

Abb. 2. Wechselwirkungsdiagramm für $[\text{CpCr}(\mu\text{-CH}_3)_2(\mu\text{-CH}_2)]$ 2a. Kursive Zahlen sind Überlappungspopulationen; Symmetriesymbole wurden unter Annahme von C_{2v} -Symmetrie zugeordnet. Die Überlappungspopulationen für die d-Grenzorbitale (innerer Kasten) wurden für doppelt besetzte Zustände berechnet. Cp signalisiert erhebliche Ladungsdichte auf dem Cyclopentadienyl-liganden.

halb den Grundzustand von 2a nicht verlässlich vorausgesetzt. Die Rechnungen sind jedoch völlig mit einem Spingleichgewicht zwischen Singlett-, Triplett- und Pentett-Zuständen in Einklang. Darin liegt die Erklärung für das im Vergleich zu 1 höhere magnetische Moment von 2: 1 hat sowohl σ - als auch π -Bindungen zwischen den Metallatomen, wodurch die σ^* - und π^* -Niveaus hinreichend destabilisiert werden, um eine Besetzung mit Elektronen zu verhindern, und nurmehr vier Molekülorbitale zur Besetzung mit sechs d-Elektronen verbleiben (mögliche Multiplizitäten: $S = 0, 1$). 2 weist aber σ - und δ -Bindungen auf, und nur das σ^* -Orbital ist genügend destabilisiert, um eine Besetzung mit Elektronen unmöglich zu machen, wodurch fünf MOs zur Besetzung mit sechs Elektronen verbleiben (mögliche Multiplizitäten: $S = 0, 1, 2$).

Wir glauben, daß in 2 am ehesten eine Cr-Cr-Einfachbindung vorliegt. Die Herstellung von Verbindungen mit noch kürzeren Cr^{III}-Cr^{III}-Abständen ist unser nächstes Ziel. Die „superkurzen“ Cr^{II}-Cr^{II}-Vierfachbindungen (bis hinunter zu 1.828(2) Å)^[9] sind eine Herausforderung, und die Synthese weiterer Komplexe mit Metall-Metall-Bindungen zwischen dreiwertigen Chromatomen ist zu erwarten.

Eingegangen am 6. Februar 1990 [Z 3784]

CAS-Registry-Nummern:
1, 12422-59-7; 2, 127446-27-9; 2a, 127446-28-0.

- [1] a) W. A. Herrmann, *Adv. Organomet. Chem.* 20 (1982) 159; b) J. Holton, M. F. Lappert, R. Pearce, P. I. W. Yarrow, *Chem. Rev.* 83 (1983) 135; c) J. E. Hahn, *Prog. Inorg. Chem.* 31 (1984) 205; d) R. J. Puddephatt, *Polyhedron* 7 (1988) 767.
 [2] a) P. J. Krusic, F. N. Tebbe, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 2900; b) K. I. Goldberg, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 4853.

- [3] a) D. S. Richeson, S.-W. Hsu, N. H. Fredd, G. Van Duyne, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 8273; b) D. S. Richeson, J. F. Mitchell, K. H. Theopold, *ibid.* 109 (1987) 5868. c) B. J. Thomas, J. F. Mitchell, K. H. Theopold, *J. Organomet. Chem.* 348 (1988) 333; d) B. J. Thomas, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 5902; e) D. S. Richeson, J. F. Mitchell, K. H. Theopold, *Organometallics* 8 (1989) 2570; f) S. K. Noh, R. A. Heintz, K. H. Theopold, *ibid.* 8 (1989) 2071; g) S. K. Noh, S. C. Sendlinger, C. Janiak, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 9127.

