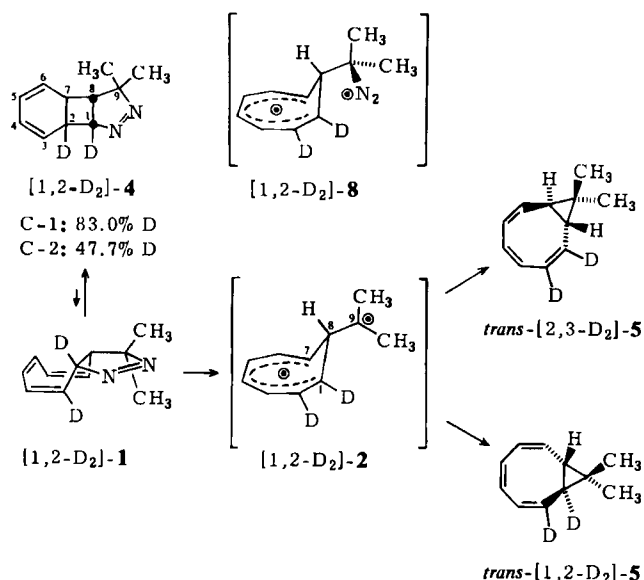


der des Homotropylum-Ions und begünstigt den Ringschluß zum *trans*-konfigurierten Bicyclo[6.1.0]nonatrien-System. Zur Bildung des *cis*-Bicyclo[6.1.0]nonatriens muß die Zwischenstufe in der *endo*-Konformation vorliegen. Offensichtlich konkurriert die Ringinversion nur unwesentlich mit der Ringschlußreaktion.



Schema 2. Verhältnis von *trans*-[1,2-D₂]-5 zu *trans*-[2,3-D₂]-5 bei 110°C: 50.8:49.2 (²H-NMR), 51.9:48.1 (¹H-NMR); $k_H/k_D = 1.19 \pm 0.02$.

Dem Deuterium-Markierungsexperiment kann man entnehmen, daß der Ringschluß zwischen C-9 und C-1 sowie C-9 und C-7 mit der gleichen Geschwindigkeit abläuft. Dies Resultat läßt sich kaum mit dem Diazenyl-Diradikal 8 als Zwischenstufe für den Ringschluß vereinbaren. Für den früher^[8] diskutierten Rückseitenangriff des Diazenylradikals hätte man einen bevorzugten Ringschluß zwischen C-9 und C-7 erwartet. Das Resultat verlangt vielmehr eine Zwischenstufe mit den Symmetrieeigenschaften des N₂-freien Diradikals 2. Die Beobachtung, daß bei der „walk“-Umlagerung im *cis*-Bicyclo[6.1.0]nonatrien-System die *cis*-Konfiguration erhalten bleibt, schließt die Beteiligung eines Diradikals vom Typ 2 aus.

Eingegangen am 16. September,
in veränderter Fassung am 14. November 1983 [Z 552]

- [1] Übersicht: F.-G. Klärner, F. Adamsky, *Chem. Ber.* 116 (1983) 299; F.-G. Klärner, *Top. Stereochem.* 15, im Druck.
- [2] A. Calatroni, R. Gandolfi, *Heterocycles* 14 (1980) 1115.
- [3] ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): 1 (–23°C): $\delta = 1.22, 1.50$ (s, 2CH₃); 2.47 (d*, 8-H, $J_{1,8} = 7.6$ Hz); 5.52 (dd*, 1-H, $J_{1,2} = 6.3$ Hz); 5.64–5.79, 5.88–6.20 (m, 2-H bis 7-H). – 4: $\delta = 1.10, 1.61$ (s, 2CH₃); 2.48 (m, 8-H, $J_{1,8} = 5.5$ Hz, $J_{2,8} = 1.0$ Hz, $J_{7,8} = 6.3$ Hz); 2.67 (m, 7-H, $J_{1,7} = 1.0$ Hz, $J_{2,7} = 9.3$ Hz, $J_{6,7} = 5.1$ Hz); 3.05 (m, 2-H, $J_{1,2} = 3.0$ Hz, $J_{2,3} = 3.0$ Hz); 5.16 (m, 1-H); 5.47 (dd*, 6-H, $J_{5,6} = 9.8$ Hz, $J_{5,6} = 9.8$ Hz); 5.73 (m, 3-, 5-H); 5.86 (m, 4-H). – *trans*-5 (C₆D₆): $\delta = 0.61$ (d*, 1-, 8-H, $J_{1,2} = J_{7,8} = 1.6$ Hz); 1.15 (s, 2CH₃); 5.91–6.36 (m, 2-H bis 7-H). – Die mit einem Sternchen gekennzeichneten Signale sind durch weitreichende Kopplungen verbreitert.
- [4] Übersicht: G. I. Frey, R. G. Saxton: *The Chemistry of Cyclo-octatetraen and its Derivatives*, Cambridge University Press, Cambridge (England) 1978, S. 40 ff.
- [5] a) *cis*-9,9-Dimethylbicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien: S. W. Staley, T. J. Henry, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 1239; b) GC: 70m-Glaskapillarsäule, Sili-conöl OV 101, Temperatur 100°C, Trägergas Helium. *trans*-5 ist unter den GC-Bedingungen nicht vollständig stabil; es lagerte sich bei einigen Analysen (bis ca. 3%) zu einem Kohlenwasserstoff um, der die gleiche Retentionszeit wie *trans*-1,1-Dimethyl-7,7a-dihydroinden hat.
- [6] G. Snatzke, H. Langen, *Chem. Ber.* 102 (1969) 1865.

