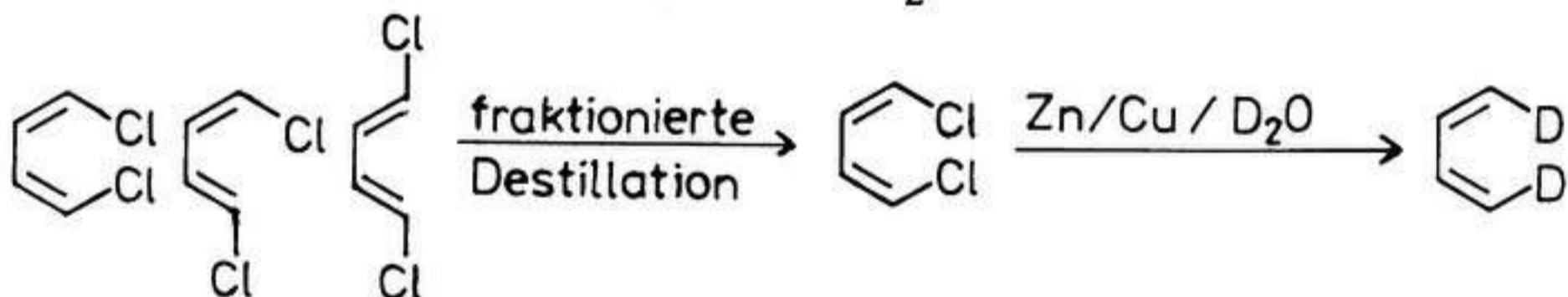


Diese Schlüsselreaktion lieferte Benzol-freie Produkte ohne H/D-Austausch.

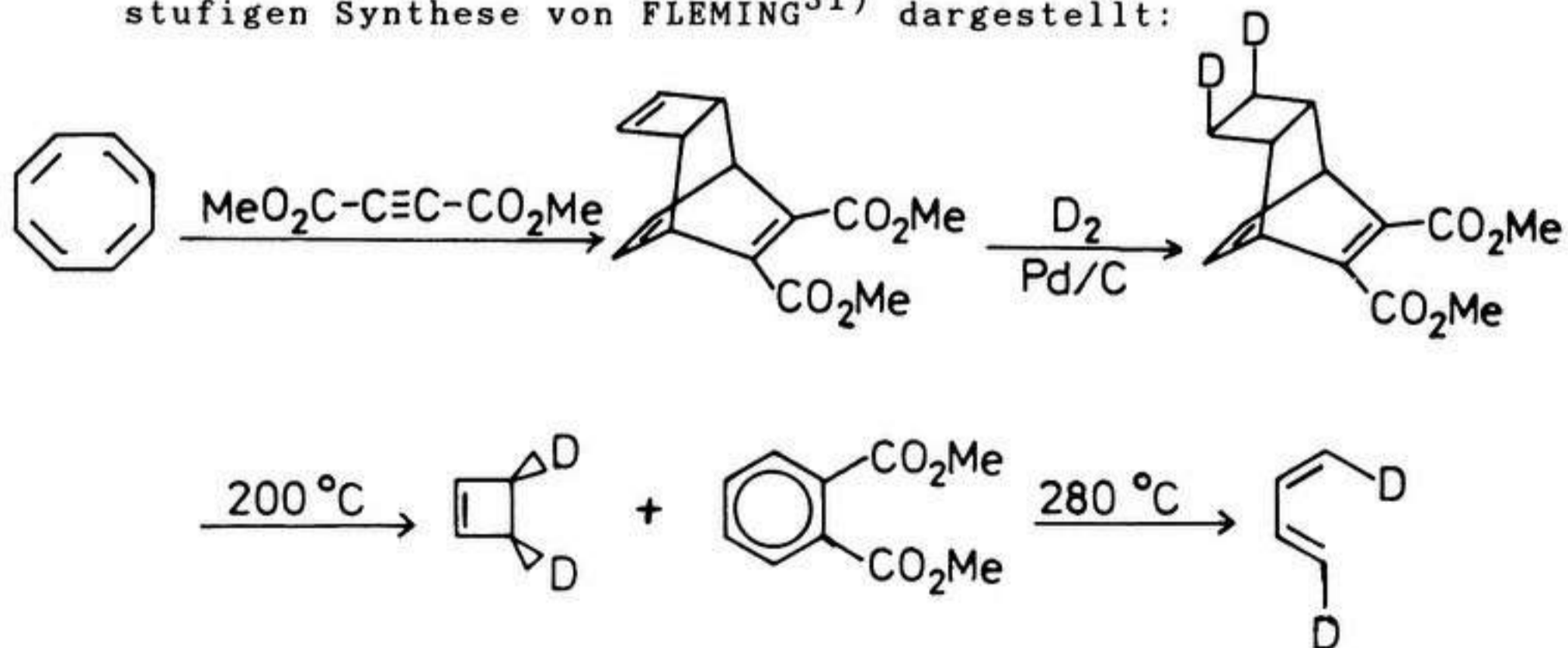
Die Butadien-Vorstufen für 1a und 1e wurden durch basenkatalysierten H/D-Austausch im nicht- bzw. perdeuterierten 2,5-Dihydrothiophen-1,1-dioxid mit D_2O bzw. H_2O erhalten, z.B.:



[(Z)-1- D_1]- und [(Z,Z)-1,4- D_2]-1,3-butadien konnten durch stereoselektive Reduktion der entsprechend konfigurierten Chlorderivate mit Zink/Kupfer und D_2O erhalten werden, z.B.:



Das [(E,Z)-1,4- D_2]-1,3-butadien wurde dagegen nach der vielstufigen Synthese von FLEMING³¹⁾ dargestellt:



Alle Synthesen der indizierten Butadiene mußten bezüglich Ausbeute, Indizierungsgrad und sterischer Reinheit optimiert werden. Dies gilt insbesondere für die Isotopomeren 1c und

ld, deren Synthesen sich als kaum reproduzierbar mit zum Teil unbrauchbaren Reinheiten erwiesen hatten^{18,52d}). Weitere Versuche, lc und ld durch nukleophile sowie durch elektrophile Substitution aus trans- bzw. cis-3,6-Bistrimethylsilyl-1,4-cyclohexadien zu synthetisieren, verliefen stereounselektiv.

Die sterische Anordnung der Deuterium-Atome in den Isotopomeren lc und ld wurde einerseits ¹H-NMR-spektroskopisch in den Butadien-Vorstufen, andererseits in den Cyclohexadienen anhand ihrer IR- und Raman-Spektren sowie ihrer stereoselektiven Pyrolyse gesichert.

Die sterische Reinheit lag bei >90% (lc) bzw. >85% (ld).

2. Isotopenanalytik

Die massenspektroskopische Analyse der C₆-Kohlenwasserstoffe wurde zum Teil unter low-voltage-Bedingungen (14 - 18 eV) durchgeführt, um [M-n]⁺-Peaks zu unterdrücken.

Für Reihenuntersuchungen der Benzol-Produkt-Gemische wurde ein neues GC/MS-Verfahren entwickelt: Die Messungen erfolgten bei 80 eV. Die [M-n]⁺-Peaks konnten arithmetisch berücksichtigt werden, da die Molekülpeakgruppen der hierfür synthetisierten Benzol-Isotopomeren reproduzierbar waren.

Die gaschromatographische Trennung von Isotopomeren lieferte nur bei den Cyclohexadienen befriedigende Ergebnisse. Eine Antrennung isotopomerer Benzole war nur bei extrem unterschiedlicher Indizierung (C₆H₆/C₆D₆) zu beobachten.

3. Mechanistische Studien zum thermisch induzierten H-Transfer auf Chinone

Als Wasserstoffakzeptoren wurden die beiden reaktiven und in der präparativen Chemie oft angewandten Chinone o-Chloranil (oCA) und Dichlordicyanobenzochinon (DDQ) eingesetzt:



Die Umsetzungen wurden bei 25°C in Dioxan durchgeführt. Sie verliefen ohne Nebenreaktionen nach einem Zeitgesetz erster

Ordnung an Chinon und Cyclohexadien.

Zunächst wurden die kinetischen Gesamt-Isotopeneffekte für 1a - 1e sowie der Produkt-Isotopeneffekt von 1b durch kinetische Messungen und durch inter- sowie intramolekularer Konkurrenz ermittelt.

Die Auswertung der Versuche ergab nur für eine zweistufige Dehydrierung ein konsistentes Bild: Der H-Transfer erfolgt auf beide Chinone durch primäre Hydrid-Übertragung und anschließende Protonen-Abstraktion. Die hohen primären Isotopeneffekte (13.6 (oCA), 11.5 (DDQ)) beweisen einen Tunnelanteil bei der Hydridübertragung.

Tracer-Studien mit 1c und 1d zeigten, daß die Dehydrierung mit hoher cis-Selektivität erfolgt. Diese ist beim oCA höher als beim DDQ ($\geq 95\%$ / 91%). Beim oCA bleibt sie im Gegensatz zum DDQ auch in stark polaren Lösungsmitteln (Acetonitril, N-Methylformamid) unverändert hoch.

Diese Befunde beweisen einen Ablauf über ein enges intermediäres Ionenpaar, in dem die sterische Fixierung mit oCA als Akzeptor deutlich stärker ausgeprägt ist als mit DDQ.

Die Geometrie des Übergangszustandes der Hydrid-Abstraktion wurde durch die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des primären Isotopeneffektes ermittelt.

Die damit erhaltenen Aktivierungsparameter sprechen für einen gewinkelten Übergangszustand bei der mit hohen Tunnelanteilen stattfindenden Hydrid-Übertragung.

Zugleich zeigten sich die Grenzen für die Zuverlässigkeit dieser Methode als mechanistisches Kriterium: Bei Tunnelanteilen erlauben die Aktivierungsparameter nur dann zuverlässige Aussagen zur Geometrie des Übergangszustandes, wenn zahlreiche weitere experimentelle Befunde vorliegen, wie es bei der in dieser Arbeit untersuchten Reaktion der Fall war.

4. Homogen-katalysierte Disproportionierungen des 1,4-Cyclohexadiens

Homogen-katalysierte Wasserstoffübertragungen werden in neuerer Zeit zunehmend als Alternative zur katalytischen Hydrierung in der präparativen Chemie angewandt, da sie oft unter milden Bedingungen regio- und stereoselektiv verlaufen. Auch in der technischen Chemie, z.B. der Kohleaufberei-

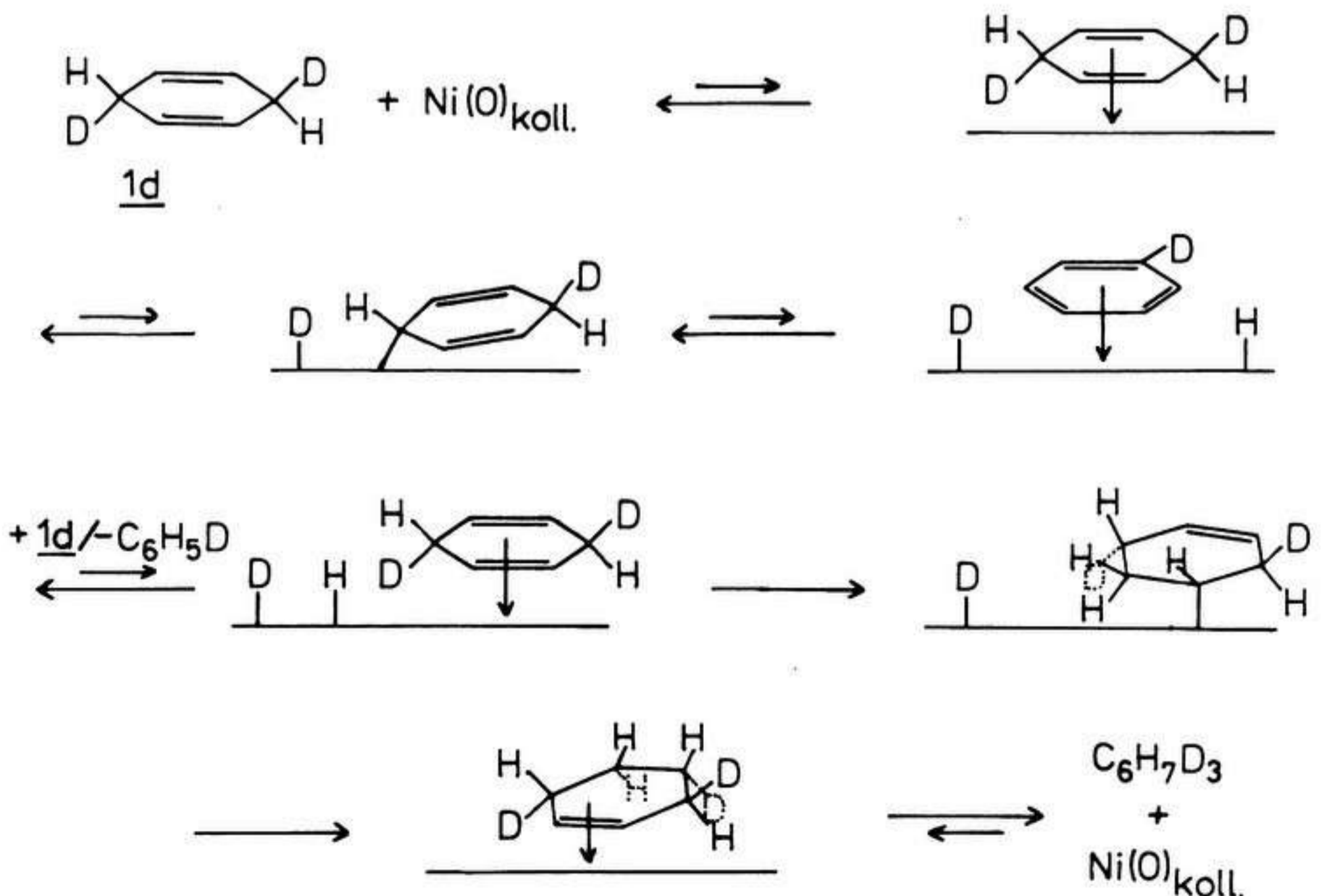
tung, finden sie zunehmendes Interesse. Die Mechanismen der Dehydrierung sind bislang nur für wenige Systeme untersucht worden.

Als Katalysatoren finden alternative Systeme zu den teuren Übergangsmetallen (Pd, Pt etc.) bzw. zu deren Komplexen (z. B. dem Wilkinson-Katalysator) steigendes Interesse.

a) Disproportionierung an kolloidalem Nickel

Kolloidales Nickel stellt bei leichter Verfügbarkeit der Katalysator-Komponenten einen aktiven Katalysator zur Disproportionierung von 1,4-Cyclohexadien dar, ohne daß Isomerisierung zum stabileren 1,3-Cyclohexadien eintritt. Die Reaktion verlief bei 60°C in Dimethylformamid ohne Bildung von Nebenprodukten nach einem Zeitgesetz erster Ordnung bezüglich des Katalysators und zweiter Ordnung bezüglich des Eduktes.

Tracer-Studien mit 1a und 1e zum H/D-Austausch, sowie von 1c und 1d zur Stereochemie, und die Bestimmung von kinetischen Gesamt-Isotopeneffekten von 1a und 1b sowie von Produkt-Isotopeneffekten aus 1b und 1c lieferten weitere Informationen, die mit folgendem Reaktionsschema erklärt werden können:



Der Dehydrierung ist die Adsorption von 1,4-Cyclohexadien als schnelles Gleichgewicht vorgelagert, das auf der Seite der Edukte liegt. Die Dehydrierung erfolgt stufenweise unter oxidativer Addition und γ -H-Abstraktion in zwei schnellen, ebenfalls links liegenden Gleichgewichten. Die cis-Selektivität der Dehydrierung wird durch die Reversibilität etwas kleiner als 100 Prozent. Geringfügiges intramolekulares H/D-Scrambeln fordert, daß neben σ -gebundenen Cyclohexadienyl-Gruppen auch π -gebundene Liganden vorliegen.

Geschwindigkeitsbestimmend ist die Hydrierung. Sie erfolgt unter Verlust der molekularen Identität des abstrahierten Wasserstoffes, wie aus Tracer-Versuchen mit lc und ld ersichtlich ist.

b) Disproportionierung an einem ZIEGLER-Katalysator

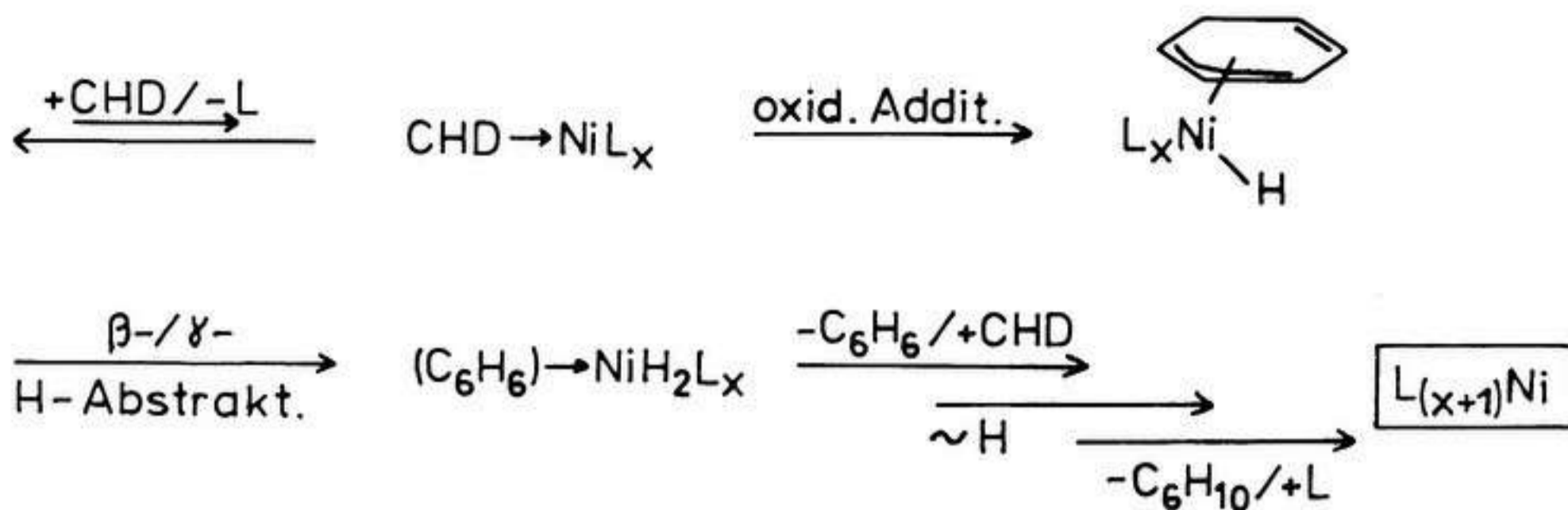
Die Disproportionierung von organischen Molekülen an den als aktiven Hydrier-Katalysatoren bekannten ZIEGLER-Komplexen ist eine bisher kaum untersuchte Reaktion.

