

Abb. 3. Molekülstruktur von **3a** im Kristall. Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]: Mo1-P1 2.616(2), Mo1-C16 1.936(6), P1-Si2 2.290(2), P1-Si2' 2.284(2); P1-Mo1-P1' 74.8(1), Si2-P1-Si2' 97.2(1), P1-Si2-P1' 88.0(1).

lich sind, wird durch Molekülmodelle deutlich. Tauscht man in der kristallographisch ermittelten Molekülstruktur des Cr-Komplexes **3b** die Phenyl- durch Mesitylgruppen aus, erhält man eine Struktur, die wegen der *ortho*-Methylgruppen am Phenylring ungünstiger ist als die von **2**. Wir nehmen an, daß **2** nicht durch Umlagerung aus diesem weniger stabilen Isomer entsteht, sondern durch schrittweise Anlagerung von  $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$  an **1a**. Die *syn*-Stellung der Si gebundenen H-Atome zu Chrom in **2** ergibt sich dabei zwangsläufig durch Inversion der Konfiguration der Phosphoratome P1 und P2. Weitere Untersuchungen sollen klären, ob die Konkurrenz Si-H-Aktivierung gegen Phosphankoordination in Cyclophosphasilanen auch durch *elektronische* Effekte wie die Natur des Metalls und seine Oxidationsstufe beeinflußt werden kann.

### Experimentelles

**1a:** 4.5 g (39 mmol)  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{PH}_2$  werden in 50 mL THF gelöst und bei ca.  $-70^\circ\text{C}$  mit  $n\text{BuLi}$  in Hexan (2.5 M, Aldrich, 39 mmol) lithiert. Die erhaltene Lithiumphosphidlösung wird innerhalb von 30 min bei  $-60^\circ\text{C}$  zu einer Lösung von  $\text{MesSiHCl}_2$  (4.27 g, 19.5 mmol) in 100 mL THF gegeben. Anschließend wird langsam auf  $25^\circ\text{C}$  erwärmt und 12 h gerührt. Nach dem Entfernen der leichtflüchtigen Bestandteile im Vakuum ( $10^{-2}$  Torr) wird der Rückstand in 30 mL Benzol aufgenommen und von  $\text{LiCl}$  abfiltriert. Das Filtrat wird im Vakuum vollständig eingeeignet und der Rückstand mit Hexan aufgenommen. Bei  $-5^\circ\text{C}$  kristallisiert **1a** als farbloser Feststoff (2.32 g, 2.9 mmol, 45%).

**1b:** Aus 5.4 g (46.5 mmol)  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{PH}_2$  in 80 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  wird, analog zur Synthese von **1a**, eine Lösung von  $\text{LiHPC}_6\text{H}_{11}$  hergestellt. Diese Lithiumphosphidlösung wird bei  $-70^\circ\text{C}$  vorgelegt, und es werden 8.23 g (46.5 mmol)  $\text{PhSiHCl}_2$  in 30 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  langsam zugefügt. Man läßt auf  $25^\circ\text{C}$  erwärmen und röhrt 2 h nach. Anschließend wird der Ansatz auf  $-90^\circ\text{C}$  gekühlt, und es werden 27.3 mL (46.5 mmol) einer Lösung von  $t\text{BuLi}$  (1.7 M in Pentan, Aldrich) zugegeben. Die innerhalb von 8 h auf  $25^\circ\text{C}$  erwärmte Suspension wird im Vakuum ( $10^{-2}$  Torr) vollständig eingeeignet und der Rückstand mit heißem Toluol extrahiert. Nach Abkühlen auf  $-30^\circ\text{C}$  lassen sich 4.13 g (6.26 mmol, 40%) **1b** als farbloser Feststoff isolieren.

**2:** 750 mg (0.95 mmol) **1a** und 250 mg (0.96 mmol)  $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$  werden in einem Schlenk-Rohr mit 40 mL Benzol bei  $25^\circ\text{C}$  ca. 16 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird unter Röhren in 50 mL Pentan getropft, wobei **2** ausfällt. Man erhält 340 mg (0.37 mmol, 38.9%) **2** als ockerfarbenen Feststoff.

