

# 1,4-Didehydronaphthalin

Wolfgang R. Roth\*<sup>a</sup>, Henning Hopf\*<sup>b</sup>, Thorsten Wasser<sup>a</sup>, Heiko Zimmermann<sup>a</sup> und Christian Werner<sup>b</sup>

Fakultät für Chemie der Universität Bochum<sup>a</sup>,  
Postfach 102148, D-44780 Bochum, Germany  
Telefax (internat.) +49(0)234-709-4355

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig<sup>b</sup>,  
Hagenring 30, D-38106 Braunschweig, Germany  
Telefax (internat.) +49(0)531-391-5388

Received June 12, 1996

**Key Words:** Diradicals / NO trapping / Diradical well / Heat of formation / Bergman cyclization / Hydrogen abstraction

## 1,4-Didehydronaphthalene

The energy profile of the Bergman equilibrium *o*-diethynylbenzene (**1**)  $\rightleftharpoons$  1,4-didehydronaphthalene (**2**) has been established from the temperature and NO dependence of the trapping rate of the diradicals **2** which leads to a heat of formation for **2** of  $\Delta H_f^\circ = 152.9 \pm 1.4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Activation

parameters for the hydrogen abstraction of **2** and 1,4-didehydrobenzene (**5**) have been derived from the rate of the naphthalene and benzene formation, when **1** and *cis*-3-hexene-1,5-diyne (**4**) are heated in the presence of methanol, toluene, and 1,4-cyclohexadiene.

Das neuerliche Interesse an Endiinen basiert auf ihrer Fähigkeit, nach elektrocyclischem Ringschluß stabilisierte 1,4-Diradikale zu bilden, die unter biologischen Bedingungen durch Wasserstoff-Abstraktion einen DNA-Strangbruch auslösen können<sup>[1]</sup>. Da ihre biologische Bedeutung durch den letzten Schritt bestimmt wird, sind neben den ausgiebig analysierten Faktoren des Cyclisierungsschrittes<sup>[2]</sup> die Kenntnis der Dellentiefe des intermediären Diradikals sowie die Aktivierungsparameter für deren Wasserstoff-Abstraktion von Interesse.

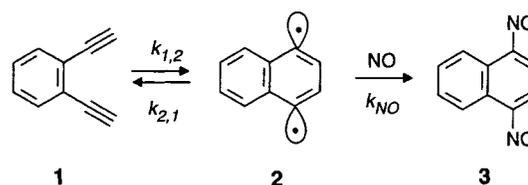
Für den Grundkörper haben wir kürzlich durch NO-Abfangexperimente das Reaktionsprofil des Bergman-Gleichgewichtes **4**  $\rightleftharpoons$  **5** bestimmt<sup>[3]</sup>. Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Bestimmung der analogen thermochemischen Daten für die benzoannelierten Systeme **1**  $\rightleftharpoons$  **2** und **6**  $\rightleftharpoons$  **7**. Auf der Grundlage der Enthalpieprofile der Gleichgewichte **4**  $\rightleftharpoons$  **5** und **1**  $\rightleftharpoons$  **2** werden dann Aktivierungsparameter für die Wasserstoff-Abstraktion von **5** und **2** bestimmt.

### 1. Thermolyse von *o*-Diethinylbenzol (**1**)

*o*-Diethinylbenzol (**1**) ist beim Erhitzen in der Gasphase bis zu Temperaturen von 250 °C stabil ( $k_{\text{ab}} < 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ). In Gegenwart von NO beobachtet man dagegen eine Abnahme des Substrats nach einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung. In Analogie zum Grundkörper dürfte hierbei 1,4-Dinitrosonaphthalin (**3**) gebildet werden.

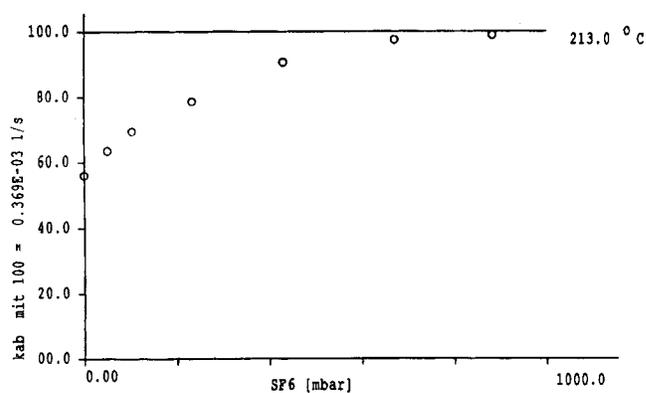
Die Geschwindigkeit der Reaktion von **2** zeigt wie beim Grundkörper **4** eine Abhängigkeit von der Stoßpartnerkonzentration<sup>[3]</sup>. Wie Abb. 1 verdeutlicht, erreicht diese Abhängigkeit bei Drucken > ca. 900 mbar einen Grenzwert, bei dem die Abfanggeschwindigkeit (s. Tab. 3) invariant gegenüber dem Druck wird. Die Druckabhängigkeit der Abfanggeschwindigkeit ist Ausdruck der druckabhängigen

