

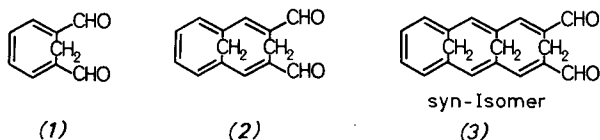
Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Ein-sendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzu-teilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vor-dringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Aus-druck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

CH₂-Überbrückte [4n + 2]Annulene nach einem Baukasten-Prinzip^[**]

Von Emanuel Vogel, Hans M. Deger, Johannes Sombroek, Jürgen Palm, Arwed Wagner und Johann Lex^[*]

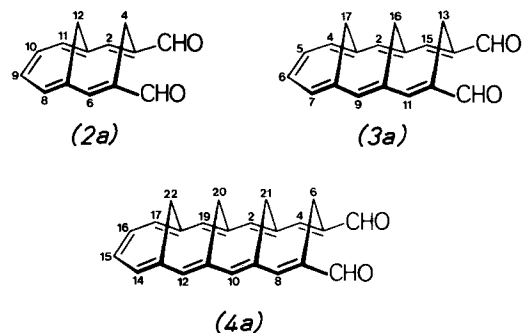
Professor Wolfgang Lüttke zum 60. Geburtstag gewidmet

Seit der Synthese der 10π-Hückel-Aromaten 1,6-Methano-, 1,6-Oxido- und 1,6-Imino[10]annulen^[1] versuchen wir, homologe Reihen überbrückter [4n + 2]Annulene mit Acen-Perimeter präparativ zu erschließen. Im Hinblick auf ein tie-



feres Verständnis der Hückel-Regel interessieren uns vor-zugsweise Reihen, bei denen die Glieder mit zwei und mehr Brücken die für das Auftreten von aromatischem Charakter geometrisch relativ günstige *syn*- bzw. *all-syn*-Konfigura-tion^[2] besitzen. Die Entwicklung derartiger [4n + 2]Annulen-Reihen erfordert neue Strategien, denn die bisherigen Ver-fahren bieten kaum eine Chance, über die überbrückten [14]Annulene hinaus vorzudringen^[2]. Als potentielle Schlüs-selverbindungen betrachten wir den Cycloheptatrien-1,6-di-carbaldehyd (1)^[3] und die homologen α,ω-Dialdehyde (2), (3) und (4).

Nachdem sich der aus 1*H*-3,8-Methano-cyclopropa[10]an-nulen erhaltene Dialdehyd (2)^[4] als einheitliches *syn*-Kon-former (2a) erwiesen hatte, bestand Grund zur Annahme, daß (3) und (4) ebenfalls in der *syn*-Konformation [(3a) bzw. (4a)] vorliegen. Unter dieser Prämisse sollte die Synthese der potentiell aromatischen 1,6-Methano[10]annulen-Homolo-

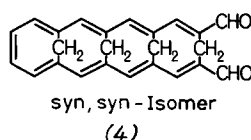


gen mit 14, 18 und 22 π-Elektronen sowie der Aufbau von Reihen der den Kohlenwasserstoffen entsprechenden [4n + 3]Annulenylium-Ionen, [4n + 3]Annulene, [4n + 1]-Annulenylium-Anionen und anderer Annulen-Verbindun-gen im wesentlichen nur eine Frage des experimentellen Aufwands und der Existenzfähigkeit der betreffenden Mole-küle sein.

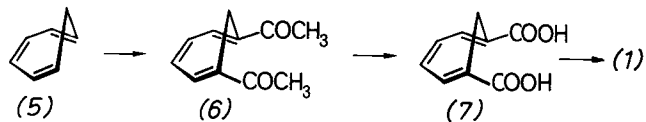
Wir haben jetzt gefunden, daß sich ausgehend von (1) die homologen α,ω-Dialdehyde (2), (3) und (4) mit der ge-wünschten *syn*-Konformation – und damit sehr wahrschein-lich auch zahlreiche der oben aufgeführten [4n + 2]Annulene und Derivate – nach einem Baukasten-Prinzip gewinnen las-sen.

