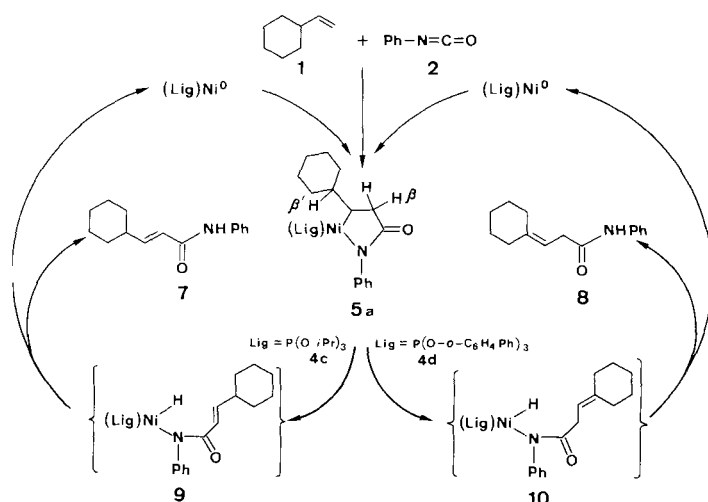


Dieses Ergebnis belegt eindrucksvoll, daß der Ligand **4b** sowohl die  $\beta$ -H- als auch die  $\beta'$ -H-Positionen von **5a** in gleichem Maße für eine Eliminierung aktiviert. Durch Kontrollversuche wurde sichergestellt, daß die isomeren Carbonsäureamide **7** und **8** als Folge unterschiedlicher  $\beta$ -H-Abstraktionen entstehen und nicht Produkte einer nachträglichen Isomerisierung sind. So werden weder **7** noch **8** unter dem Einfluß von (Lig)Ni<sup>0</sup> oder 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wechselseitig ineinander überführt.

Die stöchiometrische Umsetzung läßt sich unter bestimmten Bedingungen<sup>[1]</sup> auch in eine katalytische umwandeln. Bei einer Gesamtzyclenzahl von vier bleibt beim Liganden **4b** das Produktverhältnis **7:8** mit 1:1 konstant. Durch gezielte Veränderung der Ligandeneigenschaften war es möglich, eine Steuerung der Produktbildung zu erreichen. So induziert das sterisch weniger anspruchsvolle Triisopropylphosphit **4c** die  $\beta$ -H-Eliminierung am Metallacyclus, und es resultiert eine Isomerenverteilung **7:8** von 95:5. Hingegen aktiviert der sterisch anspruchsvollere Ligand Tri-*ortho*-phenylphenylphosphit **4d** die  $\beta'$ -Position. Es stellt sich die umgekehrte Produktverteilung **7:8** (14:86) ein (Schema 2).



Schema 2. Katalysezyklen und Produktsteuerung durch die Liganden **4c** und **4d**.

Auch bei Einsatz der Liganden **4c, d** wurden bereits vier der bezogen auf eingesetztes **2** theoretisch zu erwartenden zehn Cyclen erzielt.

Für die Carbonsäureamidbildungen schlagen wir den in Schema 2 formulierten Mechanismus vor: Die Katalysen werden durch 1:1-C-C-Kupplung von **1** mit **2** an (Lig)Ni<sup>0</sup> zum zentralen Nickelacyclus **5a** eingeleitet; in Abhängigkeit vom Liganden **4** finden dann unterschiedliche Folgereaktionen statt. So bewirkt der Ligand **4c** eine  $\beta$ -H-Eliminierung am Nickelacyclus unter Bildung des Intermediates **9**. Durch anschließende reduktive Eliminierung wird **7** freigesetzt und der (Lig)Ni<sup>0</sup>-Startkomplex regeneriert (linker Cyclus in Schema 2). Hingegen aktiviert der Ligand **4d** die exocyclische  $\beta'$ -H-Position (Bildung des Intermediates **10**); durch reduktive Eliminierung wird **8** abgespalten und (Lig)Ni<sup>0</sup> in den Kreislauf zurückgeführt (rechter Cyclus in Schema 2).