Von verschiedenen ZIEGLER-Systemen erwies sich für die Disproportionierung des 1,4-Cyclohexadiens das System Nickel-(II)acetylacetonat/Triethylaluminium als das aktivste.

Die Reaktion verläuft zudem bei 25°C in Dioxan und Toluol ohne Isomerisierung und Bildung von Nebenprodukten.

Die Kinetik der Reaktion deutet auf ein komplexes Reaktionsgeschehen hin. Die beim 1,4-Cyclohexadien auftretende Induktionsperiode, die beim 1,3-Cyclohexadien für die Umsetzung in Dioxan und Toluol beobachteten unterschiedlichen Reaktionsordnungen (Dioxan: 0. Ordnung, Toluol: 1. Ordnung) sowie die im Konkurrenzversuch beider Cyclohexadiene bevorzugte Umsetzung des unreaktiveren 1,3-Cyclohexadiens lassen sich mit folgendem, vereinfachten Reaktionsschema deuten:





Die Katalysator-Komponenten bilden einen Ausgangskomplex, der unter der Einwirkung von Cyclohexadien zum aktiven Komplex für die Disproportionierung modifiziert wird.

Aus diesem wird in einem schnellen, links liegenden Gleichgewicht ein Ligand durch ein Cyclohexadienmolekül verdrängt, das im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt durch oxidative Addition und mit anschließender β - bzw. γ -H-Abstraktion stufenweise dehydriert wird.

Die anschließenden schnellen Folgeschritte entsprechen dem bei anderen Übergangsmetall-Komplexen beobachteten Hydriermechanismus.

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeine Methoden

1.1. UV-Spektroskopie

Die kinetischen Untersuchungen wurden mit dem Spektrophotometer CARY 219 der Firma VARIAN durchgeführt. Der Küvettenhalter wurde an dem Thermostaten NB 22 der Firma HAAKE angeschlossen. Die Temperaturkonstanz betrug $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$.

1.2. IR-Spektroskopie

Die Spektren wurden mit einem PERKIN ELMER Grating Spektrometer Typ 421 als dünner Film zwischen NaCl-Platten aufgenommen.

1.3. Raman-Spektroskopie

Zur Aufnahme der Ramanspektren diente das Spektrometer T 800 der Firma CODERG. Die Anregung erfolgte mit einem Argon-Laser bei $514\text{ nm}^{55)}$.

Die Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Es wurden ca. $5\ \mu\text{l}$ Substanz in Schmelzpunktbestimmungsglaskapillaren eingeschmolzen.

1.4. ^1H -NMR-Spektroskopie

Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit dem PFT-Spektrometer WM 300 der Firma BRUKER aufgenommen. Deuteriumentkoppelte ^1H -NMR-Spektren erfolgten mit einem BRUKER WM 200⁵¹⁾. Als innerer Standard diente TMS. Lösungsmittel war, wenn nicht anders angegeben, Deuteriochloroform.

1.5. ^{13}C -NMR-Spektroskopie

Die Aufnahme der Spektren erfolgte am NMR-Gerät WM 300 der Firma BRUKER in Deuteriochloroform als Lösungsmittel und mit

TMS als innerer Standard. Es wurden ^1H -breitband- und off-resonance-entkoppelte Spektren aufgenommen.

1.6. Schmelzpunkte

Die Schmelzpunkte wurden mit einem KOFLER-Heiztischmikroskop der Firma REICHERT gemessen und sind korrigiert.

1.7. Brechungsindices

Die Brechungsindices wurden mit einem Abbé-Refraktometer der Firma ZEISS bestimmt.

1.8. Gaschromatographie

1.8.1. Analytische Verfahren

Analytische Bestimmungen wurden mit den Geräten F 22 der Firma PERKIN-ELMER und Aerograph Series 2700 der Firma VARIAN durchgeführt. Retentionszeiten und Peakflächen wurden mit dem Integrator 3390A der Firma HEWLETT PACKARD, sowie dem Autolab Minigrator der Firma SPECTRA PHYSICS bestimmt. Der relative Fehler der Integration betrug $\pm 5\%$. Die zur Analyse benützten Standardbedingungen sind in den nachfolgenden Kapiteln beschrieben. Abweichungen davon werden gesondert aufgeführt.

1.8.1.1. Die Analyse indizierter und substituierter C_4 -Kohlenwasserstoffe, sowie die Trennung der Isotopomeren des 1,4-Cyclohexadiens bzw. des Benzols erfolgten mit einer 130 m langen Duranglaskapillare (0.2 mm Innendurchmesser), die aus einem 1.50 m langen Kapillarrohr (6 mm Außen-, 2.2 mm Innendurchmesser; gespült mit dest. Wasser, Aceton und mit Luft trockengesaugt) mit einer Kapillarzyiehmaschine HP 1045A der Fa. HEWLETT/PACKARD bei einem Ziehverhältnis von 20 angefertigt wurde.

Die mit Octamethylcyclsiloxan desaktivierte (350°C , 70 h) Kapillare wurde statisch mit GE-SE-52 (0.2% in n-Pentan) bei Raumtemperatur belegt.

Injiziert wurden jeweils 1 μl lproz. Lösung in n-Pentan bei

einem Split von 1:100. Folgende Bedingungen wurden gewählt:

	Säule	Injektor	Detektor	Säulenvordruck
1,3-Butadiene	25°C	50°C	200°C	0.3 bar
1,4-Dichlor-1,3-butadiene	70°C	150°C	200°C	1.1 bar
indizierte C ₆ -Kohlenwasserstoffe	25°C	150°C	200°C	0.2 bar

1.8.1.2. Die Analyse nicht indizierter C₆- und C₈-Kohlenwasserstoffe wurde auf einer 2.5 m langen Glassäule (2 mm Innendurchmesser), desaktiviert mit Dimethyldichlorsilan (5%ig in Toluol, 25°C 24 h), an Chromosorb WAW DMCS 100/120, belegt mit 20% FRAKTONITRIL III (1,2,3-Tris(2-cyanoethoxy)propan), durchgeführt. Die C₆-Kohlenwasserstoffe wurden isotherm bei 75°C und einem Stickstoffflow von 25 ml/min getrennt. Nach vier Minuten wurde mit 12.5°C/min auf 90°C aufgeheizt, um höhere Kohlenwasserstoffe zu trennen. Die Injektortemperatur betrug 170°C, die des Detektors 200°C.

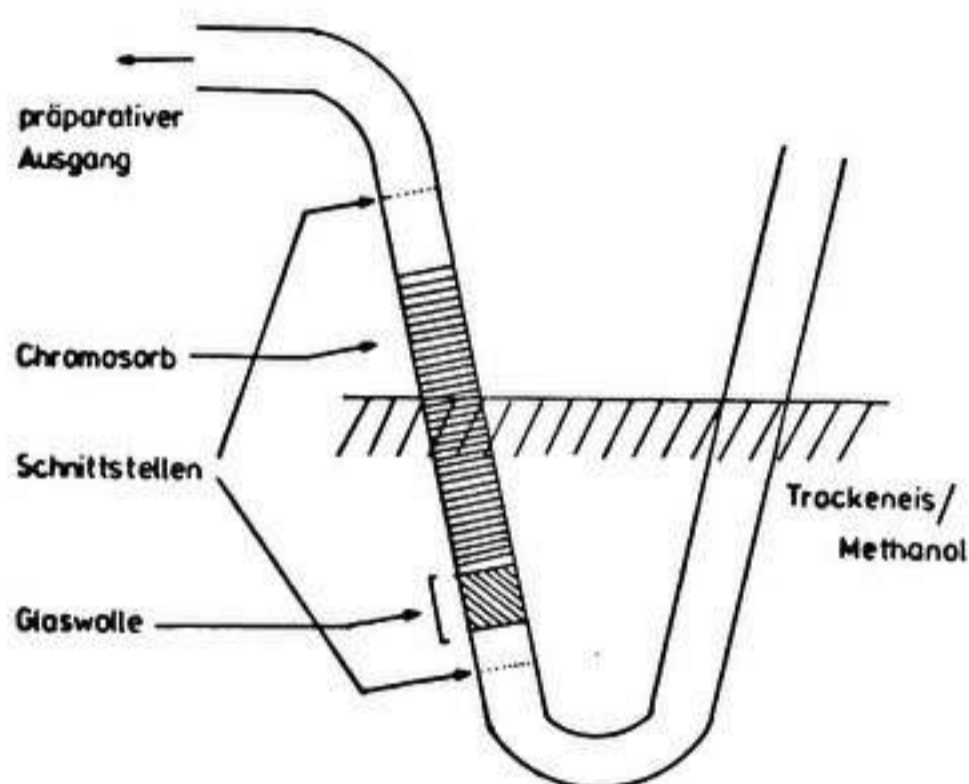
1.8.2. Präparative Verfahren

Für präparative Trennungen diente das Gerät Aerograph Typ 940 der Firma VARIAN. Es wurde eine 4 m lange Glassäule verwendet (8 mm Innendurchmesser), die mit Chromosorb W 45/60 AW, belegt mit 20% FRAKTONITRIL II (1,2-Bis(2-cyanoethoxy)propan), gefüllt war. Die Trennung erfolgte isotherm bei 80°C und einem Stickstoffflow von 30 ml/min. Die Injektortemperatur betrug 165°C, die des Detektors 290°C und der präparative Ausgang war 135°C heiß. Es wurden jeweils 0.5 ml einer 1.0- bis 2.5proz. Lösung der C₆-Kohlenwasserstoffe in n-Pentan injiziert. Die Fraktionen wurden in U-Rohren (8 mm Innendurchmesser) aufgefangen, die im vorderen Schenkel mit ca. 2 ml Schüttvolumen Chromosorb P 60/80 gefüllt waren und in eine Kühlfalle von -78°C tauchten (siehe Abbildung auf der nächsten Seite).

Nach der Isolierung wurde der mit dem Adsorptionsmaterial gefüllte Teil des Glasrohres mittels eines Ampullenöffners herausgeschnitten und ohne Zwischenlagerung direkt der massenspektroskopischen Analyse unterworfen.

Erfolgte die präparative Trennung zur Reinigung von 1,4-Cyclohexadienen, die ^1H -NMR-spektrometrisch vermessen werden sollten, wurden diese auf Quarzwolle im vorderen Schenkel des U-Rohres kondensiert und anschließend direkt mit Deuteriochloroform eluiert.

Sollte 1,4-Cyclohexadien vor der Pyrolyse gereinigt werden, konnte lediglich an der Glaswandung kondensiert werden. Der Reinheitsgrad der aufgefangenen Fraktionen wurde gaschromatographisch untersucht und betrug $>99.5\%$.



U-Rohr zum Kondensieren der über präparative GC zu trennenden C_6 -Kohlenwasserstoffe.

1.9. Massenspektrometrische Isotopenverhältnismessungen

1.9.1. GC/MS-Kopplung

Die GC/MS-Isotopenverhältnismessungen wurden am Massenspektrometer CH7 der Firma VARIAN durchgeführt. Die Trennung der C_6 -Kohlenwasserstoffe erfolgte auf einer 50 m langen Quarzkapillare (Innendurchmesser 0.25 mm) mit chemisch gebundener Phase des Typs FFAP der Fa. MACHEREY-NAGEL. Trägergas war Helium bei einem Vordruck von 0.2 bar. Die Säulentemperatur betrug 60°C , die des Injektors 170°C . Injiziert wurden ca. $0.2 \mu\text{l}$ einer ca. 1.0proz. Lösung in n-Pentan. Die Ionisierungsenergie betrug 70 eV. Von den GC-Peaks wurden ca. vier bis fünf Spektren im Massenbereich von $m/e = 70-90$ aufgenommen. Die Signale jedes Spektrums wurden nach der CAT-Methode (Computer Averaged Transients) gespeichert und anschließend über alle Spektren gemittelt. Mit

dieser Methode wurden systematische Fehler, z.B. die extreme Änderung des Ionenstroms auf den Flanken des GC-Peaks oder eine Isotopomerenantrennung auf der Säule weitgehend ausgeglichen. Da die GC/MS-Analysen einen relativ hohen statistischen Fehler aufweisen, mußte jede Probe mindestens zehn-, besser zwanzigmal vermessen werden. Der Gehalt eines Isotopomers konnte dann auf $\pm 1.0 - 2.0 \%$ genau ermittelt werden.

Die hohe Ionisierungsenergie führte zu ausgeprägten $(M-n)^+$ -Peaks beim 1,4-Cyclohexadien ($>50\%$ bezüglich M^+), während sie beim Benzol kleiner als 20% waren. Für quantitative Auswertungen wurden diese berücksichtigt, indem die Molekülpeakgruppen der relevanten Benzolisotopomere für sich vermessen wurden. Sie erwiesen sich als gut reproduzierbar und ergaben folgende Muster:

m/e	[D ₀]Benzol	[D ₁]Benzol	[1,4-D ₂]Benzol
74	4.5 \pm 0.3		
75	1.6 \pm 0.1	3.0 \pm 0.1	
76	8.3 \pm 0.3	2.1 \pm 0.1	2.1 \pm 0.2
77	16.0 \pm 0.7	9.1 \pm 0.2	1.9 \pm 0.2
78	100.0	18.3 \pm 0.8	8.3 \pm 0.5
79	6.8 \pm 0.2	100.0	11.9 \pm 0.7
80		6.7 \pm 0.1	100.0
81			6.7 \pm 0.3

Isotopengehalt der analysierten Substanzen:

[D₁]Benzol: 4.9% D₀, 95.1% D₁ (bestimmt nach Kap. 1.9.2.)

[1,4-D₂]Benzol: 99.4% D₂ 0.6% D₁ (siehe Kap. 3.9.)

Die Zuverlässigkeit der GC/MS-Methode wurde durch Kontrollmessungen an einem Isotopomeregemisch bekannter Zusammensetzung abgesichert:

Pyrolyseprodukt aus [cis-3,6-D₂]-1,4-Cyclohexadien

Methode:	GC/MS	low voltage
% D ₀	18.5 \pm 1.5	17.0 \pm 0.3
% D ₁	9.8 \pm 1.0	10.8 \pm 0.2
% D ₂	71.9 \pm 0.9	72.2 \pm 0.3

1.9.2. Schubstangenmessungen

Die Vermessung der indizierten 1,4-Cyclohexadiene, sowie einiger der mittels präparativer Gaschromatographie isolierten Reaktionsprodukte, erfolgte durch Direkteinlaß über die Schubstange ebenfalls am Massenspektrometer CH7 der Firma VARIAN. Die Probenröhrchen (s. Kap. 1.8.2.) wurden über eine von U. GESSNER u. R. PAUKSTAT¹²⁴⁾ konstruierte - und für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen weiterentwickelte - kühlbare Vorrichtung mit der Schubstange verbunden. Um ein für die Messung benötigtes Vakuum von $<10^{-6}$ Torr zu erreichen, mußte der Probenhalter mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden. Die bei diesen Temperaturen auftretenden Undichtigkeiten an der Teflondichtung zwischen Schubstange und Probenhalter konnten vermieden werden, indem letzterer in doppelter Länge neu angefertigt wurde. Hiermit konnte auch für längere Meßzeiten ein konstantes Vakuum von $<10^{-6}$ Torr bei einer Proben temperatur von -178°C gewährleistet werden. Durch vorsichtiges Erwärmen der Probe (die Eintauchtiefe der angelöteten Kupferbänder im Stickstoff wurde geringfügig verringert) konnte dann ein für die Messung geeigneter Ionenstrom eingestellt werden. Die Molekülpeakgruppe wurde bei einer Ionisierungsenergie von 14 bis 16 eV mindestens zehnmal durchfahren und mit einem Kompensationschreiber aufgezeichnet. Die Zeit zur Aufnahme eines Peaks betrug dabei ca. zwei Sekunden. Die Berechnung der Indizierung ergab sich nach bekannten Verfahren aus den Peakhöhen. Durch Vergleichsmessungen an den nichtindizierten Substanzen konnten systematische Fehler (z.B. Peakdiskriminierung), die sich in Form von zu kleinen oder zu großen ^{13}C -Isotopenpeaks zeigen sollten, ausgeschlossen werden. Außerdem wurden so die beim Cyclohexadien auftretenden $[\text{M}-1]^+$ -Peaks, die ca. 4% der Intensität des M^+ -Peaks ausmachten, berücksichtigt. Der statistische Fehler einer Meßreihe betrug ca. 0.5-1.0% für den prozentualen Anteil eines Isotopomers (absoluter Fehler).

2. Synthese von 1,4-Cyclohexadien

Nach folgender allgemeiner Vorschrift wurden sämtliche als Edukte eingesetzte 1,4-Cyclohexadiene aus den entsprechenden 1,3-Butadienen hergestellt:

2.1. 1,3-Butadien

Durch Pyrolyse von 9.4 g (80 mmol) 2.5-Dihydrothiophen-1.1-dioxid²⁶⁾ bei 150°C. Das Butadien wurde beim Waschen mit 10proz. NaOH-Lösung vom SO₂ befreit und bei -78°C kondensiert.

Ausbeute: ca. 6 ml (>90%) (Lit.²⁶⁾ 88%)

2.2. 2-Chlor-4-cyclohexen-1-carbonsäure

Durch Diels-Alder-Reaktion von 1,3-Butadien mit E-3-Chlorpropensäure in Analogie zur Vorschrift von W.P. NORRIS²⁵⁾: Das nach 2.1. erhaltene 1,3-Butadien wurde bei -78°C in eine Glasampulle (Länge: 150 mm, Innendurchmesser: 11 mm, Wandstärke: 4 mm) kondensiert und mit 10.7 g (100 mmol) E-3-Chlorpropensäure versetzt. Die unter 0.1 Torr abgeschmolzene Ampulle wurde im Autoklaven 120 Stunden auf 100°C erhitzt, wobei ein äußerer Stickstoff-Druck von 25 - 50 bar ein mögliches Bersten der Ampulle verhinderte. Nach beendeter Reaktion wurden die nichtflüchtigen Produkte in einer Lösung von 9.9 g (100 mmol) KHCO₃ in 35 ml Wasser aufgenommen und durch Filtration und Extraktion mit n-Pentan von polymeren Nebenprodukten abgetrennt. Das durch Fällung mit halbkonzentrierter Salzsäure erhaltene Produkt war mit ca. 30% Edukt verunreinigt und wurde aus n-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 5.1 g (ca. 45%) (bezogen auf Butadien) (Lit.²⁵⁾ 68%)

Schmp.: 110°C (aus n-Hexan) (Lit.²⁵⁾ 110-112°C)

Temperaturerhöhung sowie Verlängerung der Reaktionszeit brachten keine Ausbeutesteigerung, sie bewirkten lediglich verstärkte Polymerbildung.

