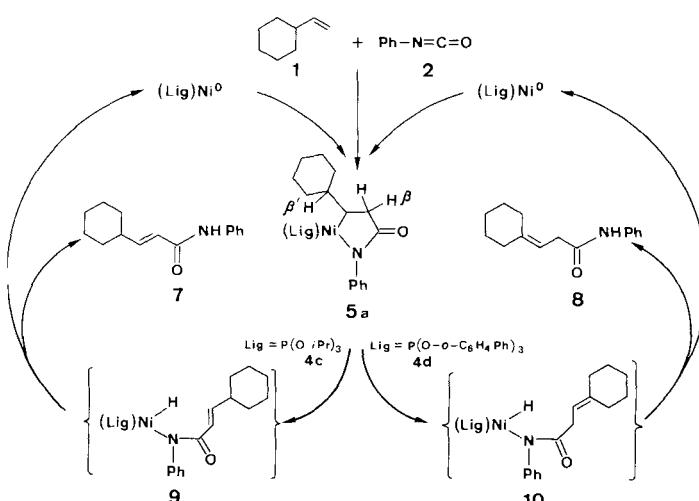


Dieses Ergebnis belegt eindrucksvoll, daß der Ligand **4b** sowohl die β -H- als auch die β' -H-Positionen von **5a** in gleichem Maße für eine Eliminierung aktiviert. Durch Kontrollversuche wurde sichergestellt, daß die isomeren Carbonsäureamide **7** und **8** als Folge unterschiedlicher β -H-Abstraktionen entstehen und nicht Produkte einer nachträglichen Isomerisierung sind. So werden weder **7** noch **8** unter dem Einfluß von $(\text{Lig})\text{Ni}^0$ oder $2\text{~N~H}_2\text{SO}_4$ wechselseitig ineinander überführt.

Die stöchiometrische Umsetzung läßt sich unter bestimmten Bedingungen^[1] auch in eine katalytische umwandeln. Bei einer Gesamtcyclenzahl 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 β -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 β' -Position. Es stellt sich die umgekehrte Produktverteilung **7:8** (14:86) ein (Schema 2).



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

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

Typische Arbeitsvorschriften

Cyclohexylidenpropionsäureanilid **8** (katalytisch): In einen auf -30°C gekühlten Stahlautoklaven (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 erhaltene Lösung mit ca. 10 mL 2 N H_2SO_4 . Anschließend wird mehrfach mit Diethylether extrahiert, die organische Phase über MgSO_4 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**: $\text{Fp} = 101^\circ\text{C}$; 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_3 , 20°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, $J_{7,8} = 7.5\text{ Hz}$; 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_3 , 20°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**: $\text{Fp} = 125^\circ\text{C}$; MS: m/z 229 (M^+); korrekte Elementaranalyse. IR (KBr): $\tilde{\nu}_{\text{NH}} = 3250\text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1670$, 1640 cm^{-1} , $\tilde{\nu}_{\text{C=C}} = 980\text{ cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 20°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, $J_{7,8} = 16\text{ Hz}$, $J_{7,1} = 6.9\text{ Hz}$; 7-H), 5.98 (dd, 1 H, $J_{8,1} = 1.2\text{ Hz}$; 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_3 , 20°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-cyclopentandiyil **

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

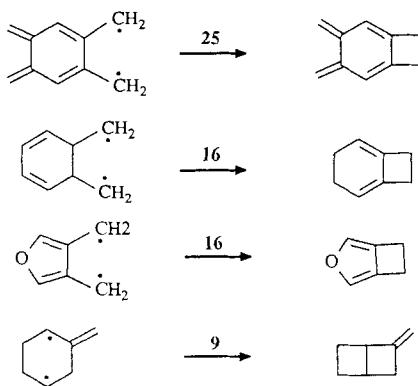
Professor Christoph Rüchardt zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Rekombination freier Radikale ist ein stoßkontrollierter Prozeß, der keine nennenswerten Aktivierungsenthalpien erfordert^[1]. Bei den analogen intramolekularen Reaktionen sind die Verhältnisse weit weniger klar. Älteren Vorstellungen von substantiellen Barrieren^[2] ist in neuerer Zeit widersprochen worden^[3]. 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^[4]. 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