Die Ergebnisse demonstrieren unseres Wissens zum ersten Mal, daß durch geeignete Wahl von Liganden unterschiedliche  $\beta$ -H-Positionen eines Metallacyclus zur H-Eliminierung mit hoher Selektivität ausgenutzt werden können. Damit liegt eine neuartige Variante der  $\beta$ -H-Eliminierung vor, für die angesichts der Möglichkeit, unterschiedliche Alkene einzusetzen, eine breite Anwendung in der präparativen Chemie zu erwarten ist.

## Typische Arbeitsvorschriften

Cyclohexylenpropionsäureanilid **8** (katalytisch): In einen auf  $-30^\circ\text{C}$  gekühlten Schlauchkessel (200 mL) wird eine Suspension aus 0.38 g (1.38 mmol) **3**, 0.74 g (1.38 mmol) **4d** und 6.08 g (55.27 mmol) **1** in ca. 40 mL THF eingefüllt. Unter Rühren werden 1.64 g (13.8 mmol) **2** als 1 M Lösung in THF mit einer Dosierpumpe [4] innerhalb von ca. 8 h in die Reaktionsmischung gepumpt, und gleichzeitig wird auf  $+50^\circ\text{C}$  erwärmt. Nach weiteren 50 h hydrolysiert man die erkaltete Lösung mit ca. 10 mL 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Anschließend wird mehrfach mit Diethylether extrahiert, die organische Phase über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (Kieselgel 60, Elutionsmittel: Toluol/Ether, 1/1) aufgetrennt. Erhalten: 0.17 g (0.72 mmol) **7** (5.2%) und 0.90 g (3.93 mmol) **8** (28.5%). – Physikalische Daten von **8**: Fp =  $101^\circ\text{C}$ ; MS:  $m/z$  229 ( $M^+$ ); korrekte Elementaranalyse. IR (KBr):  $\tilde{\nu}_{\text{NH}}$  =  $3250\text{ cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$  =  $1650\text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>,  $20^\circ\text{C}$ , 200.1 MHz):  $\delta$  = 7.94 (s, 1 H; NH), 7.51 (m, 1 H; 13-H), 7.28 (m, 2 H; 12-H), 7.07 (m, 2 H; 11-H), 5.34 (t, 1 H,  $J_{7,8}$  = 7.5 Hz; 7-H), 3.13 (d, 2 H; 8-H), 2.16 (m, 4 H; 2-, 6-H), 1.57 (m, 6 H; 3-, 4-, 5-H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>,  $20^\circ\text{C}$ , 50.3 MHz):  $\delta$  = 170.1 (s; C-9), 146.1 (s; C-1), 137.8 (s; C-10), 128.8 (d,  $J_{\text{C,H}}$  =  $160 \pm 2\text{ Hz}$ ; C-12), 124.1 (d,  $J_{\text{C,H}}$  =  $161 \pm 2\text{ Hz}$ ; C-13), 119.7 (d,  $J_{\text{C,H}}$  =  $161 \pm 2\text{ Hz}$ ; C-11), 113.0 (d,  $J_{\text{C,H}}$  =  $163 \pm 2\text{ Hz}$ ; C-7), 36.9 (t,  $J_{\text{C,H}}$  =  $128 \pm 1\text{ Hz}$ ; C-8), 36.0 (t,  $J_{\text{C,H}}$  =  $126 \pm 1\text{ Hz}$ ; C-6), 28.7, 28.4, 27.6, 26.4 (t, C-2, -3, -4, -5).