Schema 1. Reaktion von **1** mit NO



Lebensdauer des intermediären Diradikals **2**, bedingt durch die aus der Reaktion stammende Überschussenergie. Erst wenn diese durch Stöße mit dem als Stoßpartner dienenden SF<sub>6</sub> abgeführt ist, erreicht die Abfanggeschwindigkeit ihren maximalen Wert. In Übereinstimmung mit dieser Deutung ist die Druckabhängigkeit der Abfangreaktion von **2** aufgrund der geringeren Überschussenergie (s. Abb. 3) deutlich gegenüber dem Grundkörper **4** verringert.

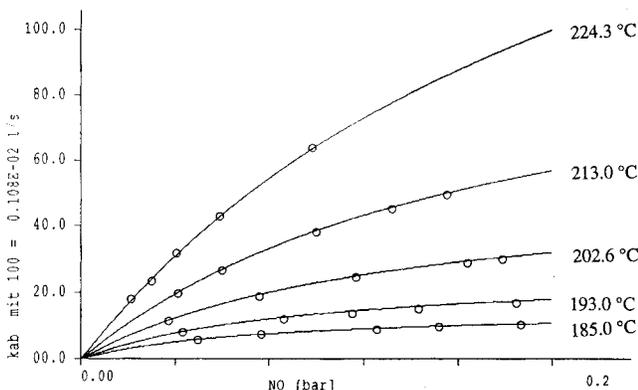
Abb. 1. Druckabhängigkeit der Abfangreaktion von **1** bei 213 °C und 97.94 mbar NO



Die Geschwindigkeit der Reaktion von **1** mit NO wurde bei fünf Temperaturen (185–225 °C) und jeweils 5 NO-Konzentrationen in Gegenwart von >900 mbar SF<sub>6</sub> ermittelt. Die Auswertung der Daten erfolgte durch Simulation der in Schema 1 formulierten Reaktionen und Anpassung an die in Tab. 2 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten, wobei für die Optimierung eine Simplex-Routine<sup>[4]</sup> verwendet wurde. Wie Abb. 2 zeigt, strebt die Abfanggeschwindigkeit einem Grenzwert zu, der die Situation beschreibt, in der alle gebildeten Diradikale abgefangen werden, und der damit direkt der Geschwindigkeit  $k_{1,2}$  entspricht.

Eine Aussage über  $k_{2,1}$  und damit über die Enthalpiedelle des Diradikals **2** ergibt sich aus der Temperaturabhängigkeit des linearen Astes der Abfangkurve bei niedrigen NO-Konzentrationen. Bestimmen läßt sich diese Geschwindigkeitskonstante jedoch nur, wenn eine Aussage über die Reaktionsgeschwindigkeit des Diradikals **2** mit NO ( $k_{NO}$ ) gemacht werden kann. Wir haben hierfür den von Yu und Lin<sup>[5]</sup> für die Reaktion des Phenyl-Radikals mit NO ermittelten Wert verwendet. Die aus der Simulation resultierenden Aktivierungsparameter für  $k_{1,2}$  und  $k_{2,1}$  sind in Tab. 1 aufgeführt.

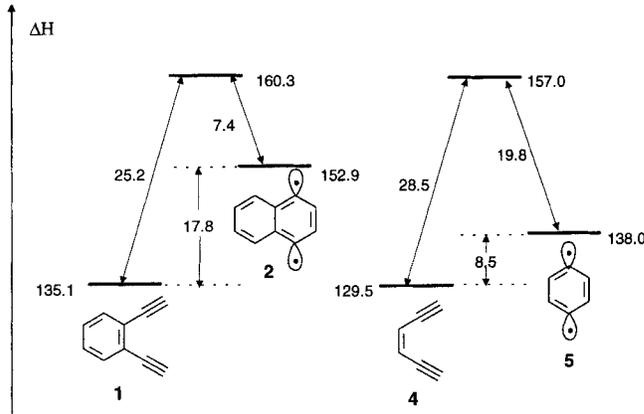
Abb. 2. NO-Abhängigkeit der Abfanggeschwindigkeit von **1**