- [4] a) F. A. Cotton, D. A. Ucko, *Inorg. Chim. Acta* 6 (1972) 161; b) D. B. Morse, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 1860; im Gegensatz zu diesen Autoren halten wir den Cr-Cr-Abstand von 3.00(1) Å in $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu\text{-I})_2]$ für zu lang für eine nennenswerte Metall-Metall-Bindung zwischen zwei Cr^{III}-Ionen.
 [5] 2: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 3.0$ (br; Cp*), 85.7 (br; CH_3 und CH_2 ?). IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2908\text{s}, 2852\text{m}, 1437\text{m}, 1375\text{s}, 1161\text{w}, 1109\text{w}, 1024\text{m}, 912\text{w}, 565\text{w}, 498\text{w}$ cm^{-1} . Korrekte Elementaranalyse.
 [6] M. E. Thompson, S. E. Baxter, A. R. Bulls, B. J. Burger, M. C. Nolan, B. D. Santarsiero, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 203.
 [7] F. A. Cotton, G. Wilkinson: *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Auflage, New York 1988, S. 691.
 [8] Violette Kristalle aus Hexan; monoklin, $P2_1/c$; $a = 10.166(2)$, $b = 14.260(4)$, $c = 16.328(3)$ Å, $\beta = 106.26(2)^\circ$, $Z = 4$, $R = 0.060$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54477, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.
 [9] a) F. A. Cotton, R. A. Walton: *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, Wiley, New York 1982, S. 150; b) *Struct. Bonding (Berlin)* 62 (1985) 1.
 [10] a) R. L. Martin in E.A.V. Ebsworth, M. Maddock, A.G. Sharp (Hrsg.): *New Pathways in Inorganic Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge 1968, Kapitel 9; b) R. L. Martin: *Magnetochemistry*, Springer Verlag, Berlin 1986, Kapitel 5; c) C. J. Cairns, D. H. Busch, *Coord. Chem. Rev.* 69 (1986) 1.
 [11] W. A. Herrmann, W. R. Thiel, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* 353 (1988) 323.
 [12] Die Rechnungen wurden im Rahmen des Extended-Hückel-Formalismus durchgeführt [14]. Die atomaren und geometrischen Parameter waren (H_{ii} , ζ): Cr 4s: -8.66 eV, 1.70; 4p: -5.24 eV, 1.70; 3d: -11.22 eV, 4.95, 1.60 (Koeffizienten für doppelte ζ -Expansion: 0.4876, 0.7205) [15]; C 2s: -21.4 eV, 1.625; 2p: -11.4 eV, 1.625; H 1s: -13.6 eV, 1.3 [14]. Cr-Cr = 2.40 Å, Cr-CH₂ = 2.04 Å, Cr-CH₃ = 2.15 Å, C-H = 0.96 Å, Cr-Cp (Zentrum) = 1.906 Å, C-C(Cp) = 1.41 Å; idealisierte C_{2v} -Symmetrie.
 [13] R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3821.
 [14] a) R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* 39 (1963) 1397; b) R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *ibid.* 36 (1962) 2179; *ibid.* 37 (1962) 2872; c) J. H. Ammeter, H. B. Bürgi, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3686.
 [15] T. A. Albright, P. Hofmann, R. Hoffmann, C. P. Lillya, P. A. Dobosh, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3396.

Das Tautomeriegleichgewicht zwischen Cyclopentadienyl-1-carbonsäure und Fulven-6,6-diol in wässriger Lösung **