2.3. 1,4-Cyclohexadien

4.8 g (30 mmol) der in 2.2. erhaltenen Säure wurden mit 3.0 g (30 mmol) KHCO_3 in 20 ml Wasser ins Kaliumsalz übergeführt. Das Wasser wurde am Rotationsverdampfer bei 17 Torr und $15-20^\circ\text{C}$ entfernt und der Rückstand mit 4.5 g (30 mmol) NaI in 50 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid vier Stunden bei 0.1 Torr auf 60°C erwärmt. Das Produkt wurde bei -78°C kondensiert, zur Reinigung bei 1 Torr und 0°C in eine zweite Kühlfalle destilliert und über Na_2SO_4 getrocknet.

Ausbeute: 1.4 g (60%) (Lit.²⁵) 70%)

GC-Analyse: >99.5% (Lit.²⁵) 98%)

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.67$ (t; $J_{2,3} = 1.1$ Hz, 4 H, 3- und 6-H),
5.69 (t; 4 H, 1-, 2-, 4- und 5-H)

3. Synthesen indizierter Verbindungen

3.1 [3,3,6,6- D_4]-1,4-Cyclohexadien

3.1.1. [2,2,5,5- D_4]-2,5-Dihydrothiophen-1,1-dioxid

9.4 g (80 mmol) 2,5-Dihydrothiophen-1,1-dioxid wurden in 5 ml absol. Dioxan mit 9.4 g (470 mmol) Deuteriumoxid und 0.1 g K_2CO_3 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt²⁶).

Nach Entfernung des Lösungsmittels durch Gefriertrocknung wurde der Vorgang wiederholt. Der Deuterierungsgrad wurde nach jedem H/D-Austausch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt. Der Allyl-Wasserstoffgehalt war nach fünf Austauschprozessen <1%. Mittels einer low-voltage-Schubstangenmessung wurde der Indizierungsgrad zusätzlich bestimmt. Der Probenhalter brauchte zur Erzeugung eines passenden Ionenstroms nur leicht mit einem Fön erwärmt werden. Vermessen wurde die Molekülpeakgruppe des sich im Massenspektrometer bildenden Butadiens. Die $(\text{M}-n)^+$ -Peaks betragen ca. 2% des M^+ -Peaks beim nichtindizierten Butadien. Der Indizierungsgrad ergab sich damit zu: 99.3% D_4 , 0.7% D_3 (Lit.²⁶) 95.5% D_4 , 4.5% D_3).

3.1.2. [3,3,6,6-D₄]-1,4-Cyclohexadien

Die Synthese erfolgte analog zu Kap. 2.

Ausbeute: 1.2 g (59%)

GC-Analyse: >99.5%

¹H-NMR: δ = 5.69 (s; 1-,2-,4- und 5-H), das Signal der Allyl-Wasserstoffe fehlt völlig.

¹³C-NMR: δ = 24.93 (quint; C-3 und C-6, $J(^{13}\text{C}-^2\text{H}) = 19.5$ Hz),
124.27 (d; C-1, -2, -4 und -5)

Isotopenverhältnismessung: 99.6% D₄, 0.4% D₃ (Lit.²⁵) 96%
D₂, Lit.¹⁸) 90-95%)

3.2. [3-D₁]-1,4-Cyclohexadien

3.2.1. (Z)-1-Chlor-1,3-butadien

Durch Umsetzung von 31.3 g (250 mmol) (E)-1,4-Dichlorbut-2-en (88% E-Isomer) mit der geschmolzenen Mischung von 42.0 g (750 mmol) KOH und 7.5 g (417 mmol) Wasser bei 120-130°C¹²⁵)

Das Produkt wurde während der Reaktion abdestilliert, über CaCl₂ getrocknet und erneut destilliert.

Ausbeute: 12.0 g (54%) (Lit.¹²⁴) 53%)

Sdp.: 68°C (Lit.¹²⁴) 66°C)

GC-Analyse (Stahlsäule 4 m, SE 30 4%, 30°C, 20 ml/min):
>99.5%

3.2.2. [(Z)-1-D₁]-1,3-Butadien

Die Synthese erfolgte in Analogie zur Vorschrift von STEPHENSON²⁹) unter striktem Sauerstoffausschluß:

39.2 g (600 mmol) Zinkpulver wurden in 60 ml Wasser suspendiert und unter Stickstoff tropfenweise mit 130 ml

0.15 M CuCl₂-Lösung, die 0.5proz. an HCl war, versetzt. Die Zink/Kupfer-Legierung wurde über eine Vakuumfritte abgesaugt, salzfrei gewaschen, nacheinander mit Aceton, Deuteriumoxid, Aceton sowie mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Umsetzung mit 9.0 g (100 mmol) des in 3.2.1. erhaltenen Chlorbutadiens und 24.0 g (1.2 mol) Deuteriumoxid erfolgte in 180 ml absol. Tetrahydrofuran unter Rückfluß und einem langsamen Stickstoffstrom innerhalb von zwei Stunden.

Das deuterierte Butadien wurde bei -78°C zur weiteren Umsetzung in eine Glasampulle kondensiert.

Ausbeute: ca. 7 ml (90%)

GC-Analyse (siehe Kap. 3.2.1.): 97% 1,3-Butadien,
3% Tetrahydrofuran

3.2.3. $[3\text{-D}_1]$ -1,4-Cyclohexadien

Die Synthese erfolgte analog zu Kap.2.

Ausbeute: 1.1 g (64%)

GC-Analyse: >99.5%

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.65$ (m; 3.08 H, 3- und 6-H), 5.69 (m; 4 H,
1-, 2-, 4- und 5-H)

$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 25.34$ (t; C-3, $J(^{13}\text{C}-^2\text{H}) = 19.5$ Hz), 25.72 (t;
C-6), 124.27 (d; C-1, -2, -4 und -5)

Isotopenverhältnismessung: 99.3% D_1 , 0.7% D_0 (Lit.¹⁸)
95-96% D_1)

3.3 $[\text{cis-3,6-D}_2]$ -1,4-Cyclohexadien

3.3.1. 1,3,4,4-Tetrachlorbut-1-en (E/Z-Isomerengemisch)

100 ml (1.30 mol) (E)-1,2-Dichlorethylen wurden mit 3.2 g (13 mmol) Dibenzoylperoxid (75proz.) in einer Glasampulle (Länge: 250 mm, Innendurchmesser: 26 mm, Wandstärke: 2 mm) im Autoklaven 70 Stunden auf 70°C erhitzt¹²⁶). Der Ampulleninhalt wurde in 100 ml CH_2Cl_2 aufgenommen, mit wäßriger FeSO_4 -Lösung überschüssiges Peroxid entfernt und durch fraktionierte Destillation das cis-/trans-Gemisch des Tetrachlorbutens erhalten.

Ausbeute: 42.8 g (24%) (Lit.¹²⁶) 30%)

Sdp.: $78\text{-}81^{\circ}\text{C}/17$ Torr (Lit.¹²⁶) keine Angabe)

3.3.2. (Z,Z)-1,4-Dichlor-1,3-butadien

42.0 g (210 mmol) des unter 3.3.1. erhaltenen Isomerengemisches wurden langsam unter Eiskühlung zu einer Suspension von 112 g (1.70 mol) Zink in 200 ml Methanol getropft, die Reaktionslösung 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und mit n-Pentan extrahiert¹²⁷). Das Lösungsmittel

wurde bei 30°C unter Normaldruck am Rotationsverdampfer weitgehend entfernt.

Ausbeute: ca. 80% (GC-Analyse (Lit.³⁰) 77.5%)

Relativer Anteil der Stereoisomeren (GC-Analyse):

32% (Z,Z)-1,4-Dichlor-1,3-butadien

50% (E,Z)-1,4-Dichlor-1,3-butadien

18% (E,E)-1,4-Dichlor-1,3-butadien

(Lit.¹²⁸) 30% (Z,Z)-, 50% (E,Z)-, 20% (E,E)-Isomer)

Das (Z,Z)-1,4-Dichlor-1,3-butadien konnte destillativ von den beiden anderen Isomeren abgetrennt werden. Die Trennung erfolgte in einer Spaltrohr-Destillationsapparatur des Typs MMS 200 der Firma FISCHER (25 theoretische Böden, 0.5 ml Arbeitsvolumen) bei 100 Torr. Das Rücklaufverhältnis wurde so eingestellt, daß innerhalb von 12 Stunden ca. 1-2 ml Produkt erhalten wurden. Der Temperaturgradient auf der Säule betrug ca. 5°C. Bei nur wenig erhöhter Destillationsgeschwindigkeit sank die Isomerenreinheit des Destillats auf <90%.

Sdp.: 68°C/100 Torr (Lit.³⁰) 64°C/96 Torr)

GC-Analyse: 97.5% (Z,Z)-1,4-Dichlor-1,3-butadien

2.5% (E,Z)-1,4-Dichlor-1,3-butadien

$n_D^{20} = 1.5210$ (Lit.³⁰) 1.5212)

¹H-NMR: $\delta = 6.21$ (ddd; $J_{1,2} = 4.5$ Hz, $J_{1,3} = 1.5$ Hz, $J_{1,4} = 0.3$ Hz, 2 H, 1- und 4-H), 6.74 (ddd; 2 H, 2- und 3-H)

3.3.3. [(Z,Z)-1,4-D₂]-1,3-Butadien

12.0 g (100 mmol) (Z,Z)-1,4-Dichlor-1,3-butadien wurden nach der Vorschrift von STEPHENSON²⁹) mit 20 g (1.00 mol) Deuteriumoxid und einer Zink/Kupfer-Legierung (aus 60 g (920 mmol) Zink) vier Stunden in 200 ml absol. Dioxan in einem schwachen Stickstoffstrom unter Rückfluß erhitzt. Das entstehende Butadien wurde durch eine Kühlfalle (0°C) und ein CaCl₂-Rohr geleitet und bei -78°C kondensiert.

Ausbeute: ca 7.5 ml (>90%) (Lit.²⁹) 70-90%)

GC-Analyse: 92% 1,3-Butadien

¹H-NMR: $\delta = 4.97$ (d; $J_{E1,2} = 8.8$ Hz, 1.90 H, E1- und E4-H), 5.08 (d; $J_{Z1,2} = 16.3$ Hz, 0.10 H, Z1- und Z4-H), 6.23-6.28 (m; 2 H, 2- und 3-H)

3.3.4. [cis-3,6-D₂]-1,4-Cyclohexadien

Die Synthese erfolgte analog zu Kap. 2.

Ausbeute: 1.3 g (60%)

GC-Analyse: >99.5%

¹H-NMR: δ = 2.65 (m; 2.02 H, 3- und 6-H), 5.694 (d;
J_{2,3} = 0.8 Hz, 4 H, 1-, 2-, 4- und 5-H)

¹³C-NMR: δ = 25.40 (t; C-3 und -5, J(¹³C-²H) = 19.5 Hz),
124.40 (d; C-1, -2, -4 und -5)

Isotopenverhältnismessung:

96.0% D₂, 4.0% D₁ (Lit.¹⁸) 84-86% D₂)

IR: τ_{CHD}: 835 m, 870 vw; γ_{CHD}: 895 m, 910 vs; δ_{CHD}: 1270 s,
1280 s; ν_{C=C}: 1635 s, 1645 Schulter, 1653 m, 1662 m cm⁻¹

Raman: τ_{CHD}: 835 s; γ_{CHD}: 910 vw; δ_{CHD}: 1257 vs, 1276 s;
ν_{C=C}: 1677 s cm⁻¹

Sterische Reinheit: siehe Kapitel 4.

3.4. [trans-3,6-D₂]-1,4-Cyclohexadien

3.4.1. (2R,5S)-Tricyclo[4.2.2.0^{2,5}]deca-3,7,9-trien-7,8-dicarbonsäuredimethylester

31.5 g (300 mmol) frisch destilliertes Cyclooctatetraen und 39.1 g (280 mmol) Bisdimethoxycarbonylethin wurden 8 Stunden bei 150-153°C Badtemperatur unter Rückfluß erhitzt¹²⁹).

Das Produkt wurde über eine Mikrobrücke destilliert (max. Badtemperatur 140°C). Unter diesen Bedingungen entstanden bereits größere Mengen Dimethylphthalat als Zersetzungsprodukt (ca. 40 Molprozent). Auf eine Abtrennung wurde verzichtet. Die Ausbeute ergab sich ¹H-NMR-spektroskopisch.

Ausbeute: 27.0 g (43%) als Gemisch (Lit.¹²⁹) 50%)

17.2 g (25.4%) Produkt (¹H-NMR)

Sdp.: 70-90°C/0.05 Torr (Lit.¹²⁸) 140-150°C/1 Torr)

¹H-NMR: δ = 2.72 (s; 2 H, 7- und 10-H), 3.78 (s; 6 H, Methyl-H des Tricyclus), 3.85 (m; 2 H, 1- und 4-H), 3.91 (s; 6 H, Methyl-H des Dimethylphthalats), 6.07 (s; 2 H, 8- und 9-H), 6.13 (m; 2 H, 5- und 6-H), 7.5-7.75 (m; 4 H, Aromaten-H des Dimethylphthalats)

3.4.2. (2R,3S,4R,5S)-[3,4-D₂]-Tricyclo[4.2.2.0^{2,5}]deca-7,9-dien-7,8-dicarbonsäuredimethylester

26.7 g (70 mmol) des unter 3.4.1. erhaltenen Gemisches wurden nach der Methode von COPE et al.¹³⁰⁾ mit 0.6 g Palladium-Aktivkohle (MERCK, 10% Pd) in 60 ml absol. Methanol bei Raumtemperatur unter Normaldruck deuteriert, bis 1500 cm³ Deuterium (0.97 Moläquivalente) aufgenommen waren.

Ausbeute an Rohprodukt: 26.1 g (97%)

¹H-NMR: δ = 1.10 (m; 2 H, 8- und 9-H), 2.31 (m; 2 H, 7- und 10-H), 3.67 (s; 6 H, Methyl-H), 3.92 (m; 2 H, 1- und 4-H), 6.43 (m; 2 H, 5- und 6-H)

Außerdem erschienen die Phthalsäureester- und Eduktpeaks. Das Produkt enthielt noch ca. 15% Edukt. Die korrigierte Ausbeute beträgt 85%.

3.4.3. cis-[3,4-D₂]-1-Cyclobuten

Durch Pyrolyse des in 3.4.2. synthetisierten Tricyclus nach der von COPE et al.¹³⁰⁾ beschriebenen Methode bei 200-210°C und 100 Torr in einem schwachen Stickstoffstrom. Die Reaktion war nach drei Stunden beendet.

Ausbeute: ca. 4 ml (ca. 90%) (Lit.¹³⁰⁾ 95%)

GC-Analyse: 70% Cyclobuten, 30% 1,3-Butadien

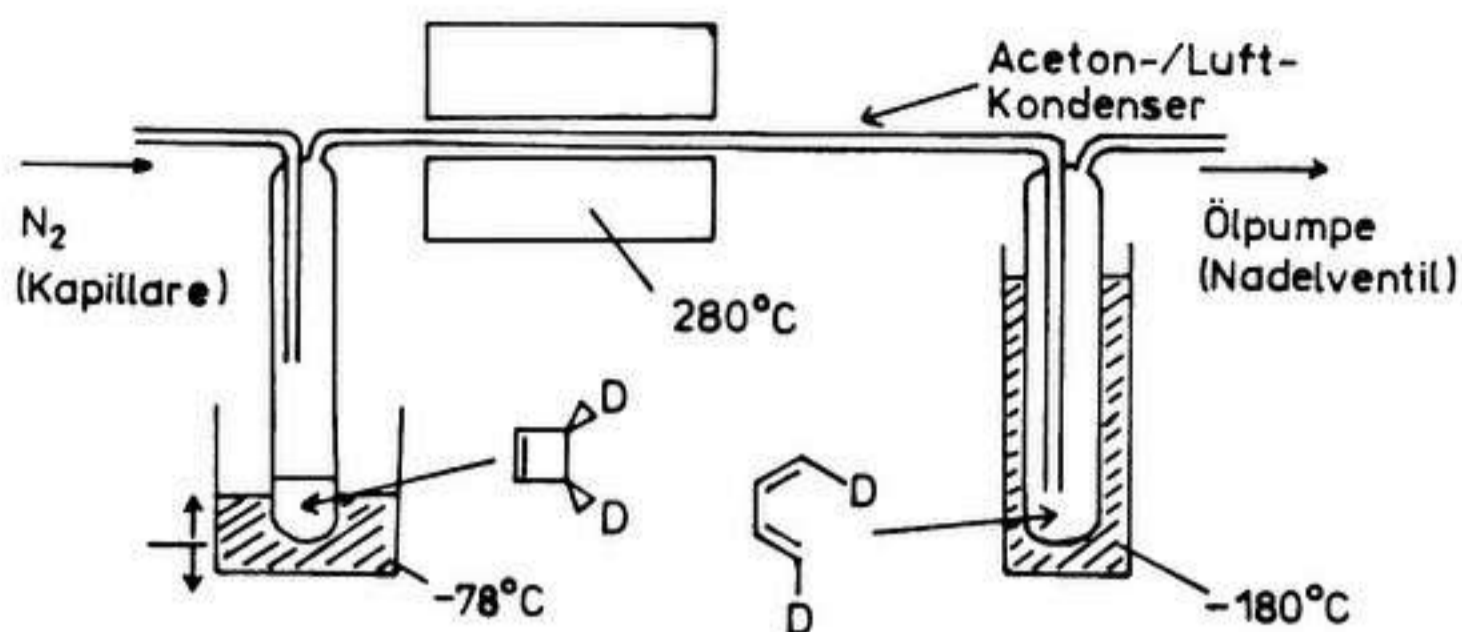
3.4.4. [(E,Z)-1,4-D₂]-1,3-Butadien

Durch Pyrolyse des in 3.4.3. erhaltenen Cyclobutens bei 285 ± 10°C und 100 Torr in einem schwachen Stickstoffstrom in der nachfolgend skizzierten Apparatur. Nach drei Stunden war sämtliches Cyclobuten überdestilliert.

Ausbeute: ca. 4 ml (ca. 100%)

GC-Analyse: >99.5% 1,3-Butadien

¹H-NMR: δ = 4.97 (d; $J_{E1,2}$ = 8.8 Hz, 1 H, E1- und E4-H),
5.08 (d; $J_{Z1,2}$ = 16.3 Hz, 1 H, Z1- und Z4-H),
6.23-6.28 (m; 2 H, 2- und 3-H)



3.4.5. [trans-3,6-D₂]-1,4-Cyclohexadien

Die Synthese erfolgte analog zu Kap. 2.

Ausbeute: 0.41 g (61%)

GC-Analyse: >99.5%

¹H-NMR: δ = 2.65 (m; 2.08 H, 3- und 6-H), 5.69 (d;
 $J_{2,3} = 1.2$ Hz, 4 H, 1-, 2-, 4- und 5-H)

¹³C-NMR: δ = 25.40 (t; C-3 und -6 CHD, $J(^{13}\text{C}-^2\text{H}) =$
 19.5 Hz), 25.77 (t; C-3 und -6 CHH), 124.4
 (d; C-1, -2, -4 und -5)

Isotopenverhältnismessung:

91.6% D₂, 8.4% D₁ (Lit.³¹) 96% D₂, Lit.^{18,52d} 84-86% D₂)

IR: τ_{CHD} : 840 vvw, 870 s; ν_{CHD} : 910 s; δ_{CHD} : 1275 vs; $\nu_{\text{C=C}}$:
 1635 s, 1645 s; cm^{-1}

Raman: τ_{CHD} : 822 s, 837 Schulter, 877 vw; δ_{CHD} : 1205 vs,
 1276 m; $\nu_{\text{C=C}}$: 1673 vs; cm^{-1}

Sterische Reinheit: siehe Kapitel 4.