Ausgehend von einem Kraftfeldwert<sup>[6]</sup> für die Bildungsenthalpie von **1** und den aus den kinetischen Messungen gewonnenen Aktivierungsenthalpien wurde in Abb. 3 das Reaktionsprofil der Abfangreaktion konstruiert, dem die entsprechenden Werte<sup>[3]</sup> des Grundkörpers gegenübergestellt sind. Auffallend ist die gegenüber **5** deutlich geringere Enthalpiedelle des Diradikals **2**. Dieser Unterschied ist nicht durch die unterschiedliche Wechselwirkung der Radikale bedingt. Bei nicht wechselwirkenden Radikalen sollte die Bildungsenthalpie von **2** sich durch zweimalige Wasserstoff-Abstraktion aus der Bildungsenthalpie des Naphthalins zu  $\Delta H_f^0(\mathbf{2}) = \Delta H_f^0(\text{Naphthalin}) + 2 \cdot 110.5^{[8]}$  (C–H-Dissoziationsenergie Benzol) –  $2 \cdot 52.1^{[8]}$  ( $\Delta H_f^0$  {Wasserstoff-Atom}) = 152.9 kcal · mol<sup>-1</sup> ergeben. Dieser Wert stimmt ausgezeichnet mit dem experimentellen Wert von 152.9 kcal · mol<sup>-1</sup> überein. Eine ähnlich gute Übereinstimmung ergibt sich auch beim Diradikal **5** (136.6 vs. 138.0 kcal · mol<sup>-1</sup>)<sup>[3]</sup>. Die größere Reaktionsenthalpie  $\Delta H_R(\mathbf{1} \rightarrow \mathbf{2})$  gegenüber  $\Delta H_R(\mathbf{4} \rightarrow \mathbf{5})$  von 17.8–8.5 = 9.3 kcal · mol<sup>-1</sup> ist die Folge der geringeren Resonanzenergie, die beim Auf-

bau des zweiten Sechsrings in Naphthalin verglichen mit Benzol frei wird ( $2 \cdot 25.9^{[9]} - 40.2^{[9]} = 11.6$  kcal · mol<sup>-1</sup>).

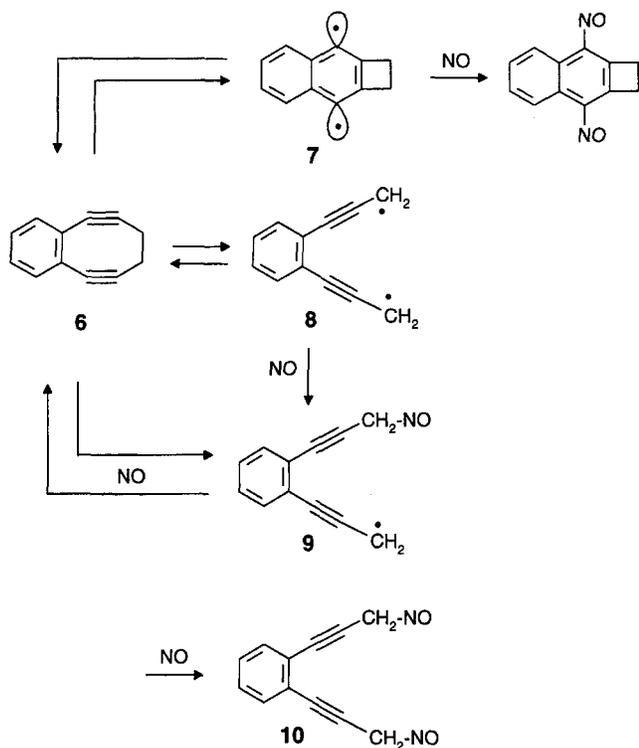
Abb. 3. Reaktionsprofil der Gleichgewichte  $\mathbf{1} \rightleftharpoons \mathbf{2}$  und  $\mathbf{4} \rightleftharpoons \mathbf{5}$



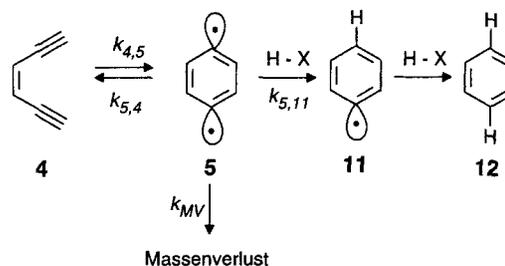
## 2. Thermolyse von 3,4-Benzocycloocten-1,5-diin (**6**)

3,4-Benzocycloocten-1,5-diin<sup>[10]</sup> (**6**) ist in der Gasphase bis zu Temperaturen von 280 °C stabil ( $k_{ab} < 10^{-6}$  s<sup>-1</sup>). In Gegenwart von NO beobachtet man auch hier eine Abnahme des Substrats nach einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung. Für den Abfang könnte außer dem Bergman-Diradikal **7** auch ein durch Homolyse der Ethenbrücke gebildetes Diradikal **8** verantwortlich sein. Eine dritte Möglichkeit wäre eine unter Ringöffnung erfolgende Substitution, wie sie bei den vergleichbar gespannten Cyclophanen bei höheren Temperaturen (>200 °C) beobachtet wird<sup>[11]</sup>, wobei das primäre Produkt **9** mit dem Abfangprodukt des Diradikals **8** identisch wäre.