1. Cycloheptatrien-1,6-dicarbaldehyd (1): Die Notwendig-keit für eine rationelle Synthese des bisher nur mühsam zu-gänglichen Dialdehyds (1)^[3] legte Versuche nahe, das tech-nisch verfügbare Cycloheptatrien (5) durch Acylierung^[5] in (1) oder geeignete Vorstufen umzuwandeln. Über die Acety-lierung von (5) ist es nunmehr gelungen, einen ergiebigen Weg zu (1) zu eröffnen.

Cycloheptatrien (5) ergibt mit Acetylchlorid/Zinkchlorid in Eisessig/Dichlormethan (–30 °C; 4 h) als Hauptprodukt



1-Acetylcycloheptatrien (Kp = 42–44 °C/0.1 Torr; Ausb. 45–50%). Für die Einführung der zweiten Acetylgruppe war es notwendig, die Monoacetylverbindung zu isolieren und mit dem aggressiveren Acetylierungssystem Acetylchlorid/Alu-



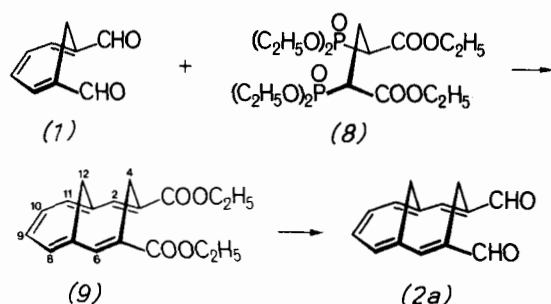
miniumchlorid in siedendem Dichlormethan (2 h) umzuset-zen. Es entstand das erwartete 1,6-Diacetylcycloheptatrien (6) [Kp = 123–125 °C/0.5 Torr; hellgelbe Kristalle vom Fp = 44–45 °C (Pentan); Ausb. 50%; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.4 (s, 6H, 2CH₃), 3.0 (s, 2H, H-7), 7.0 (AA'BB'-System, 4H, H-2, 3, 4, 5); UV (Cyclohexan): λ_{max} = 232 nm (ε = 22000), 309 (5500)]. Durch Haloform-Reaktion (Natriumhydroxid/Brom in Wasser-Dioxan) wird (6) zur Cyclo-heptatrien-1,6-dicarbonsäure (7)^[6] abgebaut (Ausb. 66%). Die Dicarbonsäure-Dialdehyd-Umwandlung kann über Di-ester und Diol erfolgen, doch erweist es sich als vorteilhafter, aus der Säure mit Thionylchlorid (Pyridin-katalysiert; 55 °C) das Disäuredichlorid zu bereiten und es mit Lithium-*tert*-butoxyhydridoaluminat in Tetrahydrofuran (–70 °C) zu re-

[*] Prof. Dr. E. Vogel, Dr. H. M. Deger, Dr. J. Sombroek, Dipl.-Chem. J. Palm, Dipl.-Chem. A. Wagner, Dr. J. Lex
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

[**] Der Deutschen Shell Chemie GmbH danken wir für kostengünstiges Cycloheptatrien.

duzieren (Ausb. 61%). Nach dieser „Cycloheptatrien-Route“ ist es verhältnismäßig leicht möglich, (1) in 100-g-Mengen herzustellen.