Cyclohexylacrylsäureanilid **7** (katalytisch): Ansatz: 0.4 g (1.45 mmol) **3**, 0.30 g (1.45 mmol) **4c**, 6.38 g (58.0 mmol) **1**, 1.74 g (14.6 mmol) **2**; 1 M Lösung in Toluol; Lösungsmittel: 40 mL Toluol; Reaktionsdauer: 17 h. Erhalten: 0.076 g (0.33 mmol) **8** (2.2%) und 1.442 g (6.3 mmol) **7** (43.1%). – Physikalische Daten von **7**: Fp =  $125^\circ\text{C}$ ; MS:  $m/z$  229 ( $M^+$ ); korrekte Elementaranalyse. IR (KBr):  $\tilde{\nu}_{\text{NH}}$  =  $3250\text{ cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$  =  $1670$ ,  $1640\text{ cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}_{\text{C=C}}$  =  $980\text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>,  $20^\circ\text{C}$ , 200.1 MHz):  $\delta$  = 8.6 (s, 1 H; NH), 7.59 (m, 2 H; 11-H), 7.24 (m, 2 H; 12-H), 7.05 (m, 1 H; 13-H), 6.89 (dd, 1 H,  $J_{7,8}$  = 16 Hz,  $J_{7,1}$  = 6.9 Hz; 7-H), 5.98 (dd, 1 H,  $J_{8,1}$  = 1.2 Hz; 8-H), 2.10 (m, 1 H; 1-H), 1.71–0.96 (m, 10 H; 2-, 3-, 4-, 5-, 6-H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>,  $20^\circ\text{C}$ , 50.3 MHz):  $\delta$  = 165.2 (s; C-9), 151.1 (d,  $J_{\text{C,H}}$  =  $151 \pm 1\text{ Hz}$ ; C-7), 138.4 (s; C-10), 128.8 (d; C-12), 124.1 (d; C-13), 121.8 (d,  $J_{\text{C,H}}$  =  $157 \pm 1\text{ Hz}$ ; C-8), 120.3 (d; C-11), 40.3 (d; C-1), 31.8 (t; C-2, C-6), 25.9 (t; C-4), 25.7 (t; C-3, C-5).

Eingegangen am 14. März 1989 [Z 3231]

[1] H. Hoberg, *J. Organomet. Chem.* 358 (1988) 507.

[2] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* 77 (1977) 313.

[3] B. Bogdanovic, M. Kröner, G. Wilke, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 699 (1966) 1.

[4] RCZ-Präzisionspumpe M16 der Firma Reichelt Chemietechnik, Heidelberg.

## Energiedelle von Diradikalen; 4-Methylen-1,3-cyclopentandiyli\*\*

Von Wolfgang R. Roth\*, Frank Bauer, Karsten Braun  
und Rolf Offerhaus

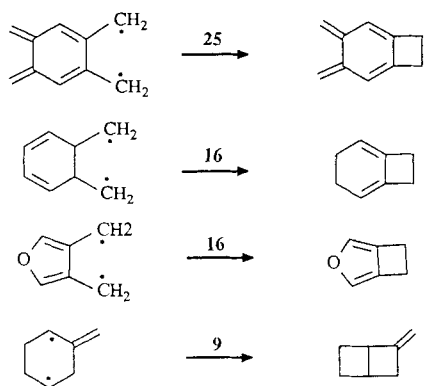
Professor Christoph Rüchardt zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Rekombination freier Radikale ist ein stoßkontrollierter Prozeß, der keine nennenswerten Aktivierungsenthalpien erfordert<sup>[1]</sup>. Bei den analogen intramolekularen Reaktionen sind die Verhältnisse weit weniger klar. Älteren Vorstellungen von substantiellen Barrieren<sup>[2]</sup> ist in neuerer Zeit widersprochen worden<sup>[3]</sup>. Systematische Untersuchungen an resonanzstabilisierten Diradikalen haben eine Strukturabhängigkeit der Rekombinationsbarriere deutlich gemacht (siehe Schema 1), die mit der konformativen Stabilität der Diradikale erklärt worden ist<sup>[4]</sup>. Die Bestimmung der Rekombinationsschwelle der Titelverbindung **5** (Schema 2) ermöglicht eine kritische Prüfung dieser Hypothese.

In den in Schema 1 aufgeführten Systemen erfordert die Wechselwirkung der ungepaarten Elektronen eine erhebliche

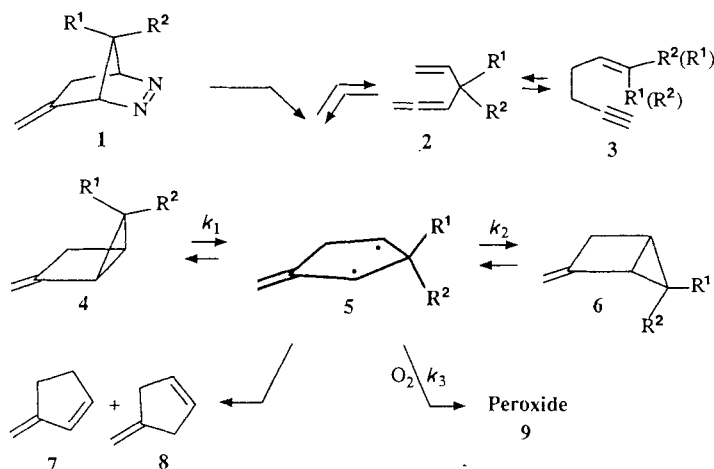
[\*] Prof. Dr. W. R. Roth, F. Bauer, K. Braun, R. Offerhaus  
Fakultät für Chemie der Universität  
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und dem Land Nordrhein-Westfalen gefördert.