Um zwischen diesen Möglichkeiten zu entscheiden, haben wir die NO-Abhängigkeit der Abnahme-Geschwindigkeit über einen großen Temperaturbereich (200–350 °C) verfolgt. Wie Abb. 4 zeigt, ergibt sich hierbei nicht das typische Bild für einen Abfang aus einem vorgelagerten Gleichgewicht. Die Abnahme von **6** ist über den gesamten Temperaturbereich fast proportional zur Abfängerkonzentration. Eine bimolekulare Reaktion von **6** mit NO beschreibt die Abfangergebnisse jedoch nur partiell. Die aus den Messungen bei tiefer Temperatur (200 und 250 °C) abgeleiteten Aktivierungsparameter der Abnahmegeschwindigkeit führt bei 300 und 350 °C zu Werten, die weit hinter die experimentellen Abnahmegeschwindigkeiten zurückfallen (strichlierte Linie in Abb. 4). Eine befriedigende Beschreibung der Abfangkurven über den gesamten Temperaturbereich ergibt sich aber, wenn man neben der reversiblen bimolekularen Reaktion von **6** mit NO auch das Gleichgewicht mit dem Diradikal **8** und dessen Reaktion zu **9** berücksichtigt. Wenn damit auch die intermediäre Bildung eines abfangbaren Intermediats wahrscheinlich wird, wird seine zuverlässige kinetische Charakterisierung durch die dominierende bimolekulare Reaktion verhindert. Eine strukturelle Identifizierung des Intermediats durch die Thermolyse von **6** in Gegenwart von Methanol führte nicht zu nachweisbaren Mengen des Wasserstoff-Abstraktions-Produktes von **7** oder **8**.

Schema 2. Thermolyse von **6** in Gegenwart von NO

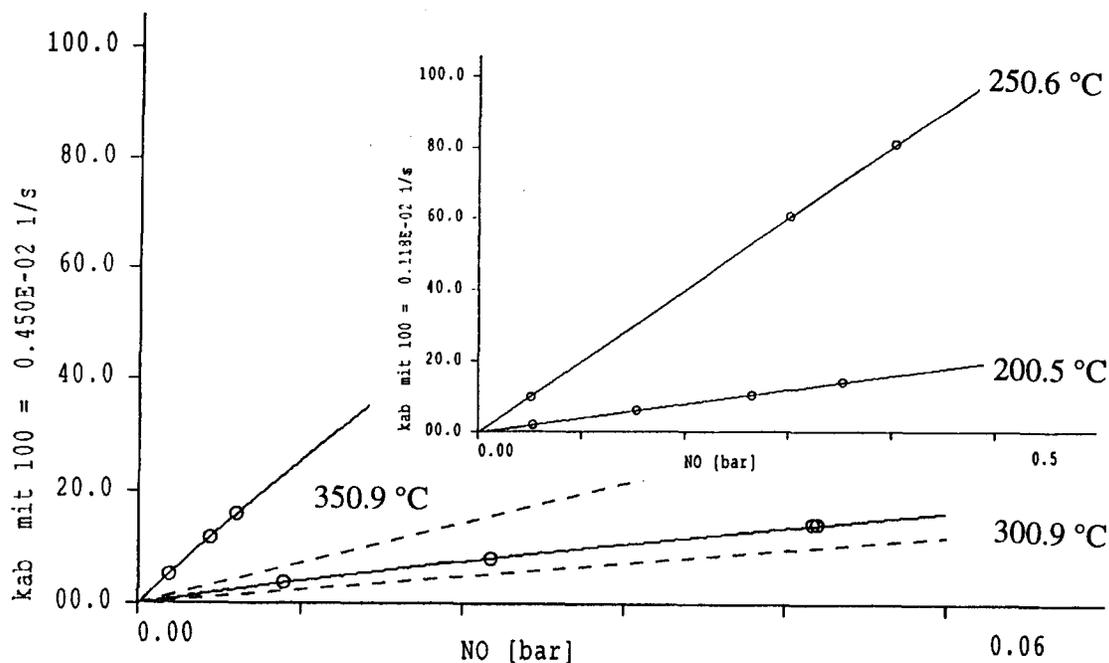
und die Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung für die Abnahme des Substrats sowie die Bildung des gebildeten Benzols ermittelt (s. Tab. 4). Der in Abwesenheit von Abfängern nur geringe Massenverlust<sup>[3]</sup> nimmt in Gegenwart von Methanol sowie Toluol zu und zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der Vorbehandlung des Reaktionskolbens, die jedoch keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Wasserstoff-Abstraktion hat. Die Auswertung der Meßwerte erfolgte durch Simulation der in Schema 3 formulierten Reaktionen, wobei für  $k_{4,5}$  und  $k_{5,4}$  die aus dem NO-Abfang<sup>[3]</sup> gewonnenen Werte verwendet wurden. Die resultierenden Geschwindigkeitskonstanten  $k_{5,11}$  sind in Tab. 4 und die hieraus resultierenden Aktivierungsparameter in Tab. 1 aufgeführt.