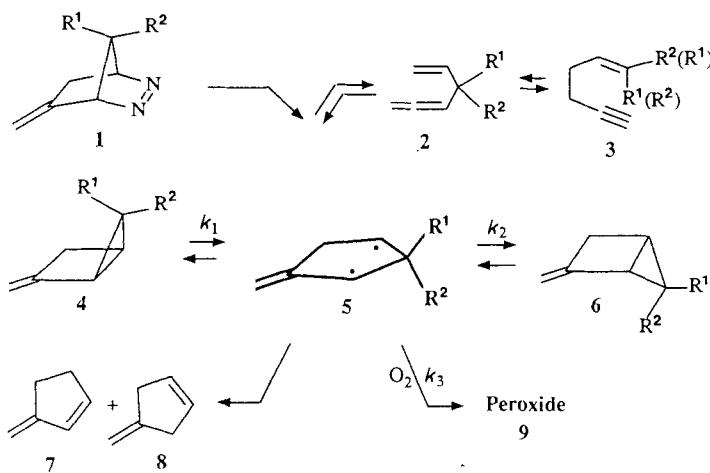
[*] Prof. Dr. W. R. Roth, F. Bauer, K. Braun, R. Offerhaus
 Fakultät für Chemie der Universität
 Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

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



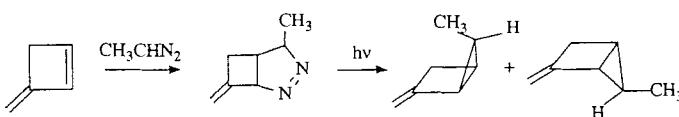
Schema 1. Energiedelle von Diradikalen in kcal mol⁻¹ [2].

Rotation der jeweiligen Orbitale, was nur unter Aufgabe einer mehr oder weniger großen Resonanzstabilisierung möglich ist. Das ist anders beim 4-Methylen-1,3-cyclopentadienyl **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-cyclohexadienyl (siehe Schema 1) sein.



Schema 2. a: R¹ = R² = H; b: R¹ = H, R² = CH₃; c: R¹ = R² = CH₃.

5 ist ausgehend von **1**^[5, 6], **2**^[7] und **4** oder **6**^[8] thermisch sowie im Fall von **1** auch photochemisch zugänglich. Nach ESR-Untersuchungen von Dowd^[5] 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^[8a] durch Addition von Diazoethan an Methylencyclobuten und Photolyse der resultierenden Pyrazoline (Schema 3). Die Struktur der gaschromatographisch



Schema 3.

getrennten Isomeren ist durch die spektroskopischen Daten^[9] bewiesen.

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

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten.