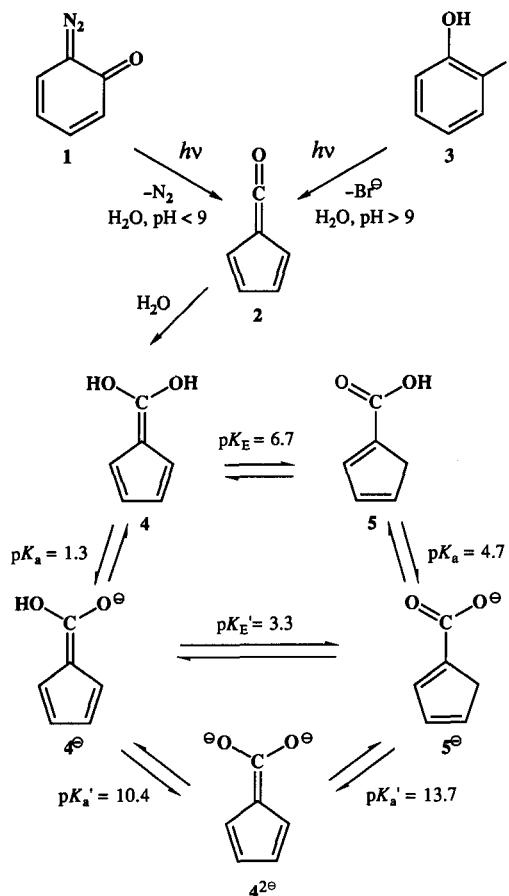
Von Bernhard Urwyler und Jakob Wirz*

Die Zersetzung von Diazoketonen durch Licht wurde schon zu Beginn der organischen Photochemie untersucht^[1]. Chinondiazide (Diazocyclohexadienone) werden kommerziell als Photoresistmaterialien in der Mikrolithographie genutzt^[2]. Wir beschrieben erstmals den Mechanismus der photochemischen Ringverengung von *o*-Chinondiaziden und identifizierte Cyclopentadienylcarbonsäuren als die Endprodukte der Photolyse in wässriger Lösung^[3]. Neuere kinetische Untersuchungen dieser Photoreaktion führten allerdings zu widersprüchlichen Interpretationen^[4].

[*] Prof. Dr. J. Wirz, Dipl.-Chem. B. Urwyler
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Klingelbergstrasse 80, CH-4056 Basel (Schweiz)

[**] Diese Arbeit ist Teil des Projekts Nr. 2000-5.515 des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung. Sie wurde von den Firmen Ciba-Geigy, Sandoz und F. Hoffmann-LaRoche sowie von der Ciba-Stiftung gefördert.

Als primäres Photoprodukt der Stammverbindung 1,2-Benzochinondiazid **1** in einer Stickstoffmatrix wurde IR-spektroskopisch 6-Fulvenon **2** identifiziert^[5]. Wir erzeugten das Keten **2** durch Laser-Blitzlichtphotolyse von **1**^[6] sowie von 2-Bromphenol **3**^[7] und berichten hier über seine Reaktionskinetik in wässriger Lösung (Schema 1). Die Hydrolyse von **2** führt über das metastabile Zwischenprodukt 6,6-Fulvendiol **4** zu 1,3-Cyclopentadien-1-carbonsäure **5**. Die Kombination der beiden Dissoziationskonstanten der OH- und CH-Säure **5** mit den kinetischen Daten des Zerfalls von **4** ermöglicht die erste vollständige Charakterisierung des Gleichgewichts und der Kinetik der Enolisierung einer Carbonsäure^[8].



Schema 1. Alle Gleichgewichtskonstanten sind Konzentrationsquotienten in wässriger Lösung ($I = 0.1 \text{ M}$, $24 \pm 2^\circ\text{C}$).

Die Quantenausbeute der Photohydrolyse von 2-Bromphenol **3** fällt in saurer Lösung [$\text{pH} < \text{pK}_a(3) = 8.45$]^[9] stark ab^[7], und 1,2-Benzochinondiazid **1** wiederum zersetzt sich in basischen Lösungen. Für die Blitzlichtphotolyse (Excimer-Laser 248 oder 308 nm, ca. 100 mJ pro Puls, Pulsbreite ca. 25 ns) wurde daher in sauren Lösungen **1**, in basischen Lösungen **3** (jeweils ca. $0.5 \times 10^{-4} \text{ M}$, $24 \pm 2^\circ\text{C}$) als Vorläufer für das Keten **2** verwendet. Kontrollversuche mit schwach basischen Lösungen bestätigten, daß **1** und **3** bei der Photohydrolse die gleichen Folgeprodukte liefern. Alle Lösungen mit Protonenkonzentrationen im Bereich von 10^{-1} bis 10^{-13} M wurden durch Zugabe von NaCl auf eine Ionenstärke $I = 0.1 \text{ M}$ eingestellt. Nur in stark basischen Lösungen wurde die Reaktion durch gelösten Sauerstoff beeinflußt (siehe unten). In den übrigen Fällen wurden daher meist luftgesättigte Lösungen verwendet. Bei Zugabe basischer Puffer wie Tris(hydroxymethyl)methylamin, Phosphat und Borax reagierte das Keten **2** mit den basischen Pufferkomponenten, so daß

kein **4** gebildet wurde. Zur Einstellung schwach basischer Lösungen konnte daher nur verdünnte NaOH verwendet werden. Diese Lösungen wurden unter Argon hergestellt und mit einer Glaselektrode kontrolliert.