Schema 3. Thermolyse von **4** in Gegenwart von Abfängern

### 3. Wasserstoff-Abstraktion

Die Geschwindigkeit der Wasserstoff-Abstraktion von **5** wurde durch Thermolyse von **4** bei Temperaturen zwischen 200 und 240 °C in Gegenwart unterschiedlicher Methanol- sowie Toluol-Konzentrationen (25–170 mbar) bestimmt

In analoger Weise wurde auch für **2** die Geschwindigkeit der Wasserstoff-Abstraktion durch Thermolyse von **1** bei sechs Temperaturen (290–330 °C) in Gegenwart von Methanol (9–200 mbar) bestimmt. Bedingt durch den bei diesen Temperaturen hohen Blindwert, sind die in Tab. 5 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten und die daraus abgeleiteten Aktivierungsparameter (s. Tab. 1) weniger zuverlässig<sup>[12]</sup>.

Abb. 4. NO-Abhängigkeit der Abnahme von **6**

Bei deutlich tieferen Temperaturen und damit frei von der konkurrierenden Abnahme des Substrats läßt sich die Wasserstoff-Abstraktion von **2** bei der Thermolyse von **1** in Gegenwart von 1,4-Cyclohexadien verfolgen. Die zwischen 230 und 270 °C ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für die Abnahme von **1** und die Bildung von Naphthalin sind in Tab. 6 und die hieraus resultierenden Aktivierungsparameter in Tab. 1 aufgelistet. Die Auswertung erfolgte wieder in Analogie zu Schema 3 mit den zuvor für die Cyclisierung und die Ringöffnung ermittelten Geschwindigkeitskonstanten.

#### 4. Diskussion

Die Aktivierungsenergie sowie der ungewöhnliche *A*-Faktor für die Cyclisierung **1** → **2** ( $E_a = 26.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\log A = 8.74$ ) kommen den von Grissom et al.<sup>[2]</sup> angegebenen Werten ( $E_a = 25.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\log A = 9.25$ ) für die Naphthalin-Bildung beim Erhitzen von **1** in 1,4-Cyclohexadien nahe, die von den Autoren als die Aktivierungsparameter der Cyclisierungsbarriere **1** → **2** gedeutet wurde. Diese Interpretation dürfte jedoch nur qualitativ zutreffen, wenn man die in dieser Arbeit bestimmten Geschwindigkeitskonstanten für die Rückreaktion **2** → **1** und Wasserstoff-Abstraktion zugrundelegt.

Die Wasserstoff-Abstraktion von Radikalen ist intensiv untersucht worden, wobei die meisten Geschwindigkeitskonstanten aus dem Produktverhältnis zu der konkurrierenden Radikal-Rekombination bestimmt wurden<sup>[13]</sup>. Die Messung absoluter Geschwindigkeitskonstanten wurde erst mit der Entwicklung der zeitaufgelösten Spektroskopie möglich<sup>[14]</sup>, wobei diese Messungen jedoch alle in Lösung und bei Raumtemperatur durchgeführt wurden und damit nicht zur Bestimmung von Aktivierungsparametern geeignet sind. Die von uns gewählte Abfangtechnik umgeht diese Nachteile.

Die für **5** und **2** beobachteten Aktivierungsenergien der Wasserstoff-Abstraktion von Methanol ( $E_a = 5.2$  bzw.  $5.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) sind bei vergleichbaren *A*-Faktoren deutlich kleiner als die des Methyl-Radikals (Ethanol:  $E_a = 9.4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ <sup>[13]</sup>), was mit der Polany-Beziehung<sup>[15]</sup> auf eine kleinere C–H-Dissoziationsenergie der Dehydroaromaten hinweist, die in erster Näherung  $104.0 (\Delta H_D: \text{H}_3\text{C}-\text{H}) + (9.4-5.5) = 107.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  betragen sollte.

Die Geschwindigkeit der Wasserstoff-Abstraktion eines 1,4-Didehydroaromaten wurde erstmals von Chen<sup>[16]</sup> für 9,10-Didehydroanthracen bestimmt. Die bei Raumtemperatur für die Reaktion mit 2-Propanol und Acetonitril ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind um einen Faktor von 100–200 langsamer als die analogen Phenyl-Werte, wobei sterische Effekte für den Unterschied ausdrücklich ausgeschlossen wurden. Als Begründung wird auf eine Rechner-gestützte Analyse verwiesen, die am Beispiel des 1,4-Didehydrobenzols den Reaktivitäts-Unterschied als Ausdruck der Wechselwirkung der Diradikale erklärt<sup>[17]</sup>.