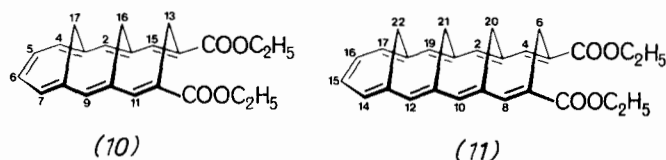
2. Homologisierungs-Sequenz: Für die Homologisierung von (1) zu (2a) bietet sich als entscheidender erster Schritt eine Carbonylolefinierung mit dem bifunktionellen Wittig-Horner-Agens (8) an. Das bisher unbekannte (8) erhielten wir neben anderen Produkten durch Michaelis-Arbuzov-Reaktion von α,α' -Dibromglutarsäurediethylester (Meso- und Racemform) mit Triethylphosphit (8 h; 160 °C). Aus dem Produktgemisch läßt sich (8) in der für synthetische Zwecke ausreichenden Reinheit von ca. 95%^[7] durch zweimalige Destillation über eine 30 cm-Vigreux-Kolonnen abtrennen [$K_p=185\text{--}195\text{ °C}/10^{-5}$ Torr; Ausb. 31%; GC/MS: $m/e=460$ (M^+ , <1%)]. Da das ^{31}P -NMR-Spektrum von (8) zwei eng beieinanderliegende Resonanzen zeigt, ist anzunehmen, daß (8) ebenfalls ein Stereoisomeren-Gemisch ist. (8) ergibt mit Natriumhydrid das Bisphosphonatdicarbanion, das nach Aufnahme in Benzol für Olefinierungsreaktionen gebrauchsfertig ist.



Die Nützlichkeit von (8) wurde durch Umsetzung mit (1) im Molverhältnis 1:1 in Dichlormethan-Benzol (Rückfluß, 3 h) demonstriert. Obwohl Ringschlüsse mit bifunktionellen Olefinierungsagentien vielfach unbefriedigend verlaufen^[8], gewann man hierbei (9) nach Chromatographie des Reaktionsprodukts an Silicagel (Ether/Pentan 1:1)^[9] in Ausbeuten von 48–54%. Zur Umwandlung von (9) in (2a) wurde der Diester zum Diol reduziert (mit Diisobutylaluminiumhydrid in Benzol; Raumtemperatur; $F_p=130\text{--}131\text{ °C}$; Ausb. 74%) und dieses anschließend oxidiert (mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyanbenzochinon in Dioxan; Raumtemperatur; Ausb. 85%).

Die besprochene Dreistufen-Folge ist ebenso gut geeignet, um aus (2) das nächsthöhere Homologe (3) aufzubauen; wesentliche Modifikationen der Reaktionsbedingungen sind nicht erforderlich [Ausbeuten in den jeweiligen Stufen 58%, 71% bzw. 75%; zu den Eigenschaften von (3) siehe Tabelle 1]. Daß man es bei (3) sowohl im Kristall als auch in Lösung mit dem erwarteten *syn*-Konformer (3a) zu tun hat, wird durch Röntgen-Strukturanalyse^[10] bzw. durch chemische Umwandlungen belegt.

Tabelle 1. Physikalische Daten der α,ω -Polyendialdehyde (2a), (3a) und (4a) und der entsprechenden Diethylester (9), (10) bzw. (11).



(2a), $F_p=215\text{--}216\text{ °C}$ (Zers.) (Chloroform/Ether); gelbe Kristalle; UV (Dioxan): $\lambda_{\max}=288\text{ nm}$ ($\epsilon=59\,300$), 369 (4550); IR (KBr): 1662 cm^{-1} (C=O); $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta=0.64$ und 4.18 (AX-System, $J=12.5\text{ Hz}$, 2H, H-12), 3.33 und 4.92 (AX-System, $J=16.5\text{ Hz}$, 2H, H-4), 7.17 (s, 2H, H-2, 6), 6.78–7.30 (AA'XX'-System, 4H, H-8, 9, 10, 11), 9.37 (s, 2H, 2 CHO)