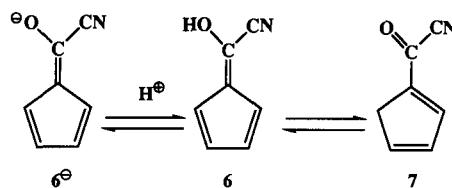
Ein Gemisch aus Dimeren von **5** ist durch Reaktion des Cyclopentadienyl-Anions mit CO₂ leicht zugänglich^[10]. Die monomere Säure **5**^[11] konnte durch fraktionierende Vakuumsublimation ($3 \times 10^{-2} \text{ Torr}$, 180°C) der Dimere isoliert werden. Sie kann bei -70°C in kristalliner Form aufbewahrt werden und ist in verdünnter wässriger Lösung bei Raumtemperatur viele Stunden stabil. Zweifache Deprotierung in wässriger Base führt reversibel zum konjugaten Dianion **4**^{2⊖}, das allerdings nur bei strengem Ausschluß von Luft haltbar ist. Die OH- und CH-Dissoziationskonstanten (Konzentrationsquotienten bei $I = 0.1 \text{ M}$) von **5** wurden durch spektrophotometrische Titration^[12] bestimmt: $\text{pK}_a = 4.71 \pm 0.02$, $\text{pK}_a' = 13.71 \pm 0.04$. Für die Bestimmung von K_a mußte die NaOH-Konzentration bis 1.2 M erhöht werden. Zur Umrechnung auf $I = 0.1 \text{ M}$ wurde die H_2^- -Säurefunktion von *Yagil*^[13] verwendet. Ein möglicher systematischer Fehler dieses Vorgehens dürfte maximal $\pm 0.1 \text{ pK}$ -Einheiten betragen.

Bei der Blitzlichtphotolyse basischer Lösungen von **3** wurde im Bereich von 280 bis 320 nm zeitlich aufgelöst die Bildung und der Zerfall eines kurzlebigen Zwischenprodukts beobachtet (vgl. Einschub in Abb. 1). Beide Reaktionen gehorchen einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung ($\tau_1 = 1 \mu\text{s}$, $\tau_2 = 7 \mu\text{s}$ bei $\text{pH} \approx 10$). Unterhalb 280 nm machte sich auch die erste Reaktion als Absorptionszerfall bemerkbar. Da das Absorptionsmaximum von **2** bei 260 nm liegt^[5], wird die erste Reaktion der Hydrolyse des Ketens **2** zum Endiol **4** zugeordnet, eine Annahme, die durch die im folgenden beschriebenen Ergebnisse zur Gewißheit erhärtet wird.

Die Geschwindigkeit der Hydrolyse von **2** blieb in wässriger Lösung von pH 2 bis 11 konstant: $k_0 = (9.0 \pm 0.4) \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. In basischen Lösungen ($\text{pH} > 11$) nahm sie mit der Hydroxy-Ionen-Konzentration zu. Lineare Regression der Meßwerte im Bereich $[\text{OH}^\ominus] = 10^{-3}$ bis 10^{-1} M ergab den Achsenabschnitt $k_0 = (9.5 \pm 0.1) \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ und die Steigung $k_{\text{OH}^\ominus} = (4.8 \pm 0.1) \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Ähnliche Reaktionsprofile fanden *Tidwell, Kresge* et al. für die Hydrolyse von Alkyl- und Arylketenen^[14].

Bei Zugabe von KCN zu einer Lösung von **3** in wässriger NaOH ($3 \times 10^{-4} \text{ M}$) erhöhte sich die Geschwindigkeit des Zerfalls von **2** linear mit der Cyanidkonzentration ($k_{\text{KCN}} = (1.6 \pm 0.2) \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), und die Intensität des Zerfalls von **4** verminderte sich ebenfalls linear. Die Bildung eines neuen Photoprodukts ($\lambda_{\text{max}} = 340 \text{ nm}$) in Gegenwart von KCN wurde durch 400 MHz ¹H-NMR-Spektroskopie bestätigt: Nach Bestrahlung ($\lambda > 300 \text{ nm}$) von **3**[⊖] (10 mg) in 10 mL D₂O/KCN (1 M) zeigte das Spektrum neue Signale gleicher Intensität bei $\delta(\text{J}[\text{Hz}]) = 6.81$ (d, 4) 6.79 (d, 4), 6.57 (dd, 4, 2) und 6.46 (dd, 4, 2), die wir 6-Cyanfulven-6-olat **6**[⊖] zuordnen. Versuche, das Enol **6** zu isolieren, schlugen fehl. Vermutlich tautomerisiert **6** zum Cyclopentadien **7**, das dann ein komplexes Produktgemisch liefert.