Mit den für 1,4-Didehydrobenzol bestimmten Aktivierungsparametern resultiert für 298 °C für die Wasserstoff-Abstraktion von Methanol eine Geschwindigkeitskonstante ( $k_{\text{MeOH,abstr}} = 2.5 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), die um einen Faktor von

ca. 10–100 kleiner als der entsprechende Wert für das Phenyl-Radikal (2-Propanol:  $1.4 \cdot 10^{6[14]}$ , Methanol:  $>1.4 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1[18]}$ ) ist, was einer um ca. 1–2 kcal · mol<sup>-1</sup> kleineren Aktivierungsenergie für die Wasserstoff-Abstraktion des Phenyl-Radikals entspricht und damit der zuvor gegebenen Abschätzung der C–H-Bindungsenergie nahe kommt [ $110 (\Delta H_D: \text{Aryl}-\text{H}) - 1.5 = 108.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ].

Für 1,4-Didehydronaphthalin (**2**) ergibt sich für 298 °C mit Methanol als Wasserstoff-Donor eine Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{MeOH,abstr}} = 4.0 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , der jedoch im Hinblick auf die zuvor erwähnten Probleme bei der Auswertung kein zu hohes Gewicht zukommt. Für den mit 1,4-Cyclohexadien gemessenen Wert von  $2.8 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  gibt es keinen Vergleichswert für das Phenyl-Radikal. Als stark exotherme Reaktion ( $\Delta H_R = 34 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) mit einer Aktivierungsenergie von nur 1.9 kcal · mol<sup>-1</sup> ist das System aber auch wenig geeignet, um Unterschiede in der Bindungsenergie der H–C-Bindung zu erkennen.

Tab. 1. Aktivierungsparameter<sup>a)</sup>

	$T_m^b)$	$E_a^c)$	$\log A$	$\Delta H^{\ddagger c)}$	$\Delta S^{\ddagger d)}$
$k_{1,2}$	213	26.2±0.8	8.74±0.47	25.2±0.8	-21.5±2.1
$k_{2,1}$	213	8.4±1.2	11.54±0.65	7.4±1.2	-8.7±2.9
$k_{5,12}(\text{MeOH})$	215	5.2±0.7	8.16±0.39	4.2±0.7	-24.2±1.7
$k_{5,12}(\text{PhCH}_3)$	215	5.1±1.5	7.96±0.65	4.1±1.5	-25.1±2.9
$k_{2,\text{Naph}}(\text{MeOH})$	315	5.8±1.5	9.80±0.54	4.8±1.5	-17.0±2.4
$k_{2,\text{Naph}}(1,4\text{-Cycl})$	253	2.3±0.1	9.77±0.03	1.2±0.1	-16.9±0.13

a) Die Fehlerangaben wurden nach der Methode von Nelder<sup>[19]</sup> berechnet. – b) [°C]. – c) [kcal · mol<sup>-1</sup>]. – d) [cal · K<sup>-1</sup> · mol<sup>-1</sup>].

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung durch Sachmittel.

#### Experimenteller Teil

Die in den Tabellen 2–5 angegebenen Daten wurden mit der in Lit.<sup>[20]</sup> beschriebenen Apparatur und mit der dort angegebenen Technik ermittelt. Das verwendete NO (Messer-Griesheim 99.5) wurde durch Behandeln mit 1,3-Butadien von NO<sub>2</sub>-Verunreinigungen

Tab. 2. Abnahmegeschwindigkeit pseudo-erster Ordnung von **1** (0.06 mbar) in Gegenwart von NO und >900 mbar SF<sub>6</sub>

NO [mbar]	45.95	70.75	115.83	140.00	172.35
T [°C]	185.00	185.00	185.00	185.00	185.00
$k_{ab} [\text{s}^{-1}] \cdot 10^4$	0.6410	0.8047	0.9846	1.113	1.190
NO [mbar]	40.69	81.13	108.23	134.26	173.43
T [°C]	192.99	192.99	193.09	192.99	192.99
$k_{ab} [\text{s}^{-1}] \cdot 10^4$	0.0883	1.311	1.508	1.658	1.853
NO [mbar]	35.89	72.78	111.71	156.92	171.05
T [°C]	202.59	202.59	202.69	202.69	202.59
$k_{ab} [\text{s}^{-1}] \cdot 10^4$	1.294	1.986	2.493	2.916	3.001
NO [mbar]	40.46	58.77	97.97	129.19	151.93
T [°C]	212.99	212.99	212.99	212.99	213.00
$k_{ab} [\text{s}^{-1}] \cdot 10^4$	2.079	2.795	3.776	4.294	4.864
NO [mbar]	21.50	30.00	40.60	58.90	98.70
T [°C]	224.29	224.29	224.29	224.29	224.29
$k_{ab} [\text{s}^{-1}] \cdot 10^4$	1.962	2.539	3.460	4.377	6.247

gen und SF<sub>6</sub> durch eine zwischengeschaltete Oxisorb-Patrone (Messers-Griesheim) von Sauerstoff-Spuren befreit.