(3a), $F_p=264\text{--}267\text{ °C}$ (Zers.) (Dichlormethan); karminrote Nadeln; UV (Dioxan): $\lambda_{\max}=326\text{ nm}$ ($\epsilon=80\,900$), 334 (81\,600), 409 (5\,300); IR (CsI): 1668

cm^{-1} (C=O); $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): $\delta=-0.22$ und 3.27 (AX-System, $J=13.2\text{ Hz}$, 2H, H-17), 3.43 und 4.37 (AX-System, $J=15.3\text{ Hz}$, 2H, H-16), 3.53 und 4.85 (AX-System, $J=16.2\text{ Hz}$, 2H, H-13), 6.75–7.22 (AA'XX'-System mit 2 s, 8H, H-2, 4, 5, 6, 7, 9, 11, 15), 9.22 (s, 2H, 2 CHO)

(4a), Zers. $>300\text{ °C}$ (Dichlormethan); rotviolette Nadeln; UV (Dioxan): $\lambda_{\max}=251\text{ nm}$ ($\epsilon=28\,100$), 363 (119\,000), 463 (Sch, 8800); IR (CsI): 1680 cm^{-1} (C=O); $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): $\delta=-0.64$ und 2.59 (AX-System, $J=13.5\text{ Hz}$, 2H, H-22), 2.78 und 3.50 (AX-System, $J=16.4\text{ Hz}$, 2H, H-20), 3.43 und 4.88 (AX-System, $J=16.8\text{ Hz}$, 2H, H-6), 3.93 und 4.60 (AX-System, $J=15.2\text{ Hz}$, 2H, H-21), 6.74 (s, 2H, H-2, 10), 6.83 (s, 2H, H-12, 19), 7.18 (s, 2H, H-4, 8), 7.27 (deg. AA'XX'-System, 4H, H-14, 15, 16, 17), 9.27 (s, 2H, 2 CHO)

(9), $F_p=75\text{--}76\text{ °C}$ (Hexan); hellgelbe Nadeln; UV (Dioxan): $\lambda_{\max}=278\text{ nm}$ ($\epsilon=42\,100$), 358 (5000); IR (KBr): 1696 cm^{-1} (C=O); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta=0.30$ und 4.00 (AX-System, $J=12.1\text{ Hz}$, 2H, H-12), 3.75 und 4.93 (AX-System, $J=16.3\text{ Hz}$, 2H, H-4), 6.70–7.12 (AA'XX'-System, 4H, H-8, 9, 10, 11), 7.63 (s, 2H, H-2, 6), 1.32 und 4.25 (t bzw. q, 10H, 2 C_2H_5)

(10), $F_p=162\text{--}163\text{ °C}$ (Methanol); orangefarbene Nadeln; UV (Dioxan): $\lambda_{\max}=317\text{ nm}$ ($\epsilon=81\,200$), 339 (Sch, 68\,900), 397 (5650); IR (CsI): 1695 cm^{-1} (C=O); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta=-0.36$ und 3.17 (AX-System, $J=12.9\text{ Hz}$, 2H, H-17), 3.35 und 4.22 (AX-System, $J=15.9\text{ Hz}$, 2H, H-16), 3.94 und 4.97 (AX-System, $J=16.5\text{ Hz}$, 2H, H-13), 6.92 (s, 2H, H-2, 9), 7.20–6.78 (AA'XX'-System, 4H, H-4, 5, 6, 7), 7.45 (s, 2H, H-11, 15), 1.29 und 4.22 (t bzw. q, 10H, 2 C_2H_5)

(11), $F_p=168\text{--}169\text{ °C}$ (Methanol); rote Nadeln; UV (Dioxan): $\lambda_{\max}=247$ ($\epsilon=27\,000$), 356 (116\,000), 424 (8400); IR (CsI): 1710 cm^{-1} (C=O); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta=-0.80$ und 2.50 (AX-System, $J=13.2\text{ Hz}$, 2H, H-22), 2.71 und 3.43 (AX-System, $J=16.2\text{ Hz}$, 2H, H-20), 3.77 und 4.49 (AX-System, $J=15.4\text{ Hz}$, 2H, H-21), 3.99 und 5.00 (AX-System, $J=16.9\text{ Hz}$, 2H, H-6), 6.63 (s, 2H, H-2, 10), 7.11 (s, 2H, H-12, 19), 7.20 (deg. AA'XX'-System, 4H, H-14, 15, 16, 17), 7.37 (s, 2H, H-4, 8), 1.28 und 4.21 (t bzw. q, 10H, 2 C_2H_5)