Die Ketonisierung des Endiols **4** zur Carbonsäure **5** wurde bei 315 nm verfolgt. Das V-förmige Reaktionsprofil flacht im sauren wie im basischen Bereich zu einem konstanten



Wert von ca. 10^6 s^{-1} ab (Abb. 1, Kurve b). Dies zeigt klar, daß dem Zerfall von **4** zwei Säure-Base-Gleichgewichte vorgelagert sind. Im Bereich pH 2 bis 10 liegt vorwiegend das Monoanion $\mathbf{4}^\ominus$ vor. Dessen Reaktionsprofil entspricht denjenigen einfacher Enole^[15]. Die maximale Lebensdauer von $\mathbf{4}^\ominus$ beträgt ca. 20 ms bei pH = 6. Wegen des Gleichgewichts mit dem reaktiveren Dianion $\mathbf{4}^{2\ominus}$ nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit der OH^\ominus -Konzentration zu und erreicht ihren maximalen Wert bei dem Wert, bei dem sich das Gleichgewicht zum Dianion verschiebt. Mit steigender H^\oplus -Konzentration nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit infolge C-Protonierung von $\mathbf{4}^\ominus$ ebenfalls zu; die Abflachung in starker Säure zeigt die Verschiebung des Gleichgewichts zum weniger reaktiven neutralen Endiol **4** an. Da, wie üblich^[15], die C-Protonierung vom Endiol oder von dessen Anionen geschwindigkeitsbestimmend ist, hat das Geschwindigkeitsgesetz^[16] für die Ketonisierung des Enols **4** die Form (a).

$$\log(k_{\text{beob}}) = \log \left\{ k + \frac{k' K_a}{[\text{H}^\oplus]} + \frac{k'' K_a K_a'}{[\text{H}^\oplus]^2} \right\} - \log \left\{ 1 + \frac{K_a}{[\text{H}^\oplus]} + \frac{K_a K_a'}{[\text{H}^\oplus]^2} \right\} \quad (\text{a})$$

Die Anpassung der Funktion (a) an die Meßwerte k_{beob} nach der Methode der kleinsten Quadrate lieferte die Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung der Ketonisierung von **4** ($k = (1.08 \pm 0.08) \times 10^6 \text{ s}^{-1}$) und $\mathbf{4}^{2\ominus}$ ($k'' = (9.6 \pm 0.9) \times 10^5 \text{ s}^{-1}$) sowie die beiden Dissoziationskonstanten von **4** ($\text{p}K_a = 1.31 \pm 0.05$, $\text{p}K_a' = 10.4 \pm 0.1$). Infolge mangelhafter Pufferung der Lösungen bei der Bestimmung des zweiten Umschlagspunkts rechnen wir hier mit einem systematischen Fehler von zusätzlich maximal $\pm 0.1 \text{ p}K$ -Einheiten. Die „unkatalysierte“ Reaktion des Anions $\mathbf{4}^\ominus$ lieferte erwartungsgemäß keinen signifikanten Beitrag zur beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit ($k' < 40 \text{ s}^{-1}$).

Blitzlichtphotolyse ($\lambda = 308 \text{ nm}$) von 2-Bromphenol **3** in 1 M NaOH lieferte das Dianion $\mathbf{4}^{2\ominus}$ innerhalb 100 ns nach der Anregung. Dessen Oxidation durch Sauerstoff in belüfteter Lösung konnte so direkt beobachtet werden; sie erfolgt nahezu diffusionskontrolliert: $k_{\text{O}_2} = (4.70 \pm 0.05) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Tatsächlich liegen z. B. die in THF/HMPA (Hexamethylphosphorsäuretriamid) gemessenen Oxidationspotentiale der Dilithiumsalze von Phenyl- und Diphenylessigsäure mit -0.62 V bzw. -0.67 V (gegen SCE)^[17] im Bereich des ersten Reduktionspotentials von Sauerstoff in wässriger Lösung (1 M NaOH, -0.563 V)^[18].