T [°C]	20.0	29.0	31.0	39.9	49.9	60.0
$k_{4b, 6b} \times 10^5$ [s ⁻¹]	1.669		7.397	22.19	73.99	247.1
$k_{6b, 4b} \times 10^5$ [s ⁻¹]	4.397	15.20		58.88	189.1	599.3
T [°C]	175.2	185.8	195.6	206.0	216.4	226.5
$k_{4c, 2c} \times 10^5$ [s ⁻¹]	4.897	12.64	29.93	69.87	159.3	335.9
T [°C]	206.0	216.4	226.5	236.8	248.8	257.0
$k_{2c, 4c} \times 10^5$ [s ⁻¹]	0.979	2.125	4.453	9.089	18.14	34.42
T [°C]	216.4	236.8	246.8	257.0	276.6	287.6
$k_{3c, 2c} \times 10^5$ [s ⁻¹]	0.224	1.032	2.227	4.118	13.68	26.64
T [°C]	91.6	101.3	111.7	121.9	132.3	142.2
$k_{4c, 9c} \times 10^5$ [s ⁻¹]	2.004	4.248	8.447	17.15	32.59	58.70
$[O_2] \times 10^3$ [mol L ⁻¹]	4.649	4.496	4.346	4.276	4.279	4.057
$k_2 \times 10^{-12}$ [s ⁻¹] [a]	1.007	1.082	1.257	1.368	1.579	1.690
T [°C]	91.3	101.0	111.7	121.9	132.4	142.2
$k_{4c, 9c} \times 10^5$ [s ⁻¹]	2.743	5.937	12.33	24.25	46.62	86.13
$[O_2] \times 10^3$ [mol L ⁻¹]	6.710	6.680	6.444	6.249	6.174	6.027
$k_2 \times 10^{-12}$ [s ⁻¹] [a]	1.034	1.121	1.276	1.415	1.604	1.713
T [°C]	91.3	101.3	111.7	121.9	132.5	142.1
$k_{4c, 9c} \times 10^5$ [s ⁻¹]	1.326	2.677	5.662	10.83	21.80	37.88
$[O_2] \times 10^3$ [mol L ⁻¹]	3.178	3.011	2.957	2.858	2.827	2.763
$k_2 \times 10^{-12}$ [s ⁻¹] [a]	1.012	1.149	1.275	1.448	1.581	1.771
T [°C]	159.3	169.3	179.5	189.4	199.1	209.0
$k_{4a, 2a} \times 10^5$ [s ⁻¹]	1.427	3.732	9.962	22.89	51.28	116.5
$k_{4a, 7} \times 10^5$ [s ⁻¹]	1.656	4.250	10.32	24.79	55.60	121.8
$k_{4a, 8} \times 10^5$ [s ⁻¹]	1.091	2.784	7.192	16.31	36.36	80.83
T [°C]	248.7	258.5	268.5	278.5	288.5	308.3
$k_{2a, 3a} \times 10^5$ [s ⁻¹]	21.49	38.93	71.11	126.2	222.6	589.7
$k_{3a, 2a} \times 10^5$ [s ⁻¹]	62.64	111.3	201.2	351.4	609.5	1581.
$k_{2a, 7} \times 10^5$ [s ⁻¹]	0.814	1.577	2.993	5.569	10.13	31.23
$k_{2a, 8} \times 10^5$ [s ⁻¹]	0.585	1.085	2.128	3.899	7.094	21.68

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

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

[a] Alle Fehlerangaben beziehen sich auf eine Vertrauengrenze 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^[10]) 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^[11]. Unterstellt man, daß das Diradikal mit Sauerstoff so wie freie Radikale stoßkontrolliert reagiert, dann kann die Geschwindigkeit dieser Reaktion mit Gleichung (a) beschrieben werden^[12], wobei N_A die Avogadrosche Zahl, σ_a und σ_b die

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

Stoßquerschnitte der reagierenden Moleküle^[13], k die Boltzmann-Konstante und μ die reduzierte Masse ist. Sollte die Peroxidbildung über den Triplett-Zustand erfolgen, wäre noch ein spinstatistischer Faktor^[14] zu berücksichtigen, der jedoch nur die Entropie, nicht aber die Enthalpie der Energiequelle beeinflußt. Im gleichen Sinne würde sich auch ein vorgelagertes Singulett \rightleftharpoons Triplett-Gleichgewicht^[15] 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 ≤ 750 Torr messen. Wir haben daher unterstellt, daß 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 Energiequelle sich auf den Singulett- oder Triplett-Zustand des Diradikals **5** bezieht. Mit 2.4 kcal mol⁻¹ ist die Delle in der Tat wesentlich kleiner als beim analogen 2-Methylen-1,4-cyclohexandiyl (9 kcal mol⁻¹) und praktisch gleich der der Stammverbindung (2.3 ± 0.2 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. Höss, 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] ¹H-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; $\sigma_b(\text{S}) = 6 \text{ \AA}$ (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.