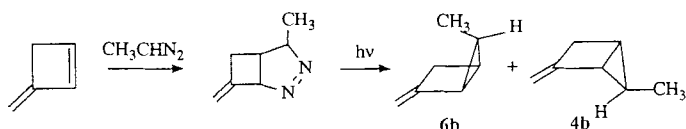
Schema 1. Energiedelle von Diradikalen in kcal mol<sup>-1</sup> [2].

Rotation der jeweiligen Orbitale, was nur unter Aufgabe einer mehr oder weniger großen Resonanzstabilisierung möglich ist. Das ist anders beim 4-Methylen-1,3-cyclopentandiyl **5**. Die Rekombination führt hier zu einem Dreiring, dessen Walsh-Orbitale auch noch im Übergangszustand der Reaktion eine Wechselwirkung mit der exocyclischen Doppelbindung erlauben. Die Rekombinationsenthalpie sollte daher deutlich kleiner als im homologen 2-Methylen-1,4-cyclohexandiyl (siehe Schema 1) sein.



Schema 2. a: R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H; b: R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>; c: R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>.

**5** ist ausgehend von **1**<sup>[5, 6]</sup>, **2**<sup>[7]</sup> und **4** oder **6**<sup>[8]</sup> thermisch sowie im Fall von **1** auch photochemisch zugänglich. Nach ESR-Untersuchungen von Dowd<sup>[5]</sup> hat **5** einen Triplett-Grundzustand. Unser Interesse richtete sich auf das Gleichgewicht **4** ⇌ **5** ⇌ **6**, das wir durch die wechselseitige Umlagerung **4b** ⇌ **6b** nachzuweisen versucht haben. Die Synthese der Substrate erfolgte in Analogie zu der des Grundkörpers<sup>[8a]</sup> durch Addition von Diazoethan an Methylencyclobuten und Photolyse der resultierenden Pyrazoline (Schema 3). Die Struktur der gaschromatographisch



Schema 3.

getrennten Isomere ist durch die spektroskopischen Daten<sup>[9]</sup> bewiesen.

Die wechselseitige Umlagerung **4b** ⇌ **6b** wurde bei sechs Temperaturen zwischen 20 und 60 °C in Pentan verfolgt. Die

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten.