Die Gleichgewichtskonstante für die Enolisierung der Carbonsäure **5** läßt sich über den in Schema 1 gezeigten thermodynamischen Kreisprozeß berechnen: $\text{p}K_E = \text{p}K_a(\mathbf{5}) + \text{p}K_a(\mathbf{5}) - \text{p}K_a(\mathbf{4}) - \text{p}K_a(\mathbf{4}) = 6.7 \pm 0.2$. Das angegebene Fehlerintervall berücksichtigt nach dem Gesetz der Fehlerfortpflanzung auch die oben erwähnten vorsichtigen Schätzungen möglicher systematischer Fehler in $\text{p}K_a(\mathbf{4})$ und $\text{p}K_a(\mathbf{5})$. Für die Enolisierungskonstante des Carbonsäure-Anions $\mathbf{5}^\ominus$ findet man entsprechend $\text{p}K_E = \text{p}K_a(\mathbf{5}) - \text{p}K_a(\mathbf{4}) = 3.3 \pm 0.2$. Der Enolgehalt der Carbonsäure **5** ist nach diesen Befunden nahezu neun Größenordnungen höher als derjenige von Mandelsäure^[8]. Interessant ist auch ein Vergleich der $\text{p}K_a$ -Werte von **4** mit denjenigen der strukturverwandten Kohlensäure $\text{CO}(\text{OH})_2$: $\text{p}K_a = 3.9$, $\text{p}K_a' = 10.3$ ^[19]. Der hohe Enolgehalt von **5** und die hohe Acidität des Endiols **4** sind Ausdruck der Stabilisierung der elektronenreichen Dioxyfunktion durch Ladungstransfer in den Fünfring.

Abbildung 1 zeigt zusammenfassend die Reaktionsgeschwindigkeitsprofile der Hydrolyse des Ketens **2**, der Keto-

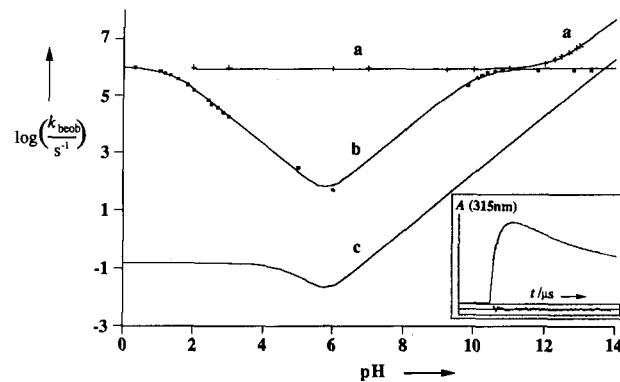


Abb. 1. Geschwindigkeitsprofile für a) die Hydrolyse von **2**, b) die Ketonisierung von **4** und c) die Enolisierung von **5**. Alle pH-Angaben in dieser Arbeit bezeichnen Protonenkonzentrationen und nicht -aktivitäten. Die Protonenkonzentrationen wurden im Bereich pH 1 bis 3 mit HCl, bei 5 und 6 durch Verdünnungsreihen mit Essigsäurepuffer und ab 9.8 mit NaOH eingestellt; $I = 0.1 \text{ M}$. Das eingeschobene Diagramm zeigt die Spur der Bildungs- und Zerfallskinetik des Zwischenprodukts **4** bei pH = 10.

nisierung des Endiols **4** und der daraus über die Gleichgewichtskonstanten berechneten Geschwindigkeit der Enolisierung von **5**. Man beachte, daß die Enolisierung durch Base, aber kaum durch Säure katalysiert wird. Das leicht zugängliche Dianion $\mathbf{4}^{2\ominus}$ könnte als reaktive, sehr elektronenreiche Dienkomponente für Synthesezwecke von Interesse sein.