3.5. [1,2-D₂]-1,4-Cyclohexadien

3.5.1. [1,1,2,3,4,4-D₆]-1,3-Butadien

Die Reduktion von Hexachlor-1,3-butadien erfolgte analog einer Methode von CRAIG und FOWLER²⁷).

52.0 g (200 mmol) Perchlorbutadien wurden über einen Zeitraum von zwei Stunden in einem schwachen Stickstoffstrom zu einer siedenden Suspension von Zink-Kupfer (in situ aus 98.0 g (1.50 mol) Zink, 4.8 g (50 mmol) CuCl und 0.8 g (10 mmol)

NaI hergestellt) in 120 ml absol. Dioxan und 30.0 g (1.5 mol) Deuteriumoxid zugetropft. Das durch eine Kühlfalle (0°C) und ein CaCl₂-Rohr geleitete Butadien wurde bei -78°C in eine Glasampulle (Länge: 200 mm, Innendurchmesser: 17 mm, Wandstärke: 2 mm) kondensiert.

Ausbeute: ca. 10 ml (ca. 60%) (Lit.²⁸) 44%, Lit.²⁷) 59%)

3.5.2. [2,2,3,4,5,5-D₆]-2,5-Dihydrothiophen-1,1-dioxid

Zum Hexadeuterobutadien wurden 12 ml SO₂ in die Ampulle kondensiert und zusammen mit 0.10 g Hydrochinon unter Vakuum eingeschmolzen. Die Ampulle wurde 12 Stunden auf 100°C im Autoklaven (25-50 bar Gegendruck) erhitzt. Das Rohprodukt wurde in Wasser aufgenommen, durch Filtration von Polymeren befreit und aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 13.7 g (92%) (Lit.²⁸) 84%)

Schmp.: 63°C (Lit.²⁸) 63.8°C)

3.5.3. [3,4-D₂]-2,5-Dihydrothiophen-1,1-dioxid

Das perdeuterierte Sulfolen wurde analog Kap. 3.1.1. mit Wasser und K₂CO₃ behandelt. Der Wasserstoffeinbau wurde ¹H-NMR-spektroskopisch mit Anisol als innerem Standard verfolgt. Es wurde zwölfmal ausgetauscht.

Ausbeute: 11.1 g (84%) (Lit.²⁸) 87%)

Isotopenverhältnismessung (Kap. 3.1.1.): 98.4% D₂, 1.6% D₁ (Lit.²⁸) 86.0% D₂, 9.5% D₁, 4.2% D₀, bestimmt in [2,3-D₂]-Anthracen als Folgeprodukt der Synthese)

3.5.4. [1,2-D₂]-1,4-Cyclohexadien

Die Synthese erfolgte analog zu Kap. 2.

Ausbeute: 1.2 g (59%)

GC-Analyse: >99.5%

¹H-NMR: δ = 2.65 (d; J_{3,4} = 1.1 Hz, 4 H, 3- und 6-H),
5.69 (d; 2.03 H, 4- und 5-H)

¹³C-NMR: δ = 25.59 (t; C-3, -6), 123.91 (t; C-1, -2,
J(¹³C-²H) = 24.0 Hz); 124.36 (d; C-4, -5)

Isotopenverhältnismessung: 98.6% D₂, 1.4% D₁

3.6. Weitere Versuche zur Synthese von [trans-3,6-D₂]-1,4-Cyclohexadien

3.6.1. trans-3,6-Bistrimethylsilyl-1,4-cyclohexadien

Die Synthese und Isomerentrennung erfolgte nach einer Vorschrift von KEIL und EFFENBERGER³²⁾.

9.5 g (120 mmol) Benzol wurden unter Stickstoff langsam zur Lösung von 49.7 g (460 mmol) Trimethylchlorsilan und 2.5 g (360 mmol) Lithium in 100 ml absol. Tetrahydrofuran getropft. Nach beendeter Zugabe wurde 36 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, in einer Stickstoffatmosphäre filtriert, restliches LiCl mit n-Pentan gefällt, filtriert, am Rotationsverdampfer zur Trockene eingeengt und im Vakuum restliches Lösungsmittel entfernt.

Ausbeute: 23.9 g (89%) (Lit.³²⁾ 94%)

GC-Analyse (Stahlsäule 4 m, OV 22 10%, 130°C/4 min; 10°C/min; 190°C/8 min): Verhältnis trans-/cis-Isomer = 3.2, daneben 2.5% 1,4-Bistrimethylsilylbenzol.

Das Isomerengemisch wurde in 90 ml absol. Ethanol aufgenommen, die Lösung auf -5°C gekühlt und das trans-Produkt nach 24 Stunden in einer auf 0°C gekühlten Vakuumfritte abgesaugt, mit wenig kaltem Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 8.0 g (11%)

GC-Analyse: >99.5% trans-3,6-Bistrimethylsilyl-1,4-CHD

Die zweite Kristallfraktion (1.7 g) enthielt zu 1% das cis-Isomere.

3.6.2. [cis,trans-3,6-D₂]-1,4-Cyclohexadien

3.6.2.1. Durch basische Hydrolyse in Anlehnung an eine Synthese von DUNOGUES et al.³³⁾:

Eine Lösung von 4.0 g (20 mmol) trans-3,6-Bistrimethylsilyl-1,4-cyclohexadien in 10 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPTA) wurde innerhalb von 30 Minuten bei 10 Torr zu einer eisgekühlten Lösung von 1.54 g (30 mmol) KOD in 10 ml Deuteriumoxid getropft. Es wurde noch drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die bei -78°C kondensierten flüchtigen Produkte wurden mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet

und in eine zweite Kühlfalle destilliert.

Ausbeute: 1.5 g (30%) (Lit.³³) 90%)

GC-Analyse: 56% 1,4-Cyclohexadien

44% Hexamethyldisiloxan

Das Cyclohexadien wurde zur weiteren Verwendung über die präparative Gaschromatographie gereinigt.

Isotopenverhältnismessung: 91.2% D₂, 7.5% D₁, 1.3% D₀

Sterische Reinheit: siehe Kapitel 4.

3.6.2.2. Durch Umsetzung mit Trifluor[OD]essigsäure:

6.0 g (27 mmol) trans-3,6-Bistrimethylsilyl-1,4-cyclohexadien in 30 ml n-Pentan wurden innerhalb von 30 Minuten unter einer Stickstoffatmosphäre bei 0°C zu einer Lösung von 15 g (130 mmol) Trifluor[OD]essigsäure in 30 ml n-Pentan getropft. Die Reaktionsmischung wurde unter Erwärmung auf Raumtemperatur noch elf Stunden gerührt, mit 30 ml Deuteriumoxid gequenchet und restliche Trifluoressigsäure mit Wasser extrahiert. Die Reaktion wurde gaschromatographisch verfolgt, da mit fortschreitender Reaktionsdauer höherkondensierte Folgeprodukte aus den primär entstandenen isomeren Cyclohexadienen vermehrt gebildet wurden. Das Edukt wurde dabei quantitativ umgesetzt.

GC-Analyse (Stahlsäule 4 m, OV 22 10%, 70°C/4 min; 10°C/min; 190°C/16 min): 32% C₆-Kohlenwasserstoffe, 29% Hexamethyldisiloxan, 19% Edukt, 20% höherkondensierte Nebenprodukte.

Die getrocknete Pentanphase wurde über eine Mikrobrücke unter Normaldruck destilliert.

Sdp.: 92°C

Ausbeute: 3.4 ml

GC-Analyse (Glassäule 2.5 m, FRAKTONITRIL III, siehe Kap. 1.8.1.2.): 59% Hexamethyldisiloxan, 15% 1,3-Cyclohexadien, 21% 1,4-Cyclohexadien, 1% Benzol, 4% höherkondensierte Nebenprodukte.

Das 1,4-Cyclohexadien wurde zur weiteren Charakterisierung über präparative GC isoliert.

GC-Analyse (Glassäule, siehe oben): 0.1% Hexamethyldisiloxan, 0.1% 1,3-Cyclohexadien, 96.9% 1,4-Cyclohexadien, 0.9% Benzol, 2.0% höherkondensierte Verbindungen.

¹H-NMR: δ = 2.65 (m; 1.94 H, 3- und 6-H der CHD-Gruppe),
2.68 (t; J_{2,3} = 1.0 Hz, 0.20 H, 3- und 6-H der

CH₂-Gruppe), 5.69 (d; 4 H, 1-, 2-, 4- und 5-H)
¹³C-NMR: δ = 25.39 (t; C-3 und -6 der CHD-Gruppe, J(¹³C-²H)
= 19.4 Hz), 25.77 (t; C-3 und -6 der CH₂-
Gruppe), 124.40 (d; C-1, -2, -4 und -5)

Isotopengehalt: > 95% D₂ (durch ¹H-NMR bestimmt)

Sterische Reinheit: siehe Kapitel 4.

3.6.3. [cis,trans-1,2,3,4,5,6-D₆]-1,4-Cyclohexadien

Die Synthese erfolgte wie in Kapitel 3.6.1. und 3.6.2.1.
beschrieben ausgehend von [D₆]Benzol.

Isotopenverhältnismessung: 96.4% D₆, 3.6% D₅

Sterische Reinheit: siehe Hauptteil, Kapitel 4.3. (¹³C-¹H-
NMR-Satellitenspektren)

3.7. [1-D₁]Benzol

Durch Umsetzung der Grignardverbindung aus Brombenzol und
Magnesium mit Deuteriumoxid. Die Reinigung erfolgte durch
Destillation mit anschließender präparativer Gaschromatogra-
phie.

Ausbeute: 84%

Isotopenverhältnismessung: 95.1% D₁, 4.9% D₀ (Lit.³⁹) 91.5%
D₁, Lit.⁴⁰) 90-95% D₁, Lit.⁴¹) >99% D₁, Lit.⁴²) ≥98% D₁)

3.8. [1,4-D₂]Benzol

Durch quantitative Dehydrierung von [3,3,6,6-D₄]-1,4-Cyclo-
hexadien mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyanobenzochinon (DDQ). Die
Isotopomerenreinheit ergab sich aus der des Cyclohexadiens
(siehe Kap. 3.1.2.). (Lit.⁴³) 88% D₂, 8% D₁, 4% D₀)

3.9. [1,2-D₂]Benzol

Analog zu Kapitel 3.8. aus [1,2-D₂]-1,4-Cyclohexadien.

4. Pyrolyse indizierter 1,4-Cyclohexadiene

Die Pyrolyse erfolgte in Duranglasampullen (Länge: 150 mm, Innendurchmesser: 11 mm, Wandstärke: 4 mm, Volumen: ca. 14 ml). 20 mg (0.2 mmol) des Cyclohexadiens wurden bei 0.01 Torr eingeschmolzen und eine Stunde lang bei $340 \pm 10^\circ\text{C}$ pyrolysiert. Die flüchtigen Produkte wurden gaschromatographisch analysiert und hatten folgende typische Zusammensetzung (Produktanalyse der Pyrolyse des [trans-3,6-D₂]-1,4-Cyclohexadiens):

1.2% Cyclohexan, 6.2% Cyclohexen, 5.2% 1,4-Cyclohexadien, 87.4% Benzol. Das Benzol wurde zur Isotopenverhältnismessung über die präparative Gaschromatographie isoliert bzw. das Gemisch mittels der GC/MS-Kopplung vermessen:

1,4-Cyclohexadien	Benzol			
	%D ₀	%D ₁	%D ₂	
[3-D ₁]	32.5±0.9	67.5±0.9	-	a)
[cis-3,6-D ₂]	16.8±0.2	10.7±0.2	71.5±0.3	a)
	18.5±0.5	9.8±0.8	71.9±0.9	
[trans-3,6-D ₂]	5.7±0.1	83.7±0.5	10.6±0.6	
[trans-3,6-D ₂] ^{b)}	4.1±0.5	85.0±0.5	10.9±0.5	
[cis,trans-3,6-D ₂] (Kap. 3.6.2.1.)	12.1±0.8	49.7±0.8	38.5±0.9	
[cis,trans-3,6-D ₂] (Kap. 3.6.2.2.)	15.9±0.5	45.5±0.4	38.6±0.8	a)

a): über GC/MS-Kopplung bestimmt

b): Nachsubstanz

5. Dehydrierung von 1,4-Cyclohexadien durch Chinone

5.1. Allgemeine Versuchsbedingungen und Produktanalyse

Die Umsetzungen erfolgten in Dioxan als Lösungsmittel, welches über LiAlH_4 absolutiert und abdestilliert wurde.

Die Lösungsmittel Acetonitril und N-Methylformamid zur Untersuchung der Stereochemie (MERCK, >99%) wurden ohne weitere Reinigung über Molekularsieb 4 A getrocknet und eingesetzt. Die käuflichen Chinone (DDQ: MERCK 98%, OCA: FLUKA purum) wurden aus Toluol umkristallisiert und im Vakuum von Lösungsmittelresten befreit.

Alle Untersuchungen wurden bei $25.0 \pm 0.2^\circ\text{C}$ durchgeführt. Zur Prüfung auf Nebenprodukte wurden in Gewindefläschchen der Firma MÜLLER&KREMPEL (40x12.75 mm) 1 ml Cyclohexadien-Stammlösung (0.200 M an 1,4-Cyclohexadien, 0.055 M an n-Hexan) mit 1 ml Chinon-Stammlösung (0.050 M an DDQ bzw. OCA) gemischt und 24 Stunden im Thermostaten NB 22 der Firma HAAKE auf 25°C temperiert.

Die Reaktionen verliefen einheitlich ohne Bildung von Nebenprodukten. Die GC-Analyse der Reaktionslösungen lieferte innerhalb der Fehlergrenzen gleiche Flächenverhältnisse wie die Blindlösungen mit n-Hexan als innerer Standard. Außerdem konnten höher kondensierte Verbindungen gaschromatographisch (Stahlsäule 2 m, SE 30 4%, 280°C) nicht nachgewiesen werden.

5.2. Bestimmung der kinetischen Gesamtisotopeneffekte

5.2.1. Durch kinetische Messungen

Die kinetischen Gesamtisotopeneffekte wurden UV-spektroskopisch bestimmt:

Zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten wurden die Reaktionslösungen in den Küvetten wie folgt angesetzt:

In die Küvetten wurden 2 ml Dioxan pipettiert und diese anschließend mit einem GC-Septum verschlossen. Das Cyclohexadien wurde mittels einer gasdichten GC-Spritze injiziert und die eingespritzte Menge (12-25 mg) durch Differenzwägung ermittelt. In die thermostatisierte Küvette wurden $500 \pm 2 \mu\text{l}$

temperierte Chinon-Stammlösung injiziert. Die Extinktion der Chinone wurde in bestimmten Zeitabständen bei $\lambda = 390$ nm (DDQ) bzw. $\lambda = 425$ nm (OCA) abgelesen. In den Zeitintervallen zwischen den Meßwerten befanden sich die Küvetten außerhalb des Strahlengangs, um eine Zersetzung des Chinons und Aufheizung der Lösung durch Lichteinwirkung zu vermeiden. Die Konzentration der Chinon-Stammlösung wurde so gewählt, daß bei einem Umsatz von ca. 80% die abgelesenen Extinktionen im Bereich zwischen 1.3 bis 0.4 lagen. Das Cyclohexadien lag je nach Reaktivität des Systems in 90- bis 200-fachem Überschuß vor. Jedes System wurde viermal vermessen; der statistische Fehler lag bei $\pm 2\%$. Im Gegensatz zum Cyclohexadien und Benzol, die im Wellenlängenbereich von 300 bis 500 nm eine vernachlässigbare Extinktion aufweisen, machte sich bei höheren Umsätzen die Extinktion des Hydrochinons störend bemerkbar. Die gemessenen Extinktionen wurden daher diesbezüglich korrigiert:

$$E_{\text{korr}} = (E - c_{\text{Q}}^0 \cdot \epsilon_{\text{HQ}}) \cdot \epsilon_{\text{Q}} / (\epsilon_{\text{Q}} - \epsilon_{\text{HQ}})$$

c_{Q}^0 = Anfangskonzentration an Chinon

E = abgelesene Extinktion

ϵ_{Q} = molarer Extinktionskoeffizient des Chinons

ϵ_{HQ} = molarer Extinktionskoeffizient des Hydrochinons

Für die Extinktionskoeffizienten wurden folgende Werte bestimmt [$\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]:

	ϵ_{Q}	ϵ_{HQ}
DDQ (390 nm)	1720	80
OCA (425 nm)	1990	20

Die Geraden pseudo-erster-Ordnung, die durch logarithmische Auftragung von E_{korr} über die Zeit t erhalten wurden, wiesen in allen Fällen Korrelationskoeffizienten von > 0.999 auf. Aus den Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster-Ordnung und der jeweiligen Konzentration an Cyclohexadien wurden folgende Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung erhalten:

Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung [$M^{-1} \cdot s^{-1}$] $\cdot 10^2$:

1,4-Cyclohexadien		DDQ	OCA
[D ₀]	k _{HH}	1.32 ± 0.03	0.492 ± 0.009
[3-D ₁]	k _{HD}	0.98 ± 0.02	0.365 ± 0.007
[cis-3,6-D ₂]	k _{cis}	0.67 ± 0.01	0.250 ± 0.005
[trans-3,6-D ₂]	k _{trans}	0.67 ± 0.01	0.240 ± 0.005
[3,3,6,6-D ₄]	k _{DD}	0.106 ± 0.002	0.0337 ± 0.0007
[1,2-D ₂]	k _β	1.38 ± 0.03	0.558 ± 0.009

Die kinetischen Gesamtisotopeneffekte betragen:

Gesamt-IE	DDQ	OCA
k _{HH} /k _{HD}	1.35 ± 0.03	1.35 ± 0.04
k _{HH} /k _{cis}	1.97 ± 0.06	1.97 ± 0.07
k _{HH} /k _{trans}	1.98 ± 0.07	2.00 ± 0.09
k _{HH} /k _{DD}	12.4 ± 0.5	14.6 ± 0.6
k _{HH} /k _β	0.95 ± 0.03	0.88 ± 0.04

5.2.2. Durch intermolekulare Konkurrenz

Als Reaktionsgefäße für Konkurrenzversuche dienten Gewindefläschchen der Firma MÜLLER&KREMPEL (40X12.75 mm). Die Versuche wurden im Thermostaten NB 22 der Firma HAAKE durchgeführt ($\pm 0.2^\circ\text{C}$). Vorgelegt wurden 2 ml Dioxan und 0.5 ml Chinon-Stammlösung ($5.77 \cdot 10^{-2}$ M). Mittels einer Präzisions-spritze (HAMILTON 1750) wurden 0.500 ml vortemperierte Cyclohexadien-Stammlösung (ca. $21.8 \cdot 10^{-2}$ M) injiziert. Das Verhältnis der in Konkurrenz zueinander eingesetzten Cyclohexadiene ergab sich aus den Einwaagen für die Stammlösungen. Die Reaktionslösungen waren $4.4 \cdot 10^{-2}$ M an Cyclohexadien (Summe beider Isotopomerer) und $1.1 \cdot 10^{-2}$ M an Chinon. Nach 48 Stunden wurde aufgearbeitet:

Die Lösungen wurden in eine mit 5 ml 10proz. Na₂SO₃-Lösung gefüllte 10 ml Einwegspritze gesaugt, mit 1 ml n-Pentan extrahiert und die Pentanphase zweimal mit 5 ml Wasser gewaschen. Der Umsatz an Cyclohexadien wurde gaschromatographisch ermittelt. Das Verhältnis der isotopomeren Benzole

zueinander wurde mit der GC/MS-Kopplung bestimmt. Die Isotopeneffekte berechnen sich aus den Meßwerten mit Hilfe der Gleichung von BIGELEISEN^{65a)}, mit der der systematische Fehler durch höhere Umsätze sowie beliebige Verhältnisse der konkurrierenden Edukte berücksichtigt werden.