Tab. 3. SF<sub>6</sub>-Abhängigkeit der Abnahmegeschwindigkeit pseudo-erster Ordnung von **1** (0.06 mbar) bei 213.0°C in Gegenwart von 97.94 mbar NO

SF <sub>6</sub> [mbar]	0.00	50.93	104.92	235.2	431.6	671.5	882.9
k <sub>ab</sub> [s <sup>-1</sup> ] • 10 <sup>4</sup>	2.069	2.349	2.565	2.907	3.347	3.607	3.654

Tab. 4. Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung für die Abnahme von **4** sowie die Bildung von Benzol bei der Thermolyse von **4** in Gegenwart von Methanol sowie Toluol und jeweils >800 mbar SF<sub>6</sub>

CH <sub>3</sub> OH [mbar]	75.8	160.8	83.7	172.6	35.0	107.4
<b>4</b> [mbar]	0.036	0.036	0.039	0.037	0.044	0.046
Temp [°C]	200.7	200.7	220.9	220.9	241.1	241.1
k <sub>ab4</sub> [s <sup>-1</sup> ] • 10 <sup>-4</sup>	2.134	2.982	4.383	6.937	3.924	7.548
k <sub>4,12</sub> [s <sup>-1</sup> ] • 10 <sup>-4</sup>	1.560	2.478	3.301	6.566	2.318	6.407
k <sub>5,12</sub> [M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ] • 10 <sup>+5</sup>	5.267	5.173	6.567	6.605	8.121	7.993
Ph-CH <sub>3</sub> [mbar]	28.7	44.1	31.6	41.5	9.9	35.1
<b>4</b> [mbar]	0.038	0.042	0.061	0.043	0.047	0.038
Temp [°C]	200.7	200.7	220.9	220.9	241.1	241.1
k <sub>ab4</sub> [s <sup>-1</sup> ] • 10 <sup>-4</sup>	2.213	3.281	4.221	5.045	3.037	7.925
k <sub>4,12</sub> [s <sup>-1</sup> ] • 10 <sup>-4</sup>	0.3839	0.6812	0.9410	1.712	0.7528	3.164
k <sub>5,12</sub> [M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ] • 10 <sup>+5</sup>	3.987	3.906	4.980	4.910	6.113	6.006

Tab. 5. Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung für die Abnahme von **1** sowie die Bildung von Naphthalin bei der Thermolyse von **1** in Gegenwart von Methanol und jeweils >800 mbar SF<sub>6</sub>

CH <sub>3</sub> OH [mbar]	171.65	128.39	172.45	187.25	29.46	56.20	111.00
<b>1</b> [mbar]	0.027	0.029	0.020	0.028	0.017	0.015	0.016
Temp [°C]	293.70	314.30	314.20	314.30	324.60	324.60	324.60
k <sub>ab1</sub> [s <sup>-1</sup> ] • 10 <sup>-4</sup>	0.6470	1.873	1.914	1.797	2.876	2.968	2.990
k <sub>1,Naph</sub> [s <sup>-1</sup> ] • 10 <sup>-4</sup>	0.2855	0.7318	0.9137	0.9453	0.8960	1.093	1.413
k <sub>2,Naph</sub> [M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ] • 10 <sup>+7</sup>	3.457	4.181	4.200	4.179	4.526	4.599	4.517
CH <sub>3</sub> OH [mbar]	163.72	30.40	81.60	109.50	207.30	79.59	120.59
<b>1</b> [mbar]	0.017	0.040	0.034	0.041	0.041	0.020	0.019
Temp [°C]	324.60	326.50	326.50	326.50	326.50	334.70	334.70
k <sub>ab1</sub> [s <sup>-1</sup> ] • 10 <sup>-4</sup>	3.042	3.507	4.352	3.935	4.415	5.020	5.047
k <sub>1,Naph</sub> [s <sup>-1</sup> ] • 10 <sup>-4</sup>	1.908	0.8312	1.505	1.642	1.996	2.206	2.751
k <sub>2,Naph</sub> [M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ] • 10 <sup>+7</sup>	4.531	4.591	4.582	4.599	4.589	4.879	4.883

Tab. 6. Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung für die Abnahme von **1** sowie die Bildung von Naphthalin bei der Thermolyse von **1** in Gegenwart von 1,4-Cyclohexadien und jeweils >800 mbar SF<sub>6</sub>

1,4-Cyclohexadien [mbar]	40.2	79.4	20.6	41.2	79.3	23.0	41.9	86.5
<b>1</b> [mbar]	0.041	0.040	0.041	0.044	0.041	0.047	0.044	0.043
Temp [°C]	231.1	231.1	250.9	250.9	250.9	271.0	271.0	271.0
k <sub>ab1</sub> [s <sup>-1</sup> ] • 10 <sup>-4</sup>	0.3149	0.4705	0.3920	0.6865	1.0466	0.7497	1.1936	2.3281
k <sub>1,Naph</sub> [s <sup>-1</sup> ] • 10 <sup>-4</sup>	0.1598	0.3035	0.1804	0.3398	0.6377	0.4005	0.7022	1.3711
k <sub>2,Naph</sub> [M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ] • 10 <sup>+9</sup>	0.6067	0.6048	0.6606	0.6596	0.6695	0.7156	0.7185	0.7133