- [7] Die Stammverbindung *trans*-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien entsteht unter anderem bei der Photolyse von *cis*-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien. W. Grimme, Habilitationsschrift, Universität Köln 1968; G. Masamune, P. M. Baker, K. Hojo, *Chem. Commun.* 1969, 1203.
- [8] Übersicht: P. S. Engel, *Chem. Rev.* 80 (1980) 99. Für den Fall des Diazenyl-Diradikals 8 als Intermediärprodukt der Ringschlußreaktion muß man annehmen, daß die Rotation um die Bindung C-8–C-9 der Ringschlußreaktion vorgelagert ist. Aufgrund der beobachteten Stereoselektivität scheinen jedoch konformative Prozesse nicht nennenswert mit der Ringschlußreaktion konkurrieren zu können.

Hydroxidion-initiierte Deuterierung sehr schwach CH-acider Verbindungen unter Phasentransferkatalyse-Bedingungen**

Von Marc Halpern, David Feldman, Yoel Sasson und
Mordecai Rabinovitz*

Die Anwendung wäßriger Natriumhydroxidlösungen unter Phasentransferkatalyse-Bedingungen (PTC/OH[–]-Systeme) hat sich als Methode der Wahl für viele basekatalysierte organische Reaktionen durchgesetzt. So sind CH-acide Verbindungen^[1–4] in Gegenwart quartärer Ammoniumsalze deuteriert worden. Die Deuterierung war dabei jedoch auf Verbindungen beschränkt, die stärker sauer oder ebenso sauer wie Thiazol sind^[3]. Kürzlich haben wir gezeigt, daß das Hydroxid-Ion unter PTC/OH[–]-Bedingungen in die organische Phase extrahiert werden kann^[5]. Es war zu erwarten, daß das extrahierte Hydroxid-Ion aufgrund des unterschiedlichen Hydratationsgrades stärker basisch als das Hydroxid-Ion ist, das an der Grenzfläche reagiert. Durch diese gesteigerte Basizität läßt sich der Anwendungsbereich der basekatalysierten PTC/OH[–]-Reaktionen wesentlich erweitern. Wir berichten über die Deuterierung sehr schwach CH-acider Verbindungen (bis $pK_a = 34$)^[6a] durch PTC/OH[–]-Reaktionen mit OH[–]-Extraktion.

550 mg (3.27 mmol) Diphenylmethan ($pK_a = 33$)^[6a] werden 16 h bei 27°C unter magnetischer Rührung in einem geschlossenen Gefäß in Gegenwart von 1.5 mL 18.3 M NaOD/D₂O und 200 mg (0.59 mmol) Tetrabutylammoniumhydrogensulfat (TBA-HSO₄) umgesetzt. Man erhält nach Aufarbeiten (Verdünnen mit Dichlormethan/Wasser, Waschen mit Wasser, Trocknen und Eindampfen) 540 mg α, α' -Dideuteriodiphenylmethan (97%). Das Methylen-Singulett im ¹H-NMR-Spektrum von Diphenylmethan bei $\delta = 3.72$ verschwindet vollständig, und im Massenspektrum des isolierten Produkts erscheint M^+ bei m/z 170.