5.2.2.1. Konkurrenz zwischen 1,4-Cyclohexadien und [3,3,6,6-D₄]-1,4-Cyclohexadien

Die Korrekturgleichung lautet für den einfachen Fall einer ausschließlich intermolekular stattfindenden Konkurrenz^{65a)}:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\log(1 - F_1)}{\log(1 - F_1 \cdot R_p \cdot R_0^{-1})}$$

F_1 = Umsatz an 1,4-Cyclohexadien

$F_1 = (1 + R_0) \cdot X / (1 + R_p)$

$k_1 = k_{HH}$; $k_2 = k_{DD}$ (vgl. Kap. 5.2.1.)

X = Summe der Umsätze an 1,4-Cyclohexadien und [3,3,6,6-D₄]-1,4-Cyclohexadien

R_0 = Verhältnis von [3,3,6,6-D₄]-1,4-Cyclohexadien zu 1,4-Cyclohexadien

R_p = Verhältnis von [1,4-D₂]Benzol zu Benzol

Bestimmt wurde nach dieser Methode der Isotopeneffekt bei der Dehydrierung mit DDQ:

$$R_0 = 1.98 \pm 0.06$$

$$R_p = 0.23 \pm 0.01$$

$$X = 27.1 \pm 0.5 \%$$

$$F_1 = 65.7 \%$$

$$k_{HH}/k_{DD} = 13.5 \pm 1.5$$

5.2.2.2. Konkurrenz zwischen 1,4-Cyclohexadien und [3-D₁]-1,4-Cyclohexadien

In diesem Fall muß eine andere Korrekturgleichung angewandt werden, da neben der intermolekularen Konkurrenz eine intramolekulare Konkurrenz beim [3-D₁]-1,4-Cyclohexadien auftritt (siehe Kap. 5.2.3.)^{65h)}:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\log(1 - F \cdot R_p \cdot R_0^{-1})}{\log(1 - F)}$$

$k_1 = k_{HH}$; $k_2 = k_{HD}$ (vgl. Kap. 5.2.1.)

F = Umsatz an $[3-D_1]$ -1,4-Cyclohexadien

$F = (1 + R_p) \cdot U / (1 + R_0)$

U = Summe der Umsätze an 1,4-Cyclohexadien und $[3-D_1]$ -1,4-Cyclohexadien

R_0 = Verhältnis von $[3-D_1]$ -1,4-Cyclohexadien zu 1,4-Cyclohexadien

$R_p = (X \cdot Y - 1) / (X + 1)$

X = Ergebnis der intramolekularen Konkurrenz aus $[3-D_1]$ -1,4-Cyclohexadien: Verhältnis von $[1-D_1]$ Benzol zu Benzol (vgl. Kap. 5.2.3.)

Y = Ergebnis der intermolekularen Konkurrenz zwischen 1,4-Cyclohexadien und $[3-D_1]$ -1,4-Cyclohexadien: Verhältnis von Benzol zu $[1-D_1]$ Benzol

Durchgeführt wurde der Konkurrenzversuch mit DDQ:

$R_0 = 0.97 \pm 0.05$

U = 29.0 \pm 0.5 %

X = 2.10 \pm 0.06 (siehe Kap. 5.2.3.)

Y = 2.27 \pm 0.1

$R_p = 1.21_5$

F = 32.6 %

$k_{HH}/k_{HD} = 1.33 \pm 0.09$

5.2.3. Intramolekulare Konkurrenz beim $[3-D_1]$ -1,4-Cyclohexadien

Die Durchführung erfolgte analog der für die intermolekulare Konkurrenz beschriebenen Methode (siehe Kap. 5.2.2.) durch quantitative Dehydrierung einer $9.25 \cdot 10^{-2}$ M Lösung an $[3-D_1]$ -1,4-Cyclohexadien mit dem 1.4-fachen Überschuß an Chinon. Die massenspektrometrische Analyse erfolgte sowohl über GC-MS als auch über die Schubstange. Beide Methoden lieferten innerhalb der Fehlergrenzen identische Werte:

	DDQ	OCA
$[1-D_1]$ Benzol/Benzol	2.10 \pm 0.06	2.10 \pm 0.08

5.3. Intramolekulare Konkurrenz beim [cis-3,6-D₂]- und [trans-3,6-D₂]-1,4-Cyclohexadien

Die Durchführung erfolgte analog der in den Kapiteln 5.2.3. und 5.2.2. beschriebenen Methode durch quantitative Dehydrierung mit DDQ und OCA in den Lösungsmitteln Dioxan, Acetonitril und N-Methylformamid. Die massenspektrometrische Analyse erfolgte über die GC/MS-Kopplung.

Lösungsmittel	[cis-3,6-D ₂]- 1,4-Cyclohexadien			[trans-3,6-D ₂]- 1,4-Cyclohexadien		
	% D ₀	% D ₁	% D ₂	% D ₀	% D ₁	% D ₂
<u>1. Dehydrierung mit DDQ</u>						
Dioxan	7.4	17.9	73.3	6.6	71.4	22.0
Acetonitril	7.2	20.1	72.7	5.6	59.7	34.5
N-Methylformamid	8.5	28.9	62.3	5.8	55.8	38.4
<u>2. Dehydrierung mit OCA</u>						
Dioxan	7.9	10.3	81.8	5.4	88.0	6.8
Acetonitril	8.0	8.9	83.2	5.5	88.2	6.3
N-Methylformamid	7.9	12.9	78.9	6.5	83.7	9.2

Die angegebenen Werte haben eine mittlere Standardabweichung von $\pm 1.5\%$ absolut.

5.4. Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des primären Isotopeneffektes

Die Bestimmung erfolgte durch intermolekulare Konkurrenz zwischen 1,4-Cyclohexadien und [3,3,6,6-D₄]-1,4-Cyclohexadien nach der in Kapitel 5.2. beschriebenen Methode im Temperaturbereich zwischen 15 und 60°C. Um Verdampfungsverlusten und störendem Wasserdampf aus dem Heizbad vorzubeugen, erfolgte die Injektion der Cyclohexadienlösung durch ein GC-Septum, das den Flaschenhals am Gewinde abdichtete. Vor und nach der Injektion waren die Flaschen zusätzlich mit den üblichen Schraubdeckeln verschlossen. Die massenspektro-

metrische Analyse erfolgte unter low-voltage-Bedingungen über die Schubstange. Die GC/MS-Kopplung erwies sich für die intermolekulare Konkurrenz als ungeeignet:

Die Trennung des Benzols von überschüssigem Cyclohexadien auf der Kapillare war schlecht reproduzierbar infolge einer Überlastung der Kapillare. Der Benzolpeak wurde von einem oft merklichen Tailing des Cyclohexadienpeaks überlagert. Injizierte man weniger Substanz, verbesserte sich die Trennung auf Kosten der Meßgenauigkeit auf Grund des geringeren Ionenstroms. Für die Temperaturabhängigkeit des Isotopeneffektes mußten jedoch relativ viele Proben mit hoher Präzision vermessen werden, so daß die Schubstangenmethode vorzuziehen war.

Das Verhältnis der beiden Isotopomeren betrug: $R_0 = 2.04 \pm 0.04$. (Formeln zur Berechnung von p: siehe Kap. 5.2.2.1.)

T °C	15	30	45	60
1/T [K ⁻¹ ·10 ⁻³]	3.470	3.299	3.143	3.002
<u>1. Dehydrierung mit DDQ</u>				
X [%]	26.2	25.5	24.2	26.6
R _p	0.230	0.257	0.268	0.307
F ₁	64.8	61.8	58.1	61.0
k _{HH} /k _{DD}	13.8	11.9	11.0	9.8
primärer IE (p)	12.5	10.8	10.0	8.9
ln (p)	2.53	2.38	2.30	2.19
<u>2. Dehydrierung mit OCA</u>				
X [%]	26.4	22.7	27.2	27.6
R _p	0.195	0.219	0.260	0.291
F ₁	67.3	56.7	65.7	65.1
k _{HH} /k _{DD}	16.8	13.4	12.3	10.8
primärer IE (p)	15.6	12.4	11.4	10.0
ln (p)	2.75	2.52	2.43	2.30

Der primäre Isotopeneffekt errechnete sich aus k_{HH}/k_{DD} und dem in Kapitel 5.2.1. bestimmten sekundären α-Isotopeneffekt von 1.10 für DDQ bzw. 1.08 für OCA, der als temperaturunabhängig angenommen wurde. Die Geraden ln (p)/T⁻¹ wiesen Korrelationskoeffizienten von 0.995 (DDQ) und 0.997 (OCA) auf.

6. Katalytische Disproportionierung von 1,4-Cyclohexadien

6.1. Disproportionierung an kolloidalem Nickel

6.1.1. Allgemeine Versuchsbedingungen

6.1.1.1. Darstellung von kolloidalem Nickel

Die Herstellung des katalytisch wirksamen kolloidalen Nickels erfolgte in Analogie zur Vorschrift von M. SAKAI et al.¹⁰⁷⁾:

Als Reaktionsgefäße dienten 25 ml Duranglaskolben, die sich in einem angeschmolzenen Glasmantel befanden und extern mit einem Thermostaten NB 22 der Fa. HAAKE thermostatisiert wurden. Es konnten bis zu vier Kolben hintereinandergeschaltet werden, ohne daß der Temperaturgradient ein Grad bei 60°C überstieg. Die Reaktionslösungen wurden dabei mittels Magnetrührer durchmischt und durch Verschluss der Gefäße mit Septa (Butylgummi, NS 14.5) gasdicht versiegelt.

44 mg (0.2 mmol) wasserfreies Nickel(II)bromid (JANSSEN, 99%) wurden mit 65 mg (1.0 mmol) Zinkstaub (MERCK, Korngröße < 60 µm) in 10 ml Dimethylformamid (FLUKA, > 99.5%, puriss., p.a.) suspendiert. Durch einstündiges Spülen der Suspension und des überstehenden Gasraumes mit einem überkonz. Schwefelsäure und Kaliumhydroxid getrockneten Stickstoffstrom (ca. 10 ml/min) wurde eine Inertgasatmosphäre geschaffen und die Katalysatorlösung über Nacht bei Raumtemperatur und einem leichten Stickstoffüberdruck gerührt. Die Bildung des kolloidalen Nickels war an einer zunehmenden Schwärzung der Lösung zu erkennen. Die Geschwindigkeit der Katalysatorbildung erwies sich dabei als extrem abhängig von der Rührgeschwindigkeit: durch Optimierung konnte die Reduktion des Nickelbromids bereits innerhalb von einer Stunde weitgehend erreicht werden. Wurde gar nicht oder nur geringfügig zu schnell gerührt, blieben die Mischungen über Tage hin unverändert; der Katalysator wurde auch in diesen Fällen nach anschließender Korrektur der Rührgeschwindigkeit zuverlässig gebildet.

6.1.1.2. Disproportionierung von 1,4-Cyclohexadien an kolloidalem Nickel

Die nach Kap. 6.1.1.1. hergestellten Katalysatorlösungen wurden zunächst eine Stunde lang auf $60 \pm 1^\circ\text{C}$ temperiert, bevor 0.4 ml (4.2 mmol) mit Stickstoff gesättigtes 1,4-Cyclohexadien mittels einer gasdichten Präzisionspritze injiziert wurden. Zur Analyse wurden mit einer Stickstoff-gespülten 1 ml Einwegspritze 0.15 ml Reaktionslösung entnommen, mit 0.4 ml 2 N Salzsäure gequenchet und die wäßrige Mischung mit 0.15 ml Toluol extrahiert. Der Toluolextrakt wurde mit je 0.4 ml 2 N Salzsäure und Wasser gewaschen und gaschromatographisch analysiert.

6.1.1.3. Desaktivierung des Katalysators

Der kolloidale Zustand des Nickels ist unter den Reaktionsbedingungen instabil; nach längeren (Reaktions-) Zeiten erhielt man eine klare Lösung über einem schwarzen Bodensatz. Dies trat auch in Abwesenheit von 1,4-Cyclohexadien auf. Das ausgefällte Nickel zeigte eine für die Disproportionierung geringe katalytische Aktivität: der Umsatz betrug nach 48 Stunden 11%.

6.1.2. Produktanalyse

Die Disproportionierung von 1,4-Cyclohexadien wurde wie in Kap. 6.1.1. beschrieben mit o-Xylol als innerer Standard durchgeführt. Das Verhältnis von Edukt zu innerem Standard betrug 1.20. Der Reaktionslösung wurden zu verschiedenen Zeiten Proben entnommen und gaschromatographisch analysiert:

Zeit t [h]	Zusammensetzung %					Flächenver- hältnis C_6/C_8
	C_6H_{12}	C_6H_{10}	1,3- C_6H_8	1,4- C_6H_8	C_6H_6	
1	-	35.5	-	24.3	40.1	0.77
2	1.0	42.0	-	13.7	44.3	0.76
4.5	1.2	43.6	-	9.1	47.3	0.75
72	1.4	40.3	-	5.3	54.4	0.63

$$C_6/C_8 = C_6\text{-Kohlenwasserstoffe}/o\text{-Xylol}$$

Höher kondensierte Verbindungen konnten gaschromatographisch (Glassäule 2.5 m, SE 30 4%, 150°C/2 min, 10°C/min, 300°C/60 min) nicht nachgewiesen werden.

6.1.3. Bildung von polymeren Nebenprodukten bei längeren Reaktionszeiten

Das Ausfällen des Katalysators, die Verarmung an C₆-Kohlenwasserstoffen bei langen Reaktionszeiten und das gleichzeitig wachsende Mißverhältnis zwischen Benzol und Cyclohexen kann auf die Bildung von Cyclohexen-Polymeren zurückzuführen sein.

Daher wurden eine Reaktionslösung (0.02 M NiBr₂, 0.1 M Zn, 0.4 M 1,4-Cyclohexadien) und eine Blindprobe (0 M NiBr₂, 0.1 M Zn, 0.4 M 1,4-Cyclohexadien) hergestellt und 120 Stunden bei 60°C erhitzt. Die GC-Analyse beider Lösungen zeigte danach folgende Zusammensetzungen (%):

	C ₆ H ₁₂	C ₆ H ₁₀	1,3-C ₆ H ₈	1,4-C ₆ H ₈	C ₆ H ₆
Reaktionslg.:	0.7	42.0	-	0.3	57.1
Blindprobe:	-	1.0	-	97.9	1.1

Anschließend wurden beide Lösungen für die Ausschluß-Chromatographie (gelpermeabilitäts-chromatographische Untersuchung (GPC)) aufgearbeitet:

Beide Ansätze wurden mit 15 ml konz. Salzsäure versetzt, mit 70 ml Toluol extrahiert, die organischen Phasen mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und zur Trockene eingengt. Die GPC-Trennung der Rückstände (ca. 3 mg) erfolgte an einer HPLC-Anlage M 45 der Fa. WATERS über eine Säulenkombination A 801 und A 802 der Fa. SHODEX in Tetrahydrofuran bei einem Flow von 0.5 ml/min. Die Ausschlußgrenze lag bei einem Molekulargewicht von 5000 g/mol. Detektiert wurde mit den Geräten WATERS Lambda Max Model 481 ($\lambda_{\max} = 250 \text{ nm}$) und einem KNAUER Differential-Refractometer. Die quantitative Auswertung erfolgte mit einem Integrator C-R3A der Fa. SHIMADSU.

Die Rückstände beider Lösungen zeigten bezüglich Retentionszeiten und relativer Flächenverhältnisse zueinander identische Chromatogramme. Insbesondere konnte in der Probe der

Reaktionslösung kein zusätzlicher Peak registriert werden. Das Ausfällen des Katalysators erfolgt also mit aus dem Septum extrahierten Polymeren. Zur Diskussion der Kohlenwasserstoffbilanzen siehe Kap. 8.1.2. des Hauptteils.

6.1.4. Einfluß der Nickelbromidkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Es wurden Reaktionslösungen mit gleicher Konzentration an 1,4-Cyclohexadien (0.4 M) und zunehmender Menge an Katalysatorkomponenten wie in Kap. 6.1.1. beschrieben angesetzt. Das molare Verhältnis von Zink zu Nickelbromid betrug in allen Fällen 5.0 ± 0.1 . Nach zwei Stunden wurde der Umsatz gaschromatographisch bestimmt. Für jeden Meßpunkt wurde eine Dreifachbestimmung durchgeführt. Angegeben sind die Werte des jeweils aktivsten Ansatzes. Die Abweichungen der beiden anderen Ansätze waren in allen Fällen $\leq 15\%$ (relativ).