**3a:** 440 mg (0.56 mmol) **1a** und 180 mg (0.59 mmol)  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$  werden in 80 mL Hexan suspendiert und in einem teflonverschlossenen Schlenk-Rohr 6 h bei  $60^\circ\text{C}$  erhitzt. Das Solvens und die leichtflüchtigen Bestandteile werden im Vakuum ( $10^{-2}$  Torr) abkondensiert und der hellrote Rückstand in 40 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Nach Filtration werden durch Kristallisation bei  $-10^\circ\text{C}$  orangefarbene Kristalle (510 mg, 0.53 mmol, 94.6%) erhalten.

**3b:** 1.68 g (2.56 mmol) **1b** und 660 mg (2.55 mmol)  $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$  werden in einem Schlenk-Rohr mit 50 mL Pentan versetzt und 20 h auf  $40^\circ\text{C}$  erhitzt. Der erhaltene gelbe Niederschlag wird abfiltriert, in 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und erneut filtriert. **3b** läßt sich mit Pentan aussäubern, wobei 910 mg (1.14 mmol, 44.5%) als gelber Feststoff isoliert werden.

**3c:** 480 mg (0.73 mmol) **1b** werden analog zur Synthese von **3b** mit 220 mg (0.72 mmol)  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$  in 10 mL Hexan bei  $60^\circ\text{C}$  umgesetzt. Durch

Kristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden rote Kristalle erhalten (480 mg, 0.57 mmol, 78%).

Eingegangen am 16. Juni 1992 [Z 5408]

CAS-Registry-Nummern:

**1a:** 143970-53-0; **1b:** 143970-54-1; **2:** 143970-55-2; **3a:** 143970-56-3; **3b:** 143970-57-4; **3c:** 143970-58-5;  $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$ , 16800-46-7;  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$ , 15038-48-9;  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{PH}_2$ , 822-68-4;  $\text{MesSiHCl}_2$ , 117560-00-6;  $\text{PhSiHCl}_2$ , 1631-84-1.

- [1] Übersicht: F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner, Stuttgart, **1991**, S. 45.
- [2] Übersicht: D. A. Armitage in *The Silicon-Heteroatom Bond* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1991**, S. 167, zit. Lit.
- [3] R. T. Oakley, D. A. Stanislawski, R. West, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 157, 389; J. C. Calabrese, R. T. Oakley, R. West, *Can. J. Chem.* **1979**, 57, 1909; G. Fritz, R. Uhlmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 463, 143.
- [4]  $(\text{PhPSiPh}_2)_3$ : H. Schumann, H. Benda, *Angew. Chem.* **1970**, 82, 46; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, 9, 76;  $(\text{HPSiMe}_2)_3$ : G. Fritz, R. Biastoch, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 535, 63.
- [5] Röntgenstrukturanalyse von **1a**: Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$ ,  $a = 9.275(6)$ ,  $b = 13.408(9)$ ,  $c = 21.822(15)$   $\text{\AA}$ ,  $\alpha = 93.10(5)$ ,  $\beta = 97.62(5)$ ,  $\gamma = 108.58(5)^\circ$ ,  $V = 2536 \text{\AA}^3$ ,  $Z = 2$ ; 3606 beobachtete Reflexe,  $R = 0.077$ ,  $R_w = 0.087$  [10].
- [6] Übersicht: U. Schubert, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, 30, 151, zit. Lit.
- [7] Röntgenstrukturanalyse von **2**: Raumgruppe  $\text{P}2_1/c$ ,  $a = 11.462(3)$ ,  $b = 21.616(9)$ ,  $c = 23.793(16)$   $\text{\AA}$ ,  $\alpha = 103.46(5)^\circ$ ,  $V = 5733 \text{\AA}^3$ ,  $Z = 4$ ; 6008 beobachtete Reflexe ( $T = -60^\circ\text{C}$ ),  $R = 0.059$ ,  $R_w = 0.070$  [10].
- [8] Röntgenstrukturanalyse von **3a**: Raumgruppe  $\text{P}\bar{3}$ ,  $a = 14.843(9)$ ,  $b = 14.843(9)$ ,  $c = 14.533(9)$   $\text{\AA}$ ,  $V = 2773 \text{\AA}^3$ ,  $Z = 2$ ; 2251 beobachtete Reflexe,  $R = 0.058$ ,  $R_w = 0.065$  [10].
- [9] Röntgenstrukturanalyse von **3b**: Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$ ,  $a = 11.664(6)$ ,  $b = 13.848(9)$ ,  $c = 16.644(8)$   $\text{\AA}$ ,  $\alpha = 84.99(4)$ ,  $\beta = 86.98(3)$ ,  $\gamma = 66.43(3)^\circ$ ,  $V = 2454 \text{\AA}^3$ ,  $Z = 2$ ; 5240 beobachtete Reflexe,  $R = 0.087$ ,  $R_w = 0.112$ ; von **3c**: Raumgruppe  $\text{P}2_1/n$ ,  $a = 13.369(8)$ ,  $b = 21.661(12)$ ,  $c = 14.833(9)$   $\text{\AA}$ ,  $\beta = 97.47(5)^\circ$ ,  $V = 4259 \text{\AA}^3$ ,  $Z = 4$ ; 6573 beobachtete Reflexe,  $R = 0.043$ ,  $R_w = 0.052$  [10].
- [10] Alle Analysen mit Vierkreisdiffraktometer  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung,  $\omega$ -Scan,  $I > 2\sigma(I)$ . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56539, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