Allylbenzol ($pK_a = 34$)^[6b] wurde bei 75°C quantitativ isomerisiert und gleichzeitig deuteriert; dabei entstanden *trans*- und *cis*-PhCH=CHCH₂D. Dies zeigt, daß die Isomerisierung schneller als die Deuterierung in α -Position verläuft und daß β -Methylstyrol nicht sauer genug für eine Weiterreaktion ist. Das Produkt wurde ¹H-NMR-spektroskopisch und durch die charakteristischen C-D-Aufspaltungsmuster im ¹³C-NMR-Spektrum (drei Peaks der gleichen Höhe, $J = 20$ Hz) identifiziert. Unter den gleichen Bedingungen wurde Toluol ($pK_a = 41$)^[6a] nicht deuteriert. Berücksichtigt man den Befund, daß Allylbenzol in dem gegebenen System reagiert, β -Methylstyrol und Toluol dagegen nicht, so kann man schließen, daß die Grenze der Basizität des Hydroxid-Ions unter diesen Bedingungen im Bereich von $pK_a \approx 34$ –41 liegt.

* Prof. Dr. M. Rabinovitz, M. Halpern, D. Feldman, Dr. Y. Sasson
Department of Organic Chemistry, Institute of Chemistry
und Casali Institute of Applied Chemistry
The Hebrew University of Jerusalem, Jerusalem 91904 (Israel)

** Hydroxidion-initiierte Reaktionen unter Phasentransfer-Bedingungen, 7. Mitteilung. Diese Arbeit ist Teil der Ph. D. Thesis von M. Halpern und der M. Sc. Thesis von D. Feldman. – 6. Mitteilung: *J. Org. Chem.* 50 (1984), im Druck.

10,11-Dihydro-dibenzo[*a,d*]cyclohepten ($pK_a=31$)^[6a] und Xanthen ($pK_a=27$)^[6c] wurden innerhalb von 20 bzw. 3 h in Gegenwart von 10 Mol-% TBA-HSO₄ und 63% NaOD/D₂O (fest) an der sauren Position quantitativ deuteriert. Unter ähnlichen Bedingungen wurden die Protonen von 1,2,3,4-Tetrafluorbenzol ($pK_a=31.5$)^[6d] zu wenigstens 80% gegen Deuterium ausgetauscht (¹H-NMR, CI-MS).

Ein Versuch, Triphenylmethan ($pK_a=31.5$)^[6a] in Chlorbenzol zu deuterieren, ergab überraschend mit 10% TBA-HSO₄ bei Raumtemperatur in 24 h nur 25% Deuteriumaustausch; mit 20 Mol-% Methyltriocetylammmoniumhydrogensulfat bei 75°C betrug der Deuteriumaustausch 70%, wobei die Reaktion nach 2 h aufhört, weil sich der Katalysator zersetzt. In Gegenwart von Tetraoctylammmoniumbromid wurde keine Reaktion beobachtet; anscheinend unterdrückt Br[−] die Extraktion von OH[−] soweit, daß eine signifikante Deprotonierung des sterisch gehinderten Substrats unterbleibt. – Chlorbenzol erwies sich als geeignetes Solvens für die Deuterierung von Diphenylmethan.

Somit dürfte es sich lohnen, nicht zugängliche quartäre Ammoniumsalze mit hydrophilem Gegenion (z. B.

NR₄HSO₄) in Form der Salze NR₄X und z. B. TBA-HSO₄ als Katalysator für PTC/OH[−]-Reaktionen anzuwenden, die starke Basen erfordern.

Eingegangen am 15. September,
in veränderter Fassung am 10. November 1983 [Z 550]

- [1] C. Starks, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 195.
- [2] I. Willner, M. Halpern, M. Rabinovitz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 155.
- [3] W. Spillane, P. Kavanagh, F. Young, H. J.-M. Dou, J. Metzger, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1981, 1763.
- [4] Deprotonierung mit Kronenether siehe E. V. Dehmow, S. S. Dehmow: *Phase Transfer Catalysis*, Verlag Chemie, Weinheim 1983.
- [5] M. Halpern, Y. Sasson, M. Rabinovitz, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 1022.
- [6] a) A. Streitwieser Jr., J. Murdoch, G. Hafelinger, C. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 4248; b) K. Bowden, R. Cook, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1972, 1407; c) D. J. Cram: *Fundamentals of Carbanion Chemistry*, Academic Press, New York 1965; d) A. Streitwieser Jr., P. Scannon, H. Niemeyer, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 7936; e) es sollte berücksichtigt werden, daß pK_a -Werte stark vom Solvens und von der Base abhängen: W. S. Matthews, J. E. Bares, J. E. Bartmess, F. G. Bordwell, F. J. Cornforth, G. E. Drucker, Z. Margolin, R. J. McCallum, G. J. McCollum, N. R. Vanier, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 7006.