Eine zweite Wiederholung des Homologisierungs-Verfahrens ermöglichte es schließlich, von (3) zu (4) zu gelangen. In diesem Falle sank jedoch beim Ringschluß die Ausbeute auf 22–24%, was darauf zurückzuführen sein dürfte, daß (3) aufgrund des vergrößerten Abstands der Aldehyd-Funktionen sterisch nicht so gut auf das Wittig-Horner-Agens abgestimmt ist wie (1) und (2) und daß bei (3) wegen verminderter Löslichkeit in relativ hoher Verdünnung gearbeitet werden muß. Reduktions- und Oxidationsschritt hingegen erfolgen auch hier problemlos.

Nach der von J. Lex durchgeführten Röntgen-Strukturanalyse^[11] liegt Verbindung (4) ebenfalls in der *syn*-Konformation [(4a)] vor. Wie aus spektroskopischen Vergleichen gefolgert werden kann, trifft diese Konformation mit großer Wahrscheinlichkeit auch für die Verbindung in Lösung zu. Über den genaueren räumlichen Bau von (4a), insbesondere über die – die Konjugation offenbar nicht entscheidend behindernde – deutliche Krümmung des Polyensystems gibt das Seitenprofil des Moleküls Auskunft (Abb. 1).

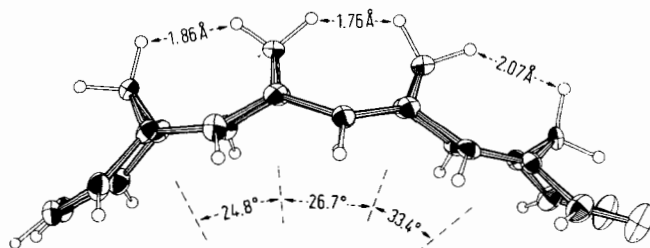


Abb. 1. Längsseiten-Profil von (4a).

3. Annulen-Bildung: Das für die Umwandlung der α,ω -Polyendialdehyde (1) und (2a)–(4a) in die entsprechenden überbrückten $[4n+2]$ Annulene – sowie in zahlreiche aus den Annulenen selbst nicht erhältliche Substitutionsprodukte – vorgesehene allgemeine Reaktionsschema ist am Beispiel der bereits realisierten Synthesen des *syn*-1,6:8,13-Bismethano[14]annulens^[4] und des *syn*,*syn*-1,6:8,17:10,15-Trismethano[18]annulens^[12] erkennbar. Es setzt sich aus folgenden Teilschritten (in speziellen Fällen als Eintopfverfahren durchführbar) zusammen: 1) Einbau der noch erforderlichen

beiden C-Atome als C₁-Einheiten (diese können durch ein S-Atom miteinander verknüpft sein^[4]) durch Carbonylolefinierung unter Bildung einer Polyenverbindung mit (4n+2) π-Elektronen, 2) Ringschluß der Polyenverbindung durch einen thermisch erlaubten und durch die Molekülgeometrie begünstigten disrotatorischen (4n+2)π-elektrocyclischen Prozeß zu einem Dihydroannulen und 3) Erzeugung des Annulens durch β-Eliminierung eines bei der Olefinierung eingeführten Hilfssubstituenten oder durch (in situ) Dehydrierung. Die Attraktivität dieses Schemas liegt in der Variationsbreite des eröffnenden Olefinierungsschritts sowie, methodisch gesehen, in der synthetischen Nutzung von bisher nur wenig bekannten elektrocyclischen Prozessen mit (4n+2) π-Elektronen (n>1)^[13]. Zur Gewinnung von überbrückten [4n+3]Annulenylium-Ionen, [4n+3]Annulenen, Aza[4n+2]annulenen etc. erscheint es nützlich, sich an der Chemie des Synthons Phthaldialdehyd zu orientieren.