### Nichtkatalysierte Transferhydrierung von $\alpha$ -Methylstyrol durch Dihydroanthracen oder Xanthen als Radikalreaktion\*\*

Von *Christoph Rüchardt\*, Matthias Gerst und Margot Nölke*

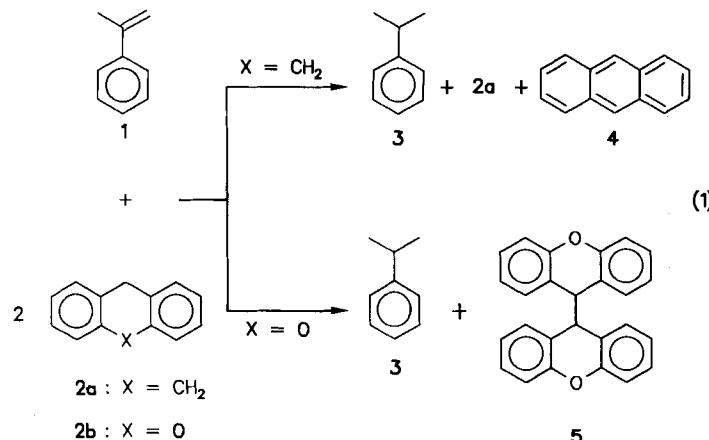
Mit Dihydroanthracen DHA **2a** als Radikalfänger während der Thermolyse von 3-(1-Methyl-1-phenylethyl)pentan-2,4-dion bei  $290^\circ\text{C}$  stellten wir fest, daß primär gebildetes  $\alpha$ -Methylstyrol **1** langsam zu Cumol **3** hydriert wird und Anthracen **4** als zusätzliches Produkt entsteht. In unabhängigen Versuchen wurde gezeigt, daß DHA **2a**  $\alpha$ -Methylstyrol **1** in einer nichtkatalysierten H-Transferreaktion bei  $280$ – $310^\circ\text{C}$  nahezu quantitativ zu hydrieren vermag.

Während übergangsmetallkatalysierte H-Transferreaktionen zwischen H-Donoren und H-Acceptoren gut bekannt sind<sup>[11]</sup> und auch Lewis-Säure-katalysierte beschrieben wurden<sup>[12]</sup>, findet man in der Literatur nur wenige nichtkatalysierte H-Transferreaktionen von organischen oder metallorganischen H-Donoren auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Der Mechanismus dieser Reaktionen ist nicht näher untersucht<sup>[13]</sup>, oder sie werden als pericyclische Synchronübertragungen<sup>[14]</sup> diskutiert. Bei DHA **2a** und Xanthen **2b** kommen keine pericyclischen Reaktionen in Frage, weil sie entweder nicht formulierbar oder als thermische Reaktion

[\*] Prof. Dr. C. Rüchardt, Dipl.-Chem. M. Gerst, Dipl.-Chem. M. Nölke  
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
Albertstraße 21, W-7800 Freiburg