$T/^{\circ}\text{C}$	20.0	29.0	31.0	39.9	49.9	60.0		
$k_{4b, 6b} \times 10^5 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	1.669		7.397	22.19	73.99	247.1		
$k_{6b, 4b} \times 10^5 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	4.397	15.20		58.88	189.1	599.3		
$T/^{\circ}\text{C}$	175.2	185.8	195.6	206.0	216.4	226.5	236.8	
$k_{4c, 2c} \times 10^5 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	4.897	12.64	29.93	69.87	159.3	335.9	720.6	
$T/^{\circ}\text{C}$	206.0	216.4	226.5	236.8	248.8	257.0	276.6	286.6
$k_{2c, 3c} \times 10^5 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	0.979	2.125	4.453	9.089	18.14	34.42	112.5	211.0
$T/^{\circ}\text{C}$	216.4	236.8	246.8	257.0	276.6	287.6		
$k_{3c, 2c} \times 10^5 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	0.224	1.032	2.227	4.118	13.68	26.64		
$T/^{\circ}\text{C}$	91.6	101.3	111.7	121.9	132.3	142.2	152.4	
$k_{4c, 9c} \times 10^5 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	2.004	4.248	8.447	17.15	32.59	58.70	106.7	
$[\text{O}_2] \times 10^3 \text{ [mol L}^{-1}\text{]}$	4.649	4.496	4.346	4.276	4.279	4.057	3.969	
$k_2 \times 10^{-12} \text{ [s}^{-1}\text{)] [a]}$	1.007	1.082	1.257	1.368	1.579	1.690	1.828	
$T/^{\circ}\text{C}$	91.3	101.0	111.7	121.9	132.4	142.2		
$k_{4c, 9c} \times 10^5 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	2.743	5.937	12.33	24.25	46.62	86.13		
$[\text{O}_2] \times 10^3 \text{ [mol L}^{-1}\text{]}$	6.710	6.680	6.444	6.249	6.174	6.027		
$k_2 \times 10^{-12} \text{ [s}^{-1}\text{)] [a]}$	1.034	1.121	1.276	1.415	1.604	1.713		
$T/^{\circ}\text{C}$	91.3	101.3	111.7	121.9	132.5	142.1		
$k_{4c, 9c} \times 10^5 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	1.326	2.677	5.662	10.83	21.80	37.88		
$[\text{O}_2] \times 10^3 \text{ [mol L}^{-1}\text{]}$	3.178	3.011	2.957	2.858	2.827	2.763		
$k_2 \times 10^{-12} \text{ [s}^{-1}\text{)] [a]}$	1.012	1.149	1.275	1.448	1.581	1.771		
$T/^{\circ}\text{C}$	159.3	169.3	179.5	189.4	199.1	209.0	219.1	
$k_{4a, 2a} \times 10^5 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	1.427	3.732	9.962	22.89	51.28	116.5	250.2	
$k_{4a, 7} \times 10^5 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	1.656	4.250	10.32	24.79	55.60	121.8	257.2	
$k_{4a, 8} \times 10^5 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	1.091	2.784	7.192	16.31	36.36	80.83	172.1	
$T/^{\circ}\text{C}$	248.7	258.5	268.5	278.5	288.5	308.3		
$k_{2a, 3a} \times 10^5 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	21.49	38.93	71.11	126.2	222.6	589.7		
$k_{3a, 2a} \times 10^5 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	62.64	111.3	201.2	351.4	609.5	1581.		
$k_{2a, 7} \times 10^5 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	0.814	1.577	2.993	5.569	10.13	31.23		
$k_{2a, 8} \times 10^5 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	0.585	1.085	2.128	3.899	7.094	21.68		

[a] Berechnet mit  $k_3 = 0.5642 \times 10^{10} \times T^{1/2} [mol^{-1} s^{-1}]$ .

resultierenden Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen erster Ordnung (Tabelle 1) ermöglichen es, die Aktivierungsparameter (Tabelle 2) zu berechnen. Für die Bestimmung der Energiedelle des Diradikals **5** wurde das Dimethylderivat **5c** gewählt, da hier die Umlagerung zu **7** und **8** unterdrückt wird. Die Thermolyse von **4c** und **6c** führt ausschließlich zu **2c** und dessen Folgeprodukt **3c**. Die Geschwindigkeit dieser

Tabelle 2. Aktivierungsparameter [a].