NEUE BÜCHER

Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. Herausgegeben von E. Bartholomé, E. Biekert, H. Hellmann, H. Ley †, W. M. Weigert † und E. Weise. Verlag Chemie, Weinheim 1982. 4. Aufl. Band 22: Stähle bis Textilfärberei. XIV, 716 S., geb. DM 545.00.

Wie seine Vorgänger enthält auch der jetzt vorliegende 22. Band des Ullmanns^[*] eine große Zahl von Stichwörtern, die für jeden Chemiker interessant sind. Ein Beispiel für die übersichtliche und umfassende Art der Darstellung, die trotz der gebotenen Informationsfülle verständlich und gut lesbar ist, bietet das Stichwort „Tenside“ (61 S.). Nach zwei einleitenden Abschnitten über Grenzflächenphänomene und die historische Entwicklung werden gemeinsame Eigenschaften von wäßrigen Tensid-Lösungen und deren Zusammenhang mit der Konstitution beschrieben. Anschließend werden die Gruppen der Tenside behandelt, und zwar vor allem hinsichtlich Eigenschaften und Herstellungsverfahren. Danach folgen Abschnitte über Analytik, Gebrauchswertbestimmung, Anwendung und wirtschaftliche Bedeutung. Den Abschluß bildet der Abschnitt „Tenside in der Umwelt“. Von den 215 Literaturzitaten sind übrigens acht aus dem Jahre 1982, ein Hinweis auf die Aktualität der Darstellung.

Die Stichwörter des Bandes kommen aus dem gesamten Spektrum der Angewandten Chemie. Es seien genannt aus der Anorganischen Chemie: Strontium, Tantal und Tellur und deren Verbindungen, Stickstoff; aus der Organischen Chemie: Styrol, Terephthalsäure, Terpene; aus dem Bereich der Werkstoffe: Stähle (164 S.), Steingut; aus der Anwendungstechnik: Textildruck (69 S.) und Textilfärberei (82 S.); aus der Lebensmitteltechnologie: Süßstoffe, Tee; Stichwörter zu speziellen Problemen der Angewandten Chemie: Strahlenchemie (33 S.), Supraleitung (13 S.); aus dem Bereich der natürlichen Rohstoffe und der davon abgeleiteten Produkte: Stärke (44 S.), Teer und Pech (36 S.), Tallöl sowie Tabak und Tabakwaren (18 S.). Im letztge-

nannten Beitrag erfährt man beispielsweise, daß die Tabakpflanze oft als Bioindikator verwendet wird. Etwas später heißt es dann: „Pflanzenverfügbare Schwermetalle wie Blei und Cadmium aus Müllkompost- oder Klärschlamm düngungen werden von der Tabakpflanze aufgenommen und in den Blättern abgelagert“. Sicherlich werden sich Gewohnheitsraucher davon ebenso wenig beeindrucken lassen wie vom Abschnitt „Toxikologie des Tabakrauches“, heißt es dort doch am Ende hoffnungsvoll, „daß sich in Zukunft die Mortalitätsverhältnisse (Raucher/Nichtraucher) günstiger gestalten werden“ (unter anderem durch Veränderungen der Zigaretten in den letzten 20 Jahren, z. B. Halbierung des Kondensat- und Nicotiningehalts).

Als Gesamteindruck bleibt nur noch festzustellen, daß auch dieser Band die bekannte „Ullmann“-Qualität hinsichtlich Inhalt und Ausstattung aufweist.

Ulfert Onken [NB 611]
Abteilung Chemietechnik
der Universität Dortmund

Methods of Enzymatic Analysis. Bd. 1: Fundamentals. Herausgegeben von H. U. Bergmeyer, J. Bergmeyer und M. Grasse. 3. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim 1983. XXIV, 574 S., geb. DM 170.00 (Subskriptionspreis bis 30. Juni 1984), danach DM 198.00.

Der erste Schritt einer jeden enzymatischen Analyse war in den vergangenen zwanzig Jahren der Griff zum „Bergmeyer“. Die nächsten Jahre werden da nicht anders sein: Die Publikation der auf den neuesten Stand gebrachten und erweiterten dritten Auflage von Hans Ulrich Bergmeyers „Methods of Enzymatic Analysis“ wurde gerade begonnen, und dieses Werk verspricht genau wie frühere Auflagen ein unentbehrliches Nachschlagewerk für alle Enzymologen zu werden.

Das wachsende Interesse an der enzymatischen Analyse und ihre zunehmende Bedeutung spiegeln sich im Umfang dieses Werks wider: In der ersten Auflage (1963) hatte der

[*] Vgl. *Angew. Chem.* 95 (1983) 254.