Eingegangen am 11. September 1978
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht [Z 355]

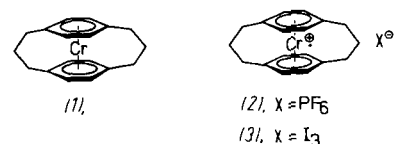
- [1] E. Vogel in: Aromaticity. Chem. Soc. Spec. Publ. Nr. 21, S. 113 (1967).
- [2] E. Vogel, Pure Appl. Chem. 28, 355 (1971).
- [3] E. Vogel, R. Feldmann, H. Düwel, Tetrahedron Lett. 1970, 1941.
- [4] E. Vogel, J. Sombroek, W. Wagemann, Angew. Chem. 87, 591 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 564 (1975).
- [5] Acylierungen von Cycloheptatrien zu 1-Acylcycloheptatrienen beschrieben J. A. Blair und C. J. Tate, J. Chem. Soc. C 1971, 1592; siehe auch T. Asao, S. Kuroda, K. Kato, Chem. Lett. 1978, 41.
- [6] R. Darms, T. Threlfall, M. Pesaro, A. Eschenmoser, Helv. Chim. Acta 46, 2893 (1963). Die Ausbeute an (7) läßt sich auf 47% (bezogen auf 1-Acetylcycloheptatrien) steigern, wenn (6) nicht isoliert wird.
- [7] Nach gaschromatographischer Analyse an einer Siliconsäule OV 17 (1.5 m; 200–270 °C).
- [8] K. P. C. Vollhardt, Synthesis 1975, 765.
- [9] Die Chromatographie dient zur Abtrennung des Olefinierungsprodukts (ca. 10%) aus (1) und dem Phosphonatcarbanion [(C₂H₅O)₂PO-CH-COOC₂H₅][⊖], das bei der Umsetzung von (8) mit Natriumhydrid in einer zur Bisphosphonatdicarbanion-Bildung konkurrierenden Retro-Michael-Addition des Monocarbanions von (8) entsteht.
- [10] T. Pilati, M. Simonetta, Acta Crystallogr. B 33, 851 (1977).
- [11] (4a) kristallisiert orthorhombisch, Raumgruppe Pnma, mit a=9.470(2), b=13.474(2), c=13.402(3) Å; ρ_{ber}=1.322 g/cm³ für Z=4, ρ_{exp}=1.326 g/cm³. Die Messung der Intensitäten erfolgte auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer CAD-4 der Firma Enraf Nonius (MoK_α-Strahlung, 3° ≤ θ ≤ 30°). Am Ende der Verfeinerung (alle H-Atome einbezogen) betrug der konventionelle R-Wert 0.043 für 1027 unabhängige Reflexe mit I ≥ 2σ(I).
- [12] W. Wagemann, M. Iyoda, H. M. Deger, J. Sombroek, E. Vogel, Angew. Chem. 90, 988 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 956 (1978).
- [13] Hinweise für das Auftreten disrotatorischer 18π-elektrocyclischer Prozesse in der Porphyrin-Reihe finden sich bei A. W. Johnson, Pure Appl. Chem. 28, 195 (1971).

Strukturuntersuchungen an (η¹²-[3.3]Paracyclophan)chrom(0) und seinem Kation in (η¹²-[3.3]Paracyclophan)chrom(1)-triiodid^[**]

Von Reinhard Benn, Norman E. Blank, Matthias W. Haenel, Jochen Klein, Ali R. Koray, Klaus Weidenhammer und Manfred L. Ziegler^[*]

(η¹²-[3.3]Paracyclophan)chrom(0) (1) wurde durch Cokondensation von [3.3]Paracyclophan und Chrom im Metallver-

dampfer erhalten^[1]. Wir berichten hier über Strukturuntersuchungen an (1) durch dynamische ¹H-NMR-Spektroskopie und über die Röntgen-Strukturanalyse des (η¹²-[3.3]Paracyclophan)chrom(1)-triiodids (3).