Reaktion	$E_a$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$A$ [s <sup>-1</sup> ]	$\Delta H^\ddagger$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S^\ddagger$ [cal K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ]
<b>4b</b> → <b>6b</b>	23.6 ± 0.5	(1.7 ± 1.4) 10 <sup>13</sup>	23.0 (40 °C)	0.94 (40 °C)
<b>6b</b> → <b>4b</b>	24.5 ± 0.3	(2.8 ± 1.5) 10 <sup>13</sup>	23.9 (40 °C)	- 0.02 (40 °C)
<b>4c</b> → <b>2c</b>	35.8 ± 0.2	(4.2 ± 1.7) 10 <sup>13</sup>	34.8 (206 °C)	0.85 (206 °C)
<b>2c</b> → <b>3c</b>	35.2 ± 0.1	(1.1 ± 0.3) 10 <sup>11</sup>	34.2 (244 °C)	- 11.0 (244 °C)
<b>3c</b> → <b>2c</b>	36.3 ± 1.2	(3.9 ± 2.6) 10 <sup>10</sup>	35.3 (254 °C)	- 13.2 (253 °C)
<b>4a</b> → <b>2a</b>	36.5 ± 0.4	(4.1 ± 1.9) 10 <sup>13</sup>	35.6 (189 °C)	0.9 (189 °C)
<b>4a</b> → <b>7</b>	35.8 ± 0.2	(2.0 ± 0.5) 10 <sup>13</sup>	34.9 (189 °C)	- 0.6 (189 °C)
<b>4a</b> → <b>8</b>	35.8 ± 0.3	(1.3 ± 0.5) 10 <sup>13</sup>	34.9 (189 °C)	- 1.3 (189 °C)
<b>2a</b> → <b>3a</b>	33.7 ± 0.7	(2.7 ± 1.7) 10 <sup>10</sup>	32.6 (275 °C)	- 14.0 (275 °C)
<b>3a</b> → <b>2a</b>	32.8 ± 0.6	(3.5 ± 2.0) 10 <sup>10</sup>	31.7 (275 °C)	- 13.5 (275 °C)
<b>2a</b> → <b>7</b>	36.8 ± 0.1	(2.2 ± 0.2) 10 <sup>10</sup>	35.7 (275 °C)	- 14.4 (275 °C)
<b>2a</b> → <b>8</b>	36.6 ± 0.5	(1.3 ± 0.6) 10 <sup>10</sup>	35.5 (275 °C)	- 15.5 (275 °C)
<b>5c</b> → <b>4c</b>	3.1 ± 0.2	(5.9 ± 1.3) 10 <sup>13</sup>	2.4 (118 °C)	2.5 (118 °C)

[a] Alle Fehlerangaben beziehen sich auf eine Vertrauensgrenze von 95%.

Reaktion wurde in der Gasphase zwischen 175 und 237 °C bzw. 206 und 286 °C untersucht. Die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung (Tabelle 1) wurden durch Anpassung des nach Schema 2 simulierten Reaktionsverlaufs an die experimentellen Daten (Marquardt-Optimierung<sup>[10]</sup>) ermittelt. Die resultierenden Aktivierungsparameter finden sich in Tabelle 2.

Um den Einfluß der Methylgruppen auf die Ringöffnung zu erkennen, wurde vergleichend auch die Thermolyse der Stammverbindung **4a** (= **6a**) untersucht. Wie die Daten der Tabelle 2 zeigen, unterscheiden diese sich nicht nennenswert von denen der Dimethylverbindung.

Wird **4c** in Gegenwart von Sauerstoff thermolysiert, dann läßt sich das Diradikal **5c** als Peroxid abfangen<sup>[11]</sup>. Unterstellt man, daß das Diradikal mit Sauerstoff so wie freie Radikale stoßkontrolliert reagiert, dann kann die Geschwindigkeit dieser Reaktion mit Gleichung (a) beschrieben werden<sup>[12]</sup>, wobei  $N_A$  die Avogadro'sche Zahl,  $\sigma_a$  und  $\sigma_b$  die

$$k_3 = N_A(\sigma_a + \sigma_b)^2 / 4(8\pi kT/\mu)^{1/2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{a})$$

Stoßquerschnitte der reagierenden Moleküle<sup>[13]</sup>,  $k$  die Boltzmann-Konstante und  $\mu$  die reduzierte Masse ist. Sollte die Peroxidbildung über den Triplett-Zustand erfolgen, wäre noch ein spinstatistischer Faktor<sup>[14]</sup> zu berücksichtigen, der jedoch nur die Entropie, nicht aber die Enthalpie der Energiedelle beeinflusst. Im gleichen Sinne würde sich auch ein vorgelagertes Singulett  $\rightleftharpoons$  Triplett-Gleichgewicht<sup>[15]</sup> auswirken. Eine verbindliche Aussage kann daher zur Zeit nur über die Rekombinationsenthalpie des Diradikals gemacht werden. Die Geschwindigkeit der Peroxidbildung wird mit einer 'steady state'-Annahme für **5** durch Gleichung (b) beschrieben.

$$k_{\text{Per}} = k_1 \left( 1 - \frac{k_2}{k_2 + k_3[\text{O}_2]} \right) \quad (\text{b})$$