[NiBr ₂] M	Zusammensetzung %				Umsatz %
	C ₆ H ₁₂	C ₆ H ₁₀	1,4-C ₆ H ₈	C ₆ H ₆	
$2.8 \cdot 10^{-3}$	-	6.2	87.3	6.5	12.7
$5.3 \cdot 10^{-3}$	-	12.6	74.8	12.6	25.2
$8.7 \cdot 10^{-3}$	-	20.3	59.2	20.6	40.8
$1.1 \cdot 10^{-2}$	-	27.7	44.5	27.9	54.5
$1.3 \cdot 10^{-2}$	-	31.5	36.5	31.9	63.5
$2.0 \cdot 10^{-2}$	0.06	33.4	32.1	34.4	67.9
$2.6 \cdot 10^{-2}$	0.1	38.1	23.0	38.8	77.0

6.1.5. Reaktionsordnung bezüglich 1,3- und 1,4-Cyclohexadien

Bestimmt wurden die Reaktionsordnungen in der Zeit bezüglich 1,3- und 1,4-Cyclohexadien. Die isomeren Edukte wurden unter identischen Bedingungen wie in Kap. 6.1.1. beschrieben disproportioniert und die zeitliche Konzentrationsänderung der C₆-Kohlenwasserstoffe gaschromatographisch verfolgt. Die Reaktionslösungen waren 0.2 M an Cyclohexadien, 0.01 M an NiBr₂ und 0.05 M an Zink. Die Disproportionierung des reaktiveren 1,3-Cyclohexadiens erfolgte aus praktischen Gründen bei 25°C. Die erhaltenen Daten wurden für beide Systeme nach

einem Geschwindigkeitsgesetz erster und zweiter Ordnung an Cyclohexadien ausgewertet. Die integrierten Geschwindigkeitsgleichungen lauten:

1. Ordnung: $\ln([\text{CHD}]_0/[\text{CHD}]_t) = k_{\text{exp}} \cdot t$

2. Ordnung: $[\text{CHD}]_t^{-1} = k_{\text{exp}} \cdot t + [\text{CHD}]_0$

Disproportionierung von 1,3-Cyclohexadien

t [min]	Zusammensetzung %				$\ln([\text{CHD}]_t/[\text{CHD}]_0)$	$[\text{CHD}]_t^{-1}$
	C_6H_{12}	C_6H_{10}	1,3- C_6H_8	C_6H_6		
10	-	10.7	78.5	10.9	-0.242	6.15
20	-	17.1	65.7	17.2	-0.420	7.35
30	0.09	22.1	55.1	22.7	-0.596	8.77
40	0.1	26.3	47.4	26.4	-0.747	10.19
50	0.2	28.0	39.8	32.0	-0.921	12.14
70	0.3	34.4	28.0	37.4	-1.273	17.25
120	0.3	43.3	9.5	46.9	-2.354	50.86

Lineare Regression: (r =) -0.999₈

Disproportionierung von 1,4-Cyclohexadien

t [min]	Zusammensetzung %				$\ln([\text{CHD}]_t/[\text{CHD}]_0)$	$[\text{CHD}]_t^{-1}$
	C_6H_{12}	C_6H_{10}	1,4- C_6H_8	C_6H_6		
30	-	22.2	54.3	23.5	-0.611	8.90
60	0.2	29.4	37.6	32.8	-0.978	12.85
90	0.22	34.5	28.0	37.3	-1.273	17.25
120	0.23	36.4	22.5	40.9	-1.492	21.47
150	0.24	38.8	18.6	42.4	-1.682	25.97
180	0.25	39.9	15.8	43.9	-1.845	30.58
270	0.26	42.0	11.4	46.3	-2.172	42.38

Lineare Regression: (r =) 0.999₇

Die Geschwindigkeitskonstanten berechnen sich zu:

1,3-Cyclohexadien (1. Ordnung):

$k = (2.8 \pm 0.5) \cdot 10^{-2} [\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}] (25^\circ\text{C})$

1,4-Cyclohexadien (2. Ordnung):

$k = (2.4 \pm 0.5) \cdot 10^{-1} [\text{M}^{-2}\text{s}^{-1}] (60^\circ\text{C})$

6.1.6. Intramolekulare Konkurrenz beim [cis-3,6-D₂]-, [trans-3,6-D₂]- und [3-D₁]-1,4-Cyclohexadien

Die Disproportionierung der indizierten 1,4-Cyclohexadiene erfolgte analog Kap. 6.1.1. bei 60°C. Die Reaktionslösungen waren 0.2 M an CHD, 0.01 M an NiBr₂ und 0.05 M an Zink. Es wurden jeweils Proben von 1.0 ml entnommen, wovon 0.15 ml wie in Kap. 6.1.1. beschrieben gaschromatographisch analysiert wurden. Der Rest wurde mit 2 ml 2 N Salzsäure gequenchet, die wäßrige Mischung mit 0.5 ml n-Pentan extrahiert und die organische Phase nach dem Waschen mit 2 ml 2 N Salzsäure und Trocknen über Natriumsulfat der massenspektrometrischen Analyse über die GC/MS-Kopplung unterzogen. Neben der Molekülpeakgruppe des Benzols (siehe Kap. 1.9.1.) wurden die Isotopenmuster des Cyclohexens aufgezeichnet. Als Vergleichsspektrum wurde die Molekülpeakgruppe des nichtindizierten Cyclohexens vermessen:

<u>Cyclohexen-D₀</u>	Isotopenmuster der Cyclohexen-Molekülpeakgruppe (m/e; %)							
	77	78	79	80	81	82	83	84
	13	4	17	2	28	100	7	-

Da keine Vergleichsspektren der übrigen Isotopomere vorlagen sind nur halbquantitative Aussagen möglich. Es sind daher nur die auf den Basispeak normierten Intensitäten angegeben.

Isotopomerenverteilung Im Benzol (%)			Isotopenmuster der Cyclohexen-Molekülpeakgruppe (m/e, %)							
D ₀	D ₁	D ₂	80	81	82	83	84	85	86	87

[cis-3,6-D₂]-1,4-Cyclohexadien

1. Probe (Reaktionszeit: 90 min, Umsatz: 43%)

28.8	9.1	62.1	10	14	13	38	100	56	15	2
------	-----	------	----	----	----	----	-----	----	----	---

2. Probe (Reaktionszeit: 8 h, Umsatz: 77%)

28.6	9.2	62.3	10	13	13	39	100	67	20	2
------	-----	------	----	----	----	----	-----	----	----	---

[trans-3,6-D₂]-1,4-Cyclohexadien

1. Probe (Reaktionszeit: 3.5 h, Umsatz: 64%)

3.3	84.1	12.6	11	16	14	36	100	81	24	3
-----	------	------	----	----	----	----	-----	----	----	---

2. Probe (Reaktionszeit: 8.5 h, Umsatz: 76%)

3.4	84.0	12.6	11	15	13	34	100	83	26	4
-----	------	------	----	----	----	----	-----	----	----	---

[3-D₁]-1,4-Cyclohexadien

(Reaktionszeit: 8.5 h, Umsatz: 79%)

			78	79	80	81	82	83	84	85
40.2	59.8	-	9	8	15	9	31	100	40	8

Die Fehlergrenzen für die Isotopomerenverteilung im Benzol sind $\leq 1.5\%$ absolut (vergl. Kap. 1.9.1.). Vom Cyclohexen konnten pro GC-Peak auf Grund dessen Schärfe nur 2-3 Spektren aufgenommen werden. Die Fehlergrenzen der Intensitäten sind daher größer als beim Benzol. Sie liegen bei intensitätsschwachen Peaks (bis ca. 20% des Basispeaks) zwischen 1-5% absolut und wachsen bei den intensiveren Peaks ($> 20\%$) bis zu 10% absolut.

6.1.7. Tracerstudie mit [1,2-D₂]- und [3,3,6,6-D₄]-1,4-Cyclohexadien

Durchführung, Probennahme und -aufbereitung sowie die Analytik erfolgten wie in Kapitel 6.1.6. beschrieben. Es wurden die Molekülpeakgruppen beider Disproportionierungsprodukte vermessen und als die auf den Basispeak normierten Intensitäten angegeben.

a) Isotopenmuster im Benzol (m/e; %)

Zum Vergleich sind die am selben Meßtermin aufgenommenen Spektren der durch quantitative Dehydrierung mit Chinonen dargestellten Benzole (siehe Kap. 3.9. bzw. 3.10.) aufgeführt.

77	78	79	80	81	82
----	----	----	----	----	----

[1,2-D₂]-1,4-Cyclohexadien

(Reaktionszeit: 8 h, Umsatz: 79%)

2.3 \pm 0.1	8.2 \pm 0.5	17.6 \pm 0.7	100	6.9 \pm 0.4	-
---------------	---------------	----------------	-----	---------------	---

Vergleichsprobe (siehe Kap. 3.10.)

2.2 \pm 0.2	7.7 \pm 0.5	16.9 \pm 0.6	100	6.8 \pm 0.4	-
---------------	---------------	----------------	-----	---------------	---

[3,3,6,6-D₄]-1,4-Cyclohexadien

1. Probe (Reaktionszeit: 5 h, Umsatz: 29%)

2.0±0.2	6.9±0.6	16.0±0.5	100	11.0±0.6	1.9±0.2
---------	---------	----------	-----	----------	---------

2. Probe (Reaktionszeit: 24 h, Umsatz: 32%)

2.0±0.2	7.1±0.5	15.9±0.6	100	10.8±0.6	1.7±0.2
---------	---------	----------	-----	----------	---------

Vergleichsprobe (siehe Kap. 3.9.)

2.0±0.2	7.3±0.5	15.5±0.7	100	6.7±0.2	-
---------	---------	----------	-----	---------	---

b) Isotopenmuster im Cyclohexen (m/e, %)

Zum Vergleich wurde das nichtindizierte Cyclohexen mitvermessen.

[1,2-D₂]-1,4-Cyclohexadien

m/e	79	80	81	82	83	84	85
%	8	8	11	6	26	100	7

Vergleichsprobe (Cyclohexen-D₀)

m/e	77	78	79	80	81	82	83
%	13	4	17	3	27	100	7

[3,3,6,6-D₄]-1,4-Cyclohexadien

m/e	80	81	82	83	84	85	86	87
-----	----	----	----	----	----	----	----	----

1. Probe (s.o.)

%	10	13	13	24	67	100	98	9
---	----	----	----	----	----	-----	----	---

2. Probe (s.o.)

%	11	15	15	33	78	100	86	7
---	----	----	----	----	----	-----	----	---

6.1.8. Kinetische Gesamt-Isotopeneffekte durch intermolekulare Konkurrenz

Die intermolekularen Konkurrenzversuche wurden wie in Kap. 6.1.6. beschrieben unter identischen Bedingungen durchgeführt. Vermessen wurden ausschließlich die Molekülpeakgruppen des Benzols. Zur Herleitung der Formeln und Bedeutung der Symbole und Abkürzungen siehe Kap. 5.2.2.

6.1.8.1. Konkurrenz zwischen 1,4-Cyclohexadien und [3,3,6,6-D₄]-1,4-Cyclohexadien

$$R_0 = [3,3,6,6-D_4]-1,4-CHD/1,4-CHD = 1.66 \pm 0.06$$

$$X = ([CHD]_0 - [CHD]_t)/[CHD]_0 \cdot 100 = 24.7 \pm 0.5$$

Reaktionszeit: 65 min

Zusammensetzung (%): $\frac{C_6H_{12} \quad C_6H_{10} \quad C_6H_8 \quad C_6H_6}{0.25 \quad 12.2 \quad 75.3 \quad 12.3}$

$$R_p = [1,4-D_2]Benzol/Benzol = 0.75 \pm 0.03$$

$$F_1 = \text{Umsatz an 1,4-Cyclohexadien} = 37.6 \%$$

$$k_{HH}/k_{DD} = 2.53 \pm 0.1$$

6.1.8.2. Konkurrenz zwischen 1,4-Cyclohexadien und [3-D₁]-1,4-Cyclohexadien

$$R_0 = [3-D_1]-1,4-CHD/1,4-CHD = 1.20 \pm 0.06$$

$$U = ([CHD]_0 - [CHD]_t)/[CHD]_0 \cdot 100 = 37.8 \pm 0.5$$

Reaktionszeit: 65 min

Zusammensetzung (%): $\frac{C_6H_{12} \quad C_6H_{10} \quad C_6H_8 \quad C_6H_6}{- \quad 18.5 \quad 62.2 \quad 19.3}$

$$X = [1-D_1]Benzol/Benzol = 1.49 \pm 0.05 \quad *$$

$$Y = Benzol/[1-D_1]Benzol = 2.17 \pm 0.05 \quad **$$

$$R_p = 0.897$$

$$F = \text{Umsatz an [3-D}_1\text{]-1,4-Cyclohexadien} = 32.6 \%$$

$$k_{HH}/k_{HD} = 0.71 \pm 0.1$$

*: Meßwert der intramolekularen Konkurrenz in lb (siehe Kap. 6.1.6.)

** : Meßwert der intermolekularen Konkurrenz zwischen l und lb (dieses Kapitel)

6.2. Disproportionierung am Ziegler-Katalysator des Systems $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

6.2.1. Allgemeine Versuchsbedingungen

6.2.1.1. Darstellung des Katalysators

Die Darstellung der aktiven Katalysatorspezies erfolgte in situ in den in Kap. 6.1.1.1. beschriebenen Reaktionsgefäßen bei 25°C. Vorgelegt wurden 10 ml einer Maßlösung von 29.5 mg (0.11 mmol) wasserfreiem Nickel(II)acetylacetonat (MERCK, 98 proz.) in 50 ml absolutiertem Toluol bzw. von 59.0 mg (0.22 mmol) in 50 ml frisch über LiAlH_4 destilliertem Dioxan. Nach einstündigem Spülen der Reaktionsgefäße mit getrocknetem Stickstoff wurde mit einer 1-ml-Einwegspritze 1 ml einer Lösung von 260 mg (2.3 mmol) Triethylaluminium (SCHERING, prac.) in 20 ml abs. Toluol bzw. 500 mg (4.4 mmol) in 20 ml abs. Dioxan injiziert. Die Herstellung der Maßlösung erfolgte durch Injektion des Triethylaluminiums mit einer Einwegspritze unter striktem Sauerstoffausschluß in einen mit Stickstoff gespülten, das Lösungsmittel enthaltenden Kolben. Der Gehalt an Triethylaluminium wurde durch Differenzwägung ermittelt. Beide Maßlösungen wurden für jeden Ansatz frisch hergestellt.

Die Katalysatorbildung ($\text{Al}/\text{Ni} = 5$; in Dioxan: $4.2 \cdot 10^{-3}$ M Ni; in Toluol: $2.1 \cdot 10^{-3}$ M Ni) setzte direkt nach der Injektion des Aluminiumalkyls unter Bildung einer tiefschwarzen homogenen Lösung ein, in Toluol schneller als in Dioxan. Eine Stunde nach der Zugabe des Reduktionsmittels war auch in diesem Lösungsmittel keine weitere Veränderung der Lösung zu beobachten.

6.2.1.2. Disproportionierung von 1,4-Cyclohexadien

Die Zugabe von 0.1 ml (1.06 mmol; Toluol) bzw. 0.2 ml (2.12 mmol; Dioxan) 1,4-Cyclohexadien zu den zwei Stunden alten Katalysatorlösungen erfolgte analog Kap. 6.1.1.2. Die Reaktionstemperatur war in allen Fällen 25°C. Das Verhältnis von Cyclohexadien zu Nickel betrug 48 ± 2 , die Lösungen waren 0.1 M (Toluol) bzw. 0.2 M (Dioxan) an Cyclohexadien, wenn

nicht anders angegeben.

6.2.2. Produktanalyse

Die Produktanalyse erfolgte wie in Kap. 6.2.1. beschrieben mit o-Xylol als innerer Standard in Toluol^{FN}). Injiziert wurden 0.5 ml einer Stammlösung von 1,4-Cyclohexadien (2.0 M) und o-Xylol (1.4 M). Der Reaktionslösung wurden zu verschiedenen Zeiten Proben entnommen und diese gaschromatographisch analysiert. Ein für alle Ansätze repräsentatives Ergebnis zeigt nachstehende Tabelle.

Zeit t [min]	Zusammensetzung %					Flächenver- hältnis C ₆ /C ₈
	C ₆ H ₁₂	C ₆ H ₁₀	1,3-C ₆ H ₈	1,4-C ₆ H ₈	C ₆ H ₆	
10	0.3	8.0	-	83.7	8.0	0.99
20	0.6	22.5	-	53.3	23.6	0.96
30	0.8	37.0	-	23.7	38.5	0.96
40	1.2	46.2	-	3.8	48.8	0.99
50	1.6	47.7	-	-	50.7	0.99

3 · 10 ³	2.5	45.7	-	-	51.8	0.95

Außer C₆- und C₈- sowie den bereits bei der Katalysatorbildung entstandenen C₂- und C₄-Kohlenwasserstoffen (ca. 1.5%) konnten gaschromatographisch (vgl. Kap. 6.2.1.) keine weiteren Verbindungen nachgewiesen werden. Die Katalysatorlösung ist unter den Reaktionsbedingungen instabil: nach der Disproportionierung setzte sich ein dunkelbrauner Bodenkörper unter Bildung einer klaren Lösung ab. Der Entmischungszeitpunkt erwies sich als nicht reproduzierbar, er trat jedoch in manchen Fällen bereits gegen Ende der Reaktion ein. Der ausgefällte Bodenkörper zeigte eine geringere, aber im Vergleich zum gefällten kolloidalen Nickel (siehe Kap. 6.1.1.3.) hohe Aktivität. Nach 60 Minuten betrug der Umsatz an 1,4-Cyclohexadien 60 Prozent.

^{FN}: In Dioxan konnte keine gaschromatographische Produktanalyse durchgeführt werden, da Dioxan auf den verfügbaren Säulen dieselbe Retentionszeit wie o-Xylol aufwies und nie vollständig extrahiert werden konnte.

6.2.3. Kinetik der Disproportionierung der isomeren Cyclohexadiene

Die kinetischen Untersuchungen der Disproportionierung beider Cyclohexadiene erfolgten in Toluol und Dioxan bei 25°C unter identischen Bedingungen nach dem in Kap. 6.2.1. beschriebenen Verfahren.