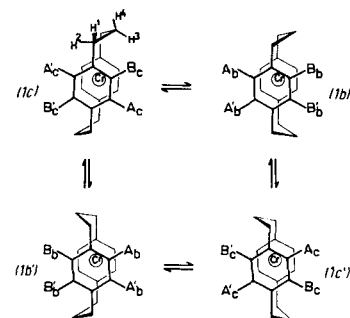


Nach dem ¹H-NMR-Spektrum (270 MHz, ca. 1proz. Lösung in [D₈]Toluol) bei –70 °C liegt (1) in der Sessel- (1c) und Boot-Konformation (1b) im Verhältnis 1:1 vor. Dementsprechend findet man für die zu hohem Feld verschobenen Phenylprotonensignale der Liganden [3.3]Paracyclophan zwischen δ=3.6 und 4.0 zwei AA'BB' oder bei Vernachlässigung der Fernkopplungen (⁴J_{HH} und ⁵J_{HH} ≤ 1.5 Hz) zwei AB-Systeme (vgl. Tabelle 1 und Abb. 1). Die Zuord-

Tabelle 1. Chemische Verschiebung (δ) und Kopplungskonstanten (Hz) von (1b) (Boot) und (1c) (Sessel) [270 MHz, [D₈]Toluol, –70 °C, Standard: Lösungsmittel (δ=2.03)].

	(1b)	(1c)
H ^A	3.79	3.92
H ^B	3.77	3.66
³ J _{AB}	—	5
⁴ J _{AB}	≤ 1.5	—
H ¹ (e)	2.63 (dt, ² J=13 Hz, ³ J≈3 Hz)	
H ² (a)	≈ 1.2 (m)	
H ³ , H ⁴	≈ 2.0 (m)	

nung zu (1c) und (1b) gelingt aufgrund der Kopplungskonstanten J_{AB}^[2]. Die chemischen Verschiebungen der Methy-



Schema 1

lenprotonen von Sessel und Boot werden offensichtlich nicht aufgelöst: Die Absorption bei δ=2.63 (8 H) ordnen wir den „äquatorialen“ Benzylprotonen H¹ von Sessel und Boot zu^[3], für die „axialen“ Benzylprotonen H² und die nichtbenzyli-schen Methylenprotonen H³/H⁴ werden jeweils Multipletts um δ≈1.2 (8 H) und δ≈2.0 (16 H) beobachtet (Tabelle 1, Schema 1). Bei höheren Temperaturen entarten die beiden AB-Systeme zu einem Singulett bei δ=3.76 (8 H, 60 °C); die chemischen Verschiebungen hängen zwischen –90 und –30 °C linear von der Temperatur ab (Abb. 1). Entsprechend koaleszieren die Signale von H¹ und H² und fallen bei 60 °C mit dem Signal von H³/H⁴ bei δ=1.93 (Halbwertsbreite = 5.4 Hz, 12 H) zusammen. Eine Linienformanalyse^[4], bei der das dynamische Verhalten der Phenylprotonen mit vier austauschenden AB-Systemen unter Vernachlässigung direkter Sessel-Sessel- und Boot-Boot-Umlagerungen (Schema 1) zugrundegelegt wurde, ergab für den Umlappprozeß zwischen Sessel (1c) und Boot (1b) die Aktivierungsparameter E_a=11.68±0.22 (48.9±0.9) kcal/mol (kJ/mol), ΔH[‡]=11.20±0.22 (46.9±0.9) kcal/mol (kJ/mol) und

[*] Priv.-Doz. Dr. M. W. Haenel [*], Dr. R. Benn, J. Klein, Dipl.-Chem. N. E. Blank

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim/Ruhr

Prof. Dr. M. L. Ziegler [*], Dipl.-Chem. A. R. Koray, Dr. K. Weidenhammer
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[*] Korrespondenzautoren.

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.