- [1] K. C. Nicolaou, W. M. Dai, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1453–1481; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1387–1415.
- [2] J. P. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5367–5370; K. C. Nicolaou, Y. Ogawa, G. Zucarello, H. Kataoka, *ibid.* **1988**, *110*, 7247–7248; K. C. Nicolaou, G. Zucarello, Y. Ogawa, E. J. Schweiger, T. Kumazawa, *ibid.* **1988**, *110*, 4866–4868; J. W. Grissom, T. L. Calkins, H. A. McMillen, Y. Jiang, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5833–5835; M. F. Semmelhack, T. Neu, F. Foubelo, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 3277–3280; M. F. Semmelhack, T. Neu, F. Foubelo, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5038–5047.
- [3] W. R. Roth, H. Hopf, C. Horn, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1765–1779; P. G. Wenthold, R. R. Squires, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6401–6412.
- [4] S. N. Demming, S. L. Morgan, *Anal. Chem.* **1973**, *45*, 278A–283A.
- [5] T. Yu, M. C. Lin, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 2105–2109.
- [6] W. R. Roth, V. Staemmler, M. Neumann, C. Schmuck, *Liebigs Ann.* **1995**, 1061–1118.
- [7] J. B. Pedley, R. D. Naylor, S. P. Kirby, *Thermochemical Data of Organic Compounds*, Chapman and Hall, London, **1986**.
- [8] S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, 2nd ed., J. Wiley & Sons, New York, **1976**.
- [9] W. R. Roth, O. Adamczak, R. Breuckmann, H.-W. Lennartz, R. Boese, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2499–2521.
- [10] H. Hopf, P. G. Jones, P. Bubenitschek, C. Werner, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2592–2594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2367–2369; vgl. H. Hopf, C. Werner, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1996**, *44*, 17–20.
- [11] W. R. Roth, H. Hopf, A. de Meijere, F. Hunold, S. Börner, M. Neumann, T. Wasser, C. Mlynek, *Liebigs Ann.*, in Vorbereitung.
- [12] Im Gegensatz zu 1,4-Didehydrobenzol (**5**) ergeben sich mit einem zu Schema 3 analogen Ansatz bimolekulare Geschwindigkeitskonstanten für die Wasserstoff-Abstraktion, die eine Abhängigkeit von der Methanol-Konzentration zeigen, wobei die Werte mit steigender Abfänger-Konzentration abnehmen. Eine plausible Deutung ergibt sich, wenn man den hohen Blindwert bei den zur Untersuchung notwendigen Temperaturen (>290°C) berücksichtigt. Der Blindwert dürfte durch die Reaktion der intermediären Diradikale mit der Wand bedingt sein. Ist diese mit Methanol belegt, dann kommt es auch hier zur Naphthalin-Bildung, wobei dieser Anteil in erster Näherung unabhängig von der Methanol-Konzentration sein sollte. Dadurch wird eine zu hohe Geschwindigkeit für die Wasserstoffabstraktion vorgetäuscht, wobei der Fehler bei niedrigen Methanol-Konzentrationen größer als bei hohen ist. Um diesen Effekt bei der Simulation zu erfassen, haben wir von dem zu Naphthalin reagierenden Anteil des Diradikals **2** einen konstanten Bruchteil abgezogen, dessen Größe durch die Bedingung gegeben ist, daß die Geschwindigkeit der Wasserstoff-Abstraktion invariant gegenüber der Methanol-Konzentration wird. Unter Berücksichtigung dieser Korrektur ergeben sich die in Tab. 5 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten der Wasserstoff-Abstraktion von **2**.
- [13] J. A. Kerr in *Free Radicals* (Ed.: J. K. Kochi), J. Wiley & Sons, New York, **1973**, und dort angegebene Literatur.
- [14] J. C. Scaiano, L. C. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3609–3614.
- [15] J. A. Kerr, *Chem. Rev.* **1966**, *66*, 465–500.
- [16] M. J. Schottelius, P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck. Wir danken den Autoren für die Überlassung des Manuskripts.
- [17] C. F. Logan, P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2113–2114.
- [18] J. E. Parker, D. B. House, E. J. Rasburn, *J. Chem. Soc. (B)* **1971**, 1574.
- [19] J. A. Nelder, R. Mead, *Comput. J.* **1965**, *7*, 308–313.
- [20] W. Grimme, L. Schumachers, W. R. Roth, R. Breuckmann, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3197–3208.

[96168]