- Disproportionierung von 1,4-Cyclohexadien

Lösungsmittel: Toluol, $[CHD]_0 = 0.09 \text{ M}$

t [min]	C_6H_{12}	C_6H_{10}	1,3- C_6H_8	1,4- C_6H_8	C_6H_6	$\ln([CHD]_t/[CHD]_0)$
10	-	7.5	-	84.5	8.0	-0.169
20	0.3	22.1	-	55.2	22.4	-0.595
30	0.8	36.1	-	25.5	37.6	-1.367
40	1.2	44.9	-	6.6	47.4	-2.718
50	1.7	47.8	-	-	50.5	-

Lösungsmittel: Dioxan, $[CHD]_0 = 0.2 \text{ M}$

t [min]	C_6H_{12}	C_6H_{10}	1,3- C_6H_8	1,4- C_6H_8	C_6H_6	$\ln([CHD]_t/[CHD]_0)$
5	-	5.0	-	90.0	5.0	-0.105
10	0.4	18.2	-	62.5	18.9	-0.470
15	0.7	31.5	-	35.4	32.4	-1.039
20	1.1	41.2	-	14.5	43.2	-1.931
30	1.7	45.6	-	4.8	48.2	-3.037

- Disproportionierung von 1,3-Cyclohexadien

Lösungsmittel: Toluol, $[CHD]_0 = 0.08 \text{ M}$

t [min]	C_6H_{10}	1,3- C_6H_8	1,4- C_6H_8	C_6H_6	Umsatz %	$\ln\left(\frac{[CHD]_t}{[CHD]_0}\right)$	C_6/C_8
10	13.4	73.3	-	13.4	26.7	-0.311	0.88
20	20.6	58.7	-	20.7	41.3	-0.531	0.92
30	25.8	47.7	0.5	26.0	52.3	-0.740	0.91
40	26.4	45.8	0.7	27.8	54.2	-0.781	0.93
50	31.0	36.0	0.9	32.1	64.0	-1.022	0.92
60	34.9	27.8	1.0	36.3	72.2	-1.280	0.93
70	37.6	21.7	1.1	39.7	78.3	-1.528	0.93
Lineare Regression: (r =)						-0.995	

Lösungsmittel: Dioxan, $[\text{CHD}]_0 = 0.2 \text{ M}$

t [min]	C_6H_{10}	1,3- C_6H_8	1,4- C_6H_8	C_6H_6	Umsatz	$\ln([\text{CHD}]_t/[\text{CHD}]_0)$
20	4.0	92.1	-	4.0	7.9	-0.082
40	6.7	86.4	-	6.8	13.6	-0.151
60	9.9	79.8	-	10.2	20.2	-0.236
90	15.1	68.8	-	16.1	31.2	-0.393
120	20.9	56.7	-	22.4	43.3	-0.580
180	32.3	34.4	0.2	33.1	65.6	-1.079
240	41.2	15.7	0.4	42.8	84.3	-1.900

Lineare Regression: (r =) -0.999

- Konkurrenzversuch zwischen 1,3- und 1,4-Cyclohexadien

Lösungsmittel: Dioxan, $[1,3\text{-CHD}]_0 = [1,4\text{-CHD}]_0 = 0.1 \text{ M}$

t [min]	C_6H_{12}	C_6H_{10}	1,3- C_6H_8	1,4- C_6H_8	C_6H_6
30	-	3.6	43.7	49.1	3.6
90	-	12.4	29.5	45.3	12.9
150	-	25.2	9.8	38.3	26.6
194	0.5	37.5	0.2	22.0	39.8
205	1.2	43.6	-	9.0	46.2

Um den Einfluß der Disproportionierungsprodukte auf die Kinetik der Reaktion des 1,4-Cyclohexadiens zu überprüfen, wurden zehn Minuten vor der Disproportionierung jeweils 0.1 ml Cyclohexen bzw. Benzol injiziert.

- Disproportionierung in Gegenwart von Cyclohexen

Lösungsmittel: Dioxan, $[\text{CHD}]_0 = 0.2 \text{ M}$, $[\text{C}_6\text{H}_{10}]_0 = 0.09 \text{ M}$

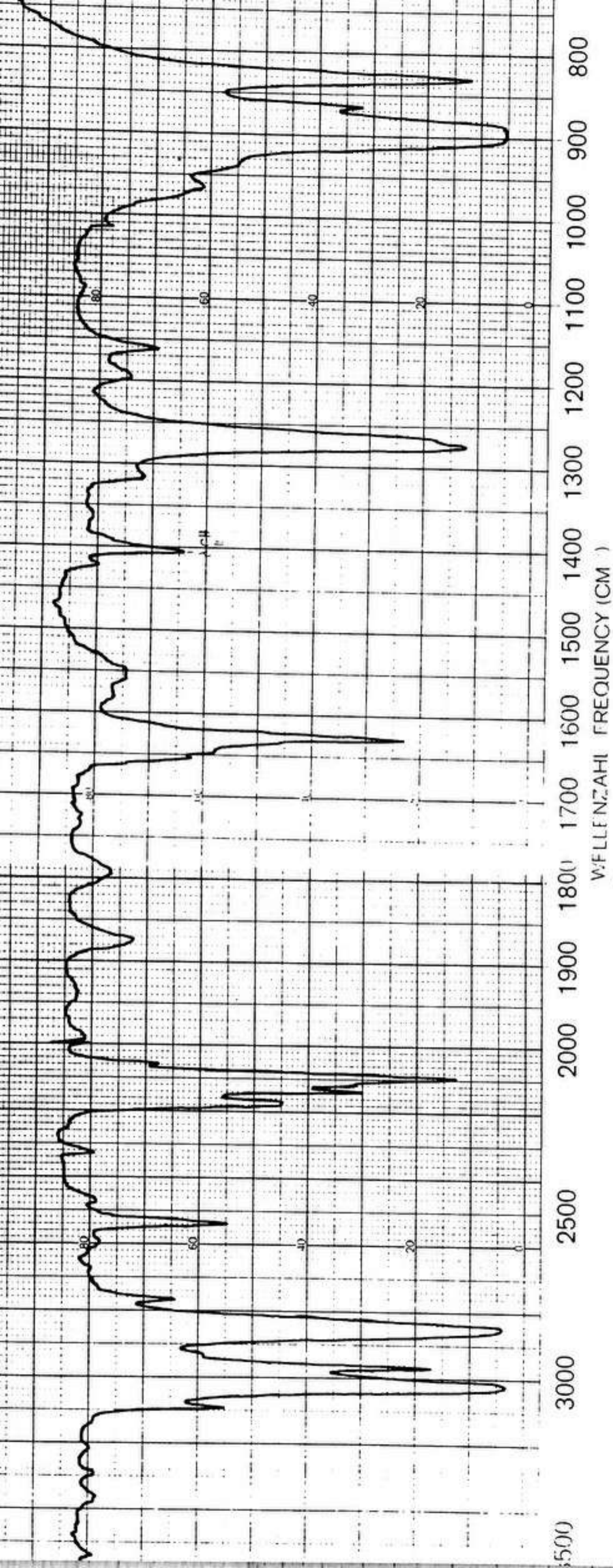
t [min]	C_6H_{12}	C_6H_{10}	1,4- C_6H_8	C_6H_6
2.5	-	35.1	60.1	4.2
5.0	0.2	38.1	50.6	10.9
7.5	0.5	44.5	38.1	16.9
10.0	0.6	49.7	27.3	22.2
15.0	1.0	57.9	8.9	32.1
20.0	1.5	60.2	0.5	37.8

- Disproportionierung in Gegenwart von Benzol

Lösungsmittel: Dioxan, $[CHD]_0 = 0.2 \text{ M}$, $[C_6H_6]_0 = 0.1 \text{ M}$

t [min]	C_6H_{12}	C_6H_{10}	1,4- C_6H_8	C_6H_6
2.5	-	0.9	66.0	33.1
5.0	-	1.5	65.7	32.8
7.5	0.1	2.7	57.5	39.7
10.0	0.2	5.7	58.1	36.0
15.0	0.7	13.7	43.9	41.5
30.0	0.8	25.4	9.0	64.8

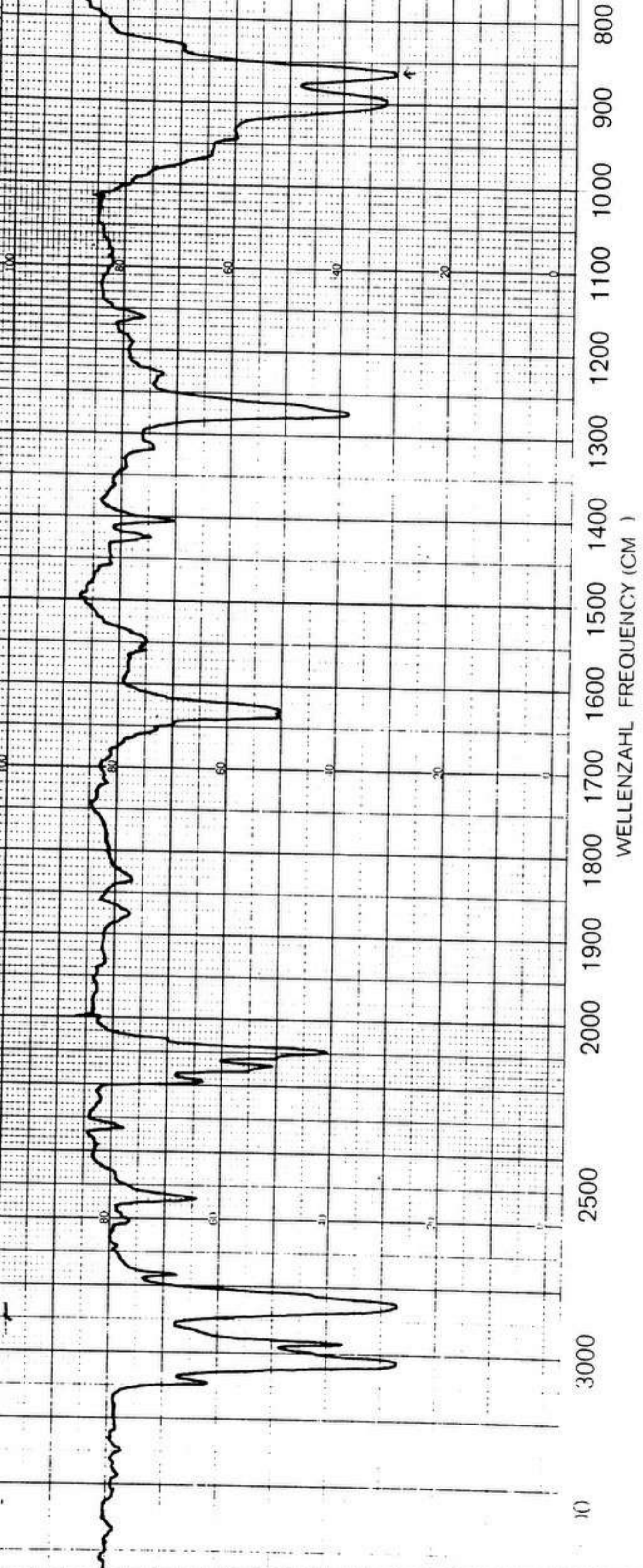
IR-Spektrum von lc



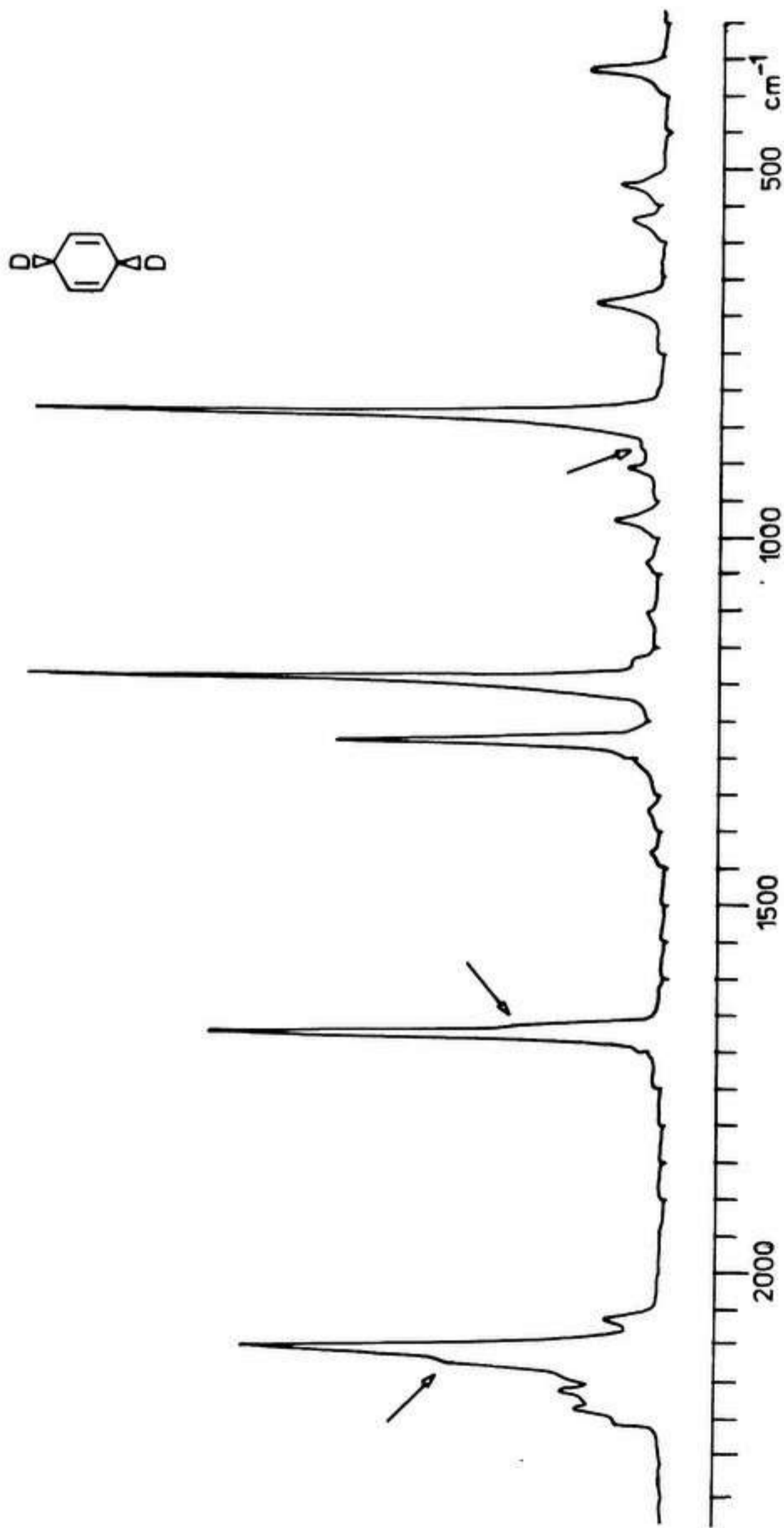
WÄLFENZAHL FREQUENCY (CM⁻¹)



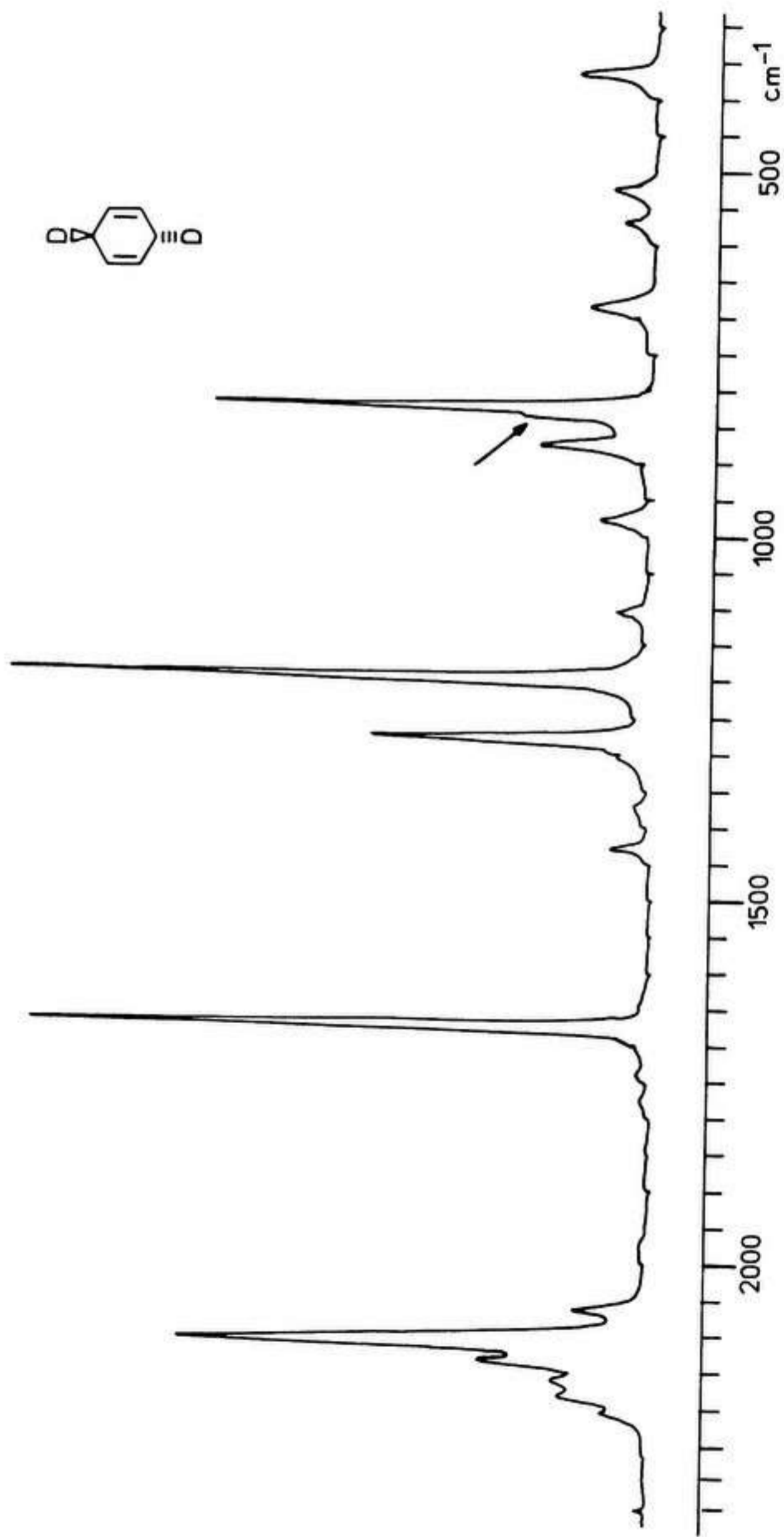
IR-Spektrum von ld



Raman-Spektrum von lc



Raman-Spektrum von ld



LITERATURVERZEICHNIS

- 1) R.A.W. Johnstone, A.H. Wilby und J.D. Entwistle, Chem. Rev. 85, 129 (1985)
- 2) P.P. Fu und R.G. Harvey, Chem. Rev. 78, 317 (1978)
- 3) P.S. Virk, Fuel 58, 19 (1978)
- 4) J.W. Verhoeven, A. van Laar und H.J. van Ramesdonk, Rcl. Tra. Chim. Pays-Bas 102, 157 (1983)
J.W. Verhoeven und W. van Gerresheim, ebenda 339
- 5) E.A. Braude und R.P. Linstead, J. Chem. Soc. 1954, 3544
- 6) a) R.B. Woodward und R. Hoffmann, Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie, S. 141, Verlag Chemie, Weinheim 1970
b) N.T. Anh, Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung, S. 224, Verlag Chemie, Weinheim 1972
- 7) S. Hünig, H.R. Müller und W. Thier, Angew. Chem. 77, 368 (1965)
- 8) A. Heesing und W. Müllers, Chem. Ber. 113, 9 (1980)
- 9) G.B. Gill und S. Hawkins, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1974, 742
- 10) A. Heesing und W. Müllers, Chem. Ber. 113, 24 (1980)
- 11) J.W. Verhoeven, W. van Gerresheim, F.M. Martens und S.M. van der Kerk, Tetrahedron 42, 975 (1986)
- 12) R.G. Harvey, Synthesis 1986, 605
- 13) R. Paukstat, M. Brock und A. Heesing, Chem. Ber. 118, 2579 (1985)
- 14) G. Brieger und T.J. Nestrick, Chem. Rev. 74, 567 (1974)
- 15) U. Gessner und A. Heesing, Chem. Ber. 118, 2593 (1985)
- 16) S. Carrá und V. Ragaini, Tetrahedron Lett. 1967, 1079
- 17) A. Heesing und W. Müllers, Chem. Ber. 113, 19 (1980)
- 18) P. Müller und D. Joly, Helv. Chim. Acta 67, 105 (1984)
- 19) P. Müller, Helv. Chim. Acta 56, 1243 (1973)
- 20) B. Franzus, J. Org. Chem. 28, 2954 (1963)
M. Brookhart, R. Aumann und K.J. Kavel, J. Am. Chem. Soc. 103, 2695 (1981)
- 21) S. Wolfe und J.R. Campbell, Synthesis 1979, 117
- 22) H. Hintze, Diplomarbeit, Universität Münster, 1984
- 23) C.M. Cimarusti und J. Wolinsky, J. Am. Chem. Soc. 113, (1968)