Eingegangen am 15. März 1990 [Z 3859]

- [1] H. D. Roth, *Angew. Chem. 101* (1989) 1220; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 28* (1989) 1193.
- [2] a) F. A. Vollenbroek, W. P. M. Nijssen, C. M. J. Mutsaers, M. J. H. J. Geomini, M. E. Reuhman, R. J. Visser, *Polym. Eng. Sci. 29* (1989) 928; b) W. S. Deforest: *Photoresist: Materials and Processes*, McGraw-Hill, New York 1975, S. 132.
- [3] O. Süs, *Justus Liebigs Ann. Chem. 556* (1944) 65, 85.
- [4] a) K. Nakamura, S. Udagawa, K. Honda, *Chem. Lett. 1972*, 763; b) K. Tanigaki, T. W. Ebbesen, *J. Am. Chem. Soc. 109* (1987) 5883; *J. Phys. Chem. 93* (1989) 4531; c) J. A. Delaire, J. Faure, F. Hassine-Renou, M. Soreau, *New J. Chem. 11* (1987) 15; d) M. Tsuda, S. Oikawa, K. Nagayama, *Chem. Pharm. Bull. 35* (1987) 1; e) T. Shibata, K. Koseki, T. Yamaoka, M. Yoshizawa, H. Uchiki, T. Kobayashi, *J. Phys. Chem. 92* (1988) 6269.
- [5] M. S. Baird, I. R. Dunkin, N. Hacker, M. Poliakoff, J. J. Turner, *J. Am. Chem. Soc. 103* (1981) 5190.
- [6] a) M. Yagihara, Y. Kitahara, T. Asao, *Chem. Lett. 1974*, 1015; b) R. Clining, F. M. Dean, G. H. Mitchell, *Tetrahedron 30* (1974) 4065.
- [7] C. Guyon, P. Boule, J. Lemaire, *Tetrahedron Lett. 23* (1982) 1581; *New J. Chem. 11* (1987) 685.
- [8] Siehe auch die Untersuchung des Enols von Mandelsäure: Y. Chiang, A. J. Kresge, P. Pruszynski, N. P. Schepp, J. Wirz, *Angew. Chem. 102* (1990) 810; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 29* (1990), Nr. 7.
- [9] P. D. Bolton, F. M. Hall, I. H. Reece, *J. Chem. Soc. B 1966*, 717.
- [10] D. Peters, *J. Chem. Soc. 1961*, 1042.
- [11] $\text{Fp.} = 70^\circ \text{C}$ (Zers., vermutlich Dimerisierung); UV [$\lambda_{\text{max}}[\text{nm}](\log \varepsilon)$] in H_2O : 277 (3.9); in NaOH, 0.1 M: 272 (3.8); $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CD}_3\text{CN}/\text{CD}_3\text{ONa}$): $\delta = 7.38$ (m), 6.72 (dd, $J = 6, 2 \text{ Hz}$), 6.62 (m), 3.25 (m). In $\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$ (1 M) verschwinden die Signale aller Protonen durch Austausch mit dem Lösungsmittel.
- [12] H. Gampp, M. Maeder, C. J. Meyer, A. D. Zuberbühler, *Talanta 32* (1985) 95.
- [13] G. Yagil, *J. Phys. Chem. 71* (1967) 1034.
- [14] A. D. Allen, T. T. Tidwell, *J. Am. Chem. Soc. 109* (1987) 2774; A. D. Allen, A. J. Kresge, N. P. Schepp, T. T. Tidwell, *Can. J. Chem. 65* (1987) 1719.
- [15] Y. Chiang, M. Hojatti, J. R. Keefe, A. J. Kresge, N. P. Schepp, J. Wirz, *J. Am. Chem. Soc. 109* (1987) 4000; Y. Chiang, A. J. Kresge, J. A. Santabella, J. Wirz, *ibid. 110* (1988) 5506.
- [16] Eine detaillierte Analyse der Reaktionskinetik von **4** und dessen Benzodervative wird in einer ausführlichen Veröffentlichung gegeben werden.
- [17] P. Renaud, M. A. Fox, *J. Am. Chem. Soc. 110* (1988) 5705.
- [18] G. Milazzo, S. Caroli: *Tables of Standard Electrode Potentials*, Wiley-Interscience, New York 1978.
- [19] R. P. Bell: *The Proton in Chemistry*, 2. Aufl., Chapman and Hall, London 1973, S. 93.