Aus der Sauerstoffabhängigkeit der Peroxidbildung lassen sich mit dieser Beziehung  $k_1$  und  $k_2$  nur bestimmen, wenn auch im nichtlinearen Bereich der Funktion gemessen wird. Wie die Daten der Tabelle 1 zeigen, trifft das im vorliegenden Fall nicht zu; aus apparativen Gründen konnten wir nur bis zu Sauerstoffdrücken  $\leq 750$  Torr messen. Wir haben daher unterstellt, das  $k_1$  näherungsweise durch die entsprechende Geschwindigkeitskonstante ( $k_{4b,6b}$ ) der Monomethylverbin-

dung beschrieben wird. Im Hinblick auf den nur geringen Einfluß der Methylsubstitution auf die Ringöffnungsreaktion (siehe oben) dürfte diese Annahme keinen größeren Fehler bedingen. Die für  $k_2$  resultierenden Aktivierungsparameter (siehe Tabelle 2) machen deutlich, daß der für eine direkte Bestimmung von  $k_1$  erforderliche Sauerstoffdruck bei ca. 1000 atm liegt.

Wie oben bereits erwähnt, kann anhand der vorliegenden Daten nicht entschieden werden, ob die ermittelte Energiedelle sich auf den Singulett- oder Triplett-Zustand des Diradikals **5** bezieht. Mit  $2.4 \text{ kcal mol}^{-1}$  ist die Delle in der Tat wesentlich kleiner als beim analogen 2-Methylen-1,4-cyclohexandiyl ( $9 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) und praktisch gleich der der Stammverbindung ( $2.3 \pm 0.2 \text{ kcal mol}^{-1[16]}$ ). Closs et al. haben diesen Wert aus ESR-Messungen bei tiefer Temperatur gewonnen, wo die Reaktion einem Tunnelmechanismus zu folgen scheint ( $A = 10^8 \text{ s}^{-1}$ ). Unter unseren Reaktionsbedingungen ist ein solcher Mechanismus – im Einklang mit dem beobachteten  $A$ -Faktor ( $A = 5.9 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ) – ausgeschlossen.

Eingegangen am 3. März 1989 [Z 3212]

- [1] C. Rüchardt, H.-D. Beckhaus, *Top. Curr. Chem.* **130** (1986) 1, zit. Lit.
- [2] S. W. Benson, *J. Chem. Phys.* **34** (1961) 521.
- [3] W. von E. Doering, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **78** (1981) 5279.
- [4] W. von E. Doering, W. R. Roth, R. Breuckmann, L. Figge, L.-W. Lennartz, W.-D. Fessner, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1.
- [5] **1a**: P. Dowd, Pittsburgh, persönliche Mitteilung, Juni 1988.
- [6] **1c**: W. Adam, E. Günther, P. Hössel, H. Platsch, R. M. Wilson, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 4407.
- [7] W. W. Huntsman, J. A. DeBoer, M. H. Woosley, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 5846; V. Dalacker, H. Hopf, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 15.
- [8] a) G. D. Andrews, J. E. Baldwin, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 4624; b) K. Braun, Diplomarbeit, Universität Bochum 1988.
- [9] <sup>1</sup>H-NMR-Kopplungskonstante im Dreiring **6b**: 6 Hz; **4b**: 0 Hz.
- [10] D. W. Marquardt, *J. Soc. Ind. Appl. Math.* **11** (1963) 431.
- [11] Die Strukturen der hierbei gebildeten Peroxide wurden von Adam et al. [6] aufgeklärt.
- [12] P. J. Robinson, K. A. Holbrook: *Unimolecular Reactions*, Wiley-Interscience, London 1982, S. 164; G. B. Skinner: *Introduction to Chemical Kinetics*, Academic Press, New York 1974.
- [13]  $\sigma_a(\text{O})_2 = 3.6 \text{ \AA}$ , siehe S. W. Benson: *Foundation of Chemical Kinetics*, McGraw-Hill, New York 1960;  $\sigma_b(\text{5}) = 6 \text{ \AA}$  (aus Modellen abgeschätzt).
- [14] Für eine zweistufig verlaufende Peroxidbildung beträgt der Faktor 4/9, sonst 1/9.
- [15] R. D. Small, Jr., J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 4512; M. N. Burnett, R. Boothe, E. Clark, M. Gisin, H. M. Hassaneen, R. M. Pagni, G. Persy, R. J. Smith, J. Wirz, *ibid.* **110** (1988) 2527.
- [16] S. L. Buchwalter, C. L. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 4688.