- 24) J.P. Wibaut und F.A. Haak, *Rcl. Trav. Chim. Pays-Bas* 67, 85 (1948)
- 25) W.P. Norris, *J. Org. Chem.* 33, 4540 (1968)
- 26) G.A. Berchthold, A.C. Cope und D.L. Ross, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 3859 (1961)
- 27) D. Craig und R.B. Fowler, *J. Org. Chem.* 26, 713 (1961)
- 28) J.L. Charlton und R. Agagnier, *Can. J. Chem.* 51, 1852 (1973)
- 29) L.M. Stephenson, R.V. Gemmer und S.P. Current, *J. Org. Chem.* 42, 212 (1977)
- 30) L. Porri und M. Aglietto, *Makromol. Chem.* 177, 1465 (1976)
- 31) I. Fleming und E. Wildsmith, *J. Chem. Soc. D* 1970, 223
- 32) M. Keil und F. Effenberger, *Chem. Ber.* 115, 1103 (1982)
- 33) J. Dunogués, R. Calas und N. Ardoin, *J. Organomet. Chem.* 43, 127 (1972)
- 34) K.L. Platt und F. Oesch, *J. Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals* 13, 471 (1977)
- 35) T.H. Chan und I. Fleming, *Synthesis* 1979, 761
- 36) T. Hayashi, M. Konishi und M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* 104, 4960, 4963 (1982)
T. Hayashi, H. Ito und M. Kumada, *Tetrahedron Lett.* 23, 4605 (1982)
- 37) T. Hayashi, K. Kabeta, T. Yamamoto, K. Tamao und M. Kumada, *Tetrahedron Lett.* 24, 5661 (1983)
- 38) P.W. Rabideau, J.L. Mooney und J.N. Hardin, *J. Org. Chem.* 50, 5737 (1985)
- 39) D. Todd, *J. Chem. Educ.* 50, 366 (1973)
- 40) M.D. Koppang, G.A. Ross, N.F. Woolsey und D.E. Bartak, *J. Am. Chem. Soc.* 108, 1441 (1986)
- 41) W.A. Asomaning, C. Eaborn und D.R.M. Walton, *J. Chem. Soc., Perkin Trans I* 1973, 137
- 42) J.P.H. Mueller, H. Parlar und F. Korte, *Synthesis* 1976, 524
- 43) G. Angelini, M. Speranze, A.L. Segre und L.J. Altman, *J. Org. Chem.* 45, 3291 (1980)
- 44) J.G. Atkinson, A.A. Russell und R.S. Stuart, *Can. J. Chem.* 45, 1963 (1967)
- 45) V. Schurig und D. Wistuba, *Angew. Chem.* 95, 798 (1983)
V. Schurig, ebenda, 88, 336 (1976)

- 46) F. Bruner, P. Ciccioli und A. Di Corcia, *J. Anal. Chem.* 44, 894 (1972)
F. Bruner, G.P. Cartoni und M. Possanzini, ebenda, 41, 1122 (1969)
- 47) E. Schulte, *Praxis der Kapillar-Gas-Chromatographie*, Springer Verlag, Berlin 1984
- 48) Die Kapillarsäulen (FFAP und OV 225) stellte Herr Dr. A. Gogoll freundlicherweise zur Verfügung.
- 49) L.M. Stephenson, R.V. Gemmer und S. Current, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 5909 (1975)
L.M. Stephenson, R.V. Gemmer und J.I. Brauman, ebenda, 94, 8620 (1972)
- 50) M.C. Grossel, *Tetrahedron Lett.* 21, 1075 (1980)
M.C. Grossel und M.J. Perkins, *Nouv. J. Chim.* 3, 285 (1979)
E.W. Garbish und M.J. Griffith, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 3590 (1968)
- 51) Die Spektren wurden von Herrn Dipl.-Ing. G. Bandmann, Organisch-Chemisches Institut der Gesamthochschule Essen, aufgenommen.
- 52) a) H.D. Stidham, *Spectrochim. Acta* 21, 23 (1965)
b) J. Laane und R.C. Lord, *J. Molec. Spectrosc.* 39, 340 (1971)
c) L.A. Carreira, R.O. Carter und J.R. Durig, *J. Chem. Phys.* 59, 812 (1973)
d) H. Hagemann, H. Bill, D. Joly, P. Müller und N. Pautex, *Spectrochimica Acta Part A* 41, 751 (1985)
- 53) K.B. Lipkowitz, P.W. Rabideau, D.J. Raber, L.E. Hardee, P.V.R. Schleyer, A.J. Koss und R.A. Kahn, *J. Org. Chem.* 47, 1002 (1982)
- 54) S. Saboe und J.E. Boggs, *J. Molec. Struct.* 73, 137 (1981)
- 55) Die Raman-Spektren wurden von Herrn Priv.-Doz. H. Schnöckel, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster, aufgenommen.
- 56) H.M. Frey, A. Krantz und I.D.R. Stevens, *J. Chem. Soc. A* 1969, 1734
R.J. Ellis und H.M. Frey, ebenda, 1966, 553
- 57) D.C. Tardy, A.S. Gordon und W.P. Norris, *J. Phys. Chem.* 80, 1398 (1976)
- 58) S. Glasstone, K.J. Laidler und H. Eyring, *The Theory of*

- Rate Processes, Mc Graw-Hill, New York 1941
- 59) L. Melander, Isotope Effects on Reaction Rates, Seite 24
Ronald, New York 1960
- 60) F.H. Westheimer, Chem. Rev. 61, 265 (1961)
- 61) V.J. Shiner Jr., W.E. Buddenbaum, B.L. Murr und G. Lamaty, J. Am. Chem. Soc. 80, 2326 (1958)
J.A. Llewellyn, R.E. Robertson und J.M.W. Scott, Can. J. Chem. 38, 222 (1960)
- 62) E.A. Halevi, Progr. Phys. Org. Chem. 1, 109 (1963)
- 63) A. Streitwieser, R.H. Jagow, R.C. Fahey und S. Suzuki, J. Am. Chem. Soc. 80, 2326 (1958)
- 64) a) V.J. Shiner Jr. und J.S. Humphrey, J. Am. Chem. Soc. 85, 2416 (1963)
b) D.B. Sunko, I. Szele und W.J. Hehre, J. Am. Chem. Soc. 99, 5000 (1977)
V.J. Shiner Jr., B.L. Murr und G. Heinemann, J. Am. Chem. Soc. 85, 2413 (1963)
- 65) L. Melander und W.H. Saunders, Reaction Rates of Isotopic Molecules, Verlag J. Wiley and Sons, New York 1980
a) S. 95, b) S. 130, c) S. 140, d) S. 174, e) S. 144, f) S. 143, g) S. 147, h) S. 91, 102
- 66) E.A. Braude, L.M. Jackman und R.P. Linstead, J. Chem. Soc. 1954, 3548
E.A. Braude, A.G. Brook und R.P. Linstead, ebenda, 3569
J.R. Barnard und L.M. Jackman, ebenda 1960, 3110
E.A. Braude, L.M. Jackman, R.P. Linstead und G. Lowe, ebenda, 3116, 3123, 3133
- 67) B.M. Trost, J. Am. Chem. Soc. 89, 1847 (1967)
- 68) R.P. Thummel, W.E. Cravey und D.B. Cantu, J. Org. Chem. 45, 1633 (1980)
- 69) Z.M. Hashish und I.M. Hoodless, Can. J. Chem. 54, 2261 (1976)
- 70) P. Müller und D. Joly, Tetrahedron Lett. 21, 3033 (1980)
- 71) P. Müller und J. Rocek, J. Am. Chem. Soc. 94, 2716 (1972)
- 72) F. Stoos und J. Rocek, J. Am. Chem. Soc. 94, 2719 (1972)
- 73) P. Müller, Helv. Chim. Acta 56, 1243 (1973)
- 74) I. Fleming, M.J. Carter und A. Percival, J. Chem. Soc., Perk. Trans. I 1981, 2415
- 75) B.M. Jacobsen, J. Am. Chem. Soc. 102, 886 (1980)
E. Haselbach und M. Rossi, Helv. Chim. Acta 59, 2635

- (1976)
- 76) P. Müller und D. Joly, *Helv. Chim. Acta* 66, 1110 (1983)
 - 77) W.M. Clark, *Oxidations-Reduction Potentials of Organic Systems*, Verlag Williams und Wilkins, Baltimore 1960
 - 78) A. Thibblin, *J. Am. Chem. Soc.* 105, 853 (1983)
 - 79) M. Brock, Dissertation 1986, Universität Münster
 - 80) H. Kwart, *Acc. Chem. Res.* 1982, 401
 - 81) M.M. Green, B.A. Boyle, M. Vairamani, T. Mukhopadhyay, W.H. Saunders Jr., P. Bowen und L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* 108, 2381 (1986)
 - 82) H.L. Strong, L.M. Brownawell und J.S. Filippo Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 105, 6526 (1983)
 - 83) J.W. Verhoeven, W. van Gerresheim, F.M. Martens und S.M. van der Kerk, *Tetrahedron* 42, 975 (1986)
 - 84) M.F. Powell und T.C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.* 105, 7139 (1983)
 - 85) R.P. Bell, *Chem. Soc. Rev.* 3, 513 (1974)
 - 86) A.A. Vitale und J.S. Filippo Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 104, 7341 (1982)
 - 87) B. Anhede und N.A. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 106, 7634 (1984)
 - 88) M.J. Stern und R.E. Weston Jr., *J. Chem. Phys.* 1974, 2808
 - 89) W.R. Roth und J. König, *Lieb. Ann. Chem.* 699, 24 (1966)
 - 90) H. Kwart, M.W. Brechbiel, R.M. Acheson und D.C. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* 104, 4671 (1982)
 - 91) B.A. Hess Jr. und L.J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.* 105, 7185 (1983)
 - 92) D.J. McLennan und P.M.W. Gill, *J. Am. Chem. Soc.* 107, 2971 (1985)
 - 93) M. J.S. Dewar, K.M. Merz und J.J.P. Stewart, *J. Chem. Soc. D* 1985, 166
 - 94) G.J.M. Dormans und H.M. Buck, *J. Am. Chem. Soc.* 108, 3253 (1986)
 - 95) V.J. Shiner Jr., Chap. 2 in: C.J. Collins N.S. Bowman, Eds., *Isotope Effects in Chemical Reactions*, van Nostrand Reinhold, New York 1970
 - 96) E.S. Lewis, J.M. Perry und R.H. Grinstead, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 899 (1970)
 - 97) A.S. Hussey, T.A. Schenach und R.H. Baker, *J. Org.*

- Chem. 33, 3258 (1968)
- S. Siegel und G.V. Smith, J. Am. Chem. Soc. 82, 6082, 6087 (1960)
- H.O. House, Modern Synthetic Reactions, 2nd Edit., W.A. Benjamin, Menlo Park, Calif. 1972, Seite 35
- 98) a) R.P. Linstead, W.E. Doering, S.B. Davis, P. Levine und R.R. Whetstone, J. Am. Chem. Soc. 64, 1985 (1942)
- R.P. Linstead, A.F. Millidge, S.L.S. Thomas und A.L. Welpole, ebenda 1954, 1146
- b) B.B. Corson und V.N. Ipatieff, J. Am. Chem. Soc. 61, 1056 (1939)
- 99) I. Horiuti und M. Polany, Trans. Faraday Soc. 30, 1164 (1934)
- 100) E.A. Braude, R.P. Linstead und P.W.D. Mitchell, J. Chem. Soc. 1954, 3578
- 101) S. Carrá, P. Beltrame und V. Ragaini, J. Catal. 3, 353 (1964)
- 102) S. Carrá und V. Ragaini, Tetrahedron Lett. 12, 1079 (1967)
- 103) N.D. Zelinsky und G.S. Pawlow, Ber. 66, 1420 (1933)
- 104) V.M. Gryaznov und V.D. Yagodovskii, Kin. Kat. 4, 404 (1963); Chem. Abstr. 59, 9368 (1963)
- 105) L.K. Freidlin und I.L. Popova, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1968, 1514; Chem. Abstr. 69, 105590 (1968)
- 106) L.K. Freidlin, I.L. Popova und T.P. Dadze, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1972, 2204; Chem. Abstr. 78, 71065 (1973)
- 107) M. Sakai, T. Kimura, T. Nakaoka, Y. Sakakibara und N. Uchino, Bull. Chem. Soc. Jpn. 58, 505 (1985)
- 108) D.G. Holah, I.M. Hoodless, A.N. Hughes und L. Sedor, J. Catal. 60, 148 (1979)
- 109) R. Schmid und V.N. Sapunov, Non-Formal Kinetics, Monographs in Modern Chemistry, Vol. 14, Edit. H.F. Ebel, Verlag Chemie, Weinheim 1982
- a) S. 39, b) S.54, c) S. 45
- 110) M.C. Tsai, C.M. Friend und E.L. Mutterties, J. Am. Chem. Soc. 104, 2539 (1982)
- 111) M.F. Sloan, A.S. Matlack und D.S. Breslow, J. Am. Chem. Soc. 85, 4014 (1963)

- 112) A.G. Pelimenshchikov und G.M. Zhidomirov, *React. Kinet. Catal. Lett.* 23, 333 (1983); *Chem. Abstr.* 100, 198308 (1984)
Patente:
Chem. Abstr. 97, 55589 (1982)
Chem. Abstr. 84, 17762, 30383, 137574 (1976)
- 113) F. Schmidt, G.V. Ratovskii und T.V. Dimitrieva, *J. Organomet. Chem.* 256, 309 (1983)
- 114) J.G. van Ommen, P. Mars und P.J. Gellings, *J. Mol. Catal.* 6, 145 (1979)
J.G. van Ommen, H.J. van der Ploeg, P.C.J.M. van Berkel und P. Mars, *ebenda*, 2, 409 (1972)
J.G. van Ommen, J.G.M. van Rens und P.J. Gellings, *ebenda*, 13, 313 (1981)
- 115) K. Ziegler, H.G. Gellert, E. Holzkamp, G. Wilke, E.W. Duck und W.R. Kroll, *Ann. Chem.* 620, 172 (1960)
- 116) W.R. Kroll, *J. Catal.* 15, 281 (1969)
- 117) A. Petit, C. Arzouyan, G. Pfeifer und E. Gaydou, *J. Organomet. Chem.* 208, 261 (1980)
A. Yamamoto, S. Kitazume, L.S. Pu und S. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 371 (1971)
- 118) C.B. Hanson, *Tetrahedron Lett.* 21, 1581 (1980)
- 119) M. Sakai, F. Harada, Y. Sakakibara und N. Uchino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 55, 343 (1982)
- 120) J.L. Costa, A.F. Noels, A.J. Hubert und P. Theyssie, *Tetrahedron Lett.* 25, 649 (1984)
- 121) J.B. Lyons, *J. Chem. Soc. D* 1969, 564
M. Green und T.A. Kuc, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1972, 832
P. Pertici, G. Vitulli, M. Paci und L. Porri, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1980, 1961
- 122) U. Schuchardt und F. Santos Diaz, *J. Mol. Catal.* 29, 145 (1985)
E. Kobayashi, J. Furukawa, M. Ochiai und T. Tsujimoto, *Eur. Polym. J.* 1983, 871; *Chem. Abstr.* 100, 86364 (1984)
- 123) G.P. Giacomelli und L. Lardicci, *J. Organomet. Chem.* 33, 105 (1971)
P.E. Matkovskii et al., *Neftekhimiya* 22, 317 (1982); *Chem. Abstr.* 97, 144267 (1982)

- 124) U. Gessner, Dissertation 1984, Universität Münster
- 125) P.D. Bartlett, G.E.H. Wallbillich und L.K. Montgomery, *J. Org. Chem.* 32, 1290 (1967)
- 126) C.E. Frank und A.V. Blackham, *J. Am. Chem. Soc.* 72, 3283 (1950)
- 127) E.H. Braye, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 72, 699 (1963)
- 128) P.D. Bartlett und G.E.H. Wallbillich, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 409 (1969)
- 129) M. Avram, C.D. Nenitzescu und E. Marica, *Chem. Ber.* 90, 1857 (1957)
- 130) A.C. Cope, A.C. Haven Jr., F.L. Ramp und E.R. Trumbull, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 4867 (1952)
- 131) C. Reichardt, Lösungsmittelleffekte in der organischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1969

Hiermit danke ich allen Mitarbeitern und Angestellten des Institutes, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Dr. Heinrich Luftmann für seine Hilfe und sein Engagement bei den massenspektrometrischen Analysenmethoden sowie bei der gaschromatographischen Isotopomerentrennung.

Frau Birgit Wibbeling für Ihre Mitarbeit bei zahlreichen Versuchen und stete Hilfsbereitschaft.

Herrn Priv.-Doz. Dr. H. Schnöckel vom Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Münster für die Aufnahme der Raman-Spektren.

Herrn Dipl.-Ing. G. Bandmann vom Organisch-Chemischen Institut der Gesamthochschule Essen für die Aufnahme der Deuterium-entkoppelten ^{13}C -Satelliten- ^1H -NMR-Spektren.

Den Mitgliedern des Arbeitskreises für Ihre stete Bereitschaft zur wissenschaftlichen Diskussion.

LEBENS LAUF

Name: Hintze
Vorname: Horst
Geburtsdatum: 23. 12. 1958
Geburtsort: Münster
Eltern: Heinz und Hildegard Hintze, geb.
Weinkamp

Schulbildung

1965 - 1968 Besuch der Grundschule in Münster
1968 - 1974 Besuch der Realschule in Münster
1974 - 1977 Besuch des Mathematisch-Naturwis-
senschaftlichen und Neusprach-
lichen Wilhelm-Hittorf Gymnasiums
in Münster
Mai 1977 Reifeprüfung

Juli 1977 -
September 1978 Wehrdienst

Wissenschaftlicher Werdegang

Oktober 1978 Aufnahme des Studiums der Chemie
an der Westfälischen Wilhelms-
Universität Münster
Februar 1981 Diplom-Chemiker-Vorprüfung
April 1983 mündliches Diplom-Chemiker-Haupt-
examen
Juli 1983 -
April 1984 Diplomarbeit "Zum Mechanismus der
Dehydrierung von 1,4-Cyclohexadi-
en durch Chinone" unter Anleitung
von Prof. Dr. A. Heesing
Mai 1984 -
Januar 1987 Anfertigung der vorliegenden Dis-
sertation