[\*\*] Bimolekulare Radikalbildung durch H-Transfer, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

symmetrieverboten sind (z.B. Reaktion von **1** mit **2a** als vom  $[\sigma_2s + \pi_2s + \sigma_2s + \pi_4s]$ -Typ<sup>[4c]</sup>). Letztlich werden mehrstufige Mechanismen über bimolekulare Radikalbildung durch H-Übertragung<sup>[5-7]</sup> formuliert, wobei es sich bei den meisten Beispielen um die angenommenen Startreaktionen von Radikalketten, wie die der nichtkatalysierten Styrolpolymerisation<sup>[5a]</sup>, der thermischen Kettenaddition von Alkanen an Alkene<sup>[5b]</sup> oder des thermischen Zerfalls von Dihydro-naphthalinen<sup>[6]</sup> und von Isotoluol<sup>[7]</sup> handelt. Diese sind einer exakten mechanistischen Studie nicht zugänglich.



Eine Ausnahme bildet die stöchiometrisch durch H-Übertragung ablaufende Disproportionierung zwischen DHA **2a** und 2-Ethylanthracen<sup>[8a]</sup> und die allerdings erst bei 400–500 °C in der Gasphase eintretende Reaktion zwischen Ethylen und Cyclopenten<sup>[8b]</sup>.

Tabelle 1. Kinetik der Transferhydrierung von  $\alpha$ -Methylstyrol durch Dihydroanthracen **2a** oder Xanthen **2b** in Diphenylether bei 250–310 °C.

| Verb.   | T [°C]  | [2]<br>[mol L <sup>-1</sup> ]  | [1]<br>[mol L <sup>-1</sup> ]  | 2:1                            | 10 <sup>5</sup> k <sub>2</sub> ± σ [a] | 10 <sup>5</sup> k' <sub>2</sub> ± σ [a] |
|---|---|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--|---|
| <b>2a</b>   | 250.0   | 1.570                          | 0.082                          | 19:1                           | 0.56                                   | 1.2                                     |
|   | 270.0   | 1.570                          | 0.082                          | 19:1                           | 1.42                                   | 1.3                                     |
|   | 280.0   | 0.848                          | 0.082                          | 10:1                           | 4.15                                   | 1.3                                     |
|   | 290.0   | 1.570                          | 0.074                          | 21:1                           | 7.36                                   | 2.0                                     |
|   | 290.0   | 0.888                          | 0.089                          | 10:1                           | 6.36                                   | 4.2                                     |
|   | 290.0   | 0.888                          | 0.044                          | 20:1                           | 6.06                                   | 6.5                                     |
|   | 300.0   | 0.849                          | 0.075                          | 11:1                           | 12.54                                  | 1.2                                     |
|   | 300.0 [b]   | 0.851                          | 0.071                          | 11:1                           | 6.09                                   | 1.8                                     |
|   | 310.0   | 0.405                          | 0.042                          | 10:1                           | 20.89                                  | 4.5                                     |
|   | 310.0   | 0.848                          | 0.077                          | 11:1                           | 19.66                                  | 0.8                                     |
|   | 310.0 [c]   | 0.848                          | 0.077                          | 11:1                           | 17.86                                  | 2.1                                     |
|   | 310.0 [d]   | 0.848                          | 0.077                          | 11:1                           | 17.34                                  | 2.8                                     |
|   | 310.0   | 1.635                          | 0.155                          | 10:1                           | 16.26                                  | 1.9                                     |
| $\Delta G^\ddagger(300^\circ\text{C}) \pm \sigma$ |   | $\Delta H^\ddagger \pm \sigma$ |                                | $\Delta S^\ddagger \pm \sigma$ |  |   |
| 44.7 ± 1.4 [e,g]                                  |   | 35.9 ± 1.4 [e,g]               |                                | -15.3 ± 2.5 [f, g]             |  |   |
| <b>2b</b>   | 280.0   | 0.836                          | 0.075                          | 11:1                           | 5.84                                   | 2.1                                     |
|   | 290.0   | 0.836                          | 0.075                          | 11:1                           | 11.27                                  | 3.1                                     |
|   | 300.0   | 0.836                          | 0.075                          | 11:1                           | 17.38                                  | 1.9                                     |
|   | 310.0   | 0.836                          | 0.075                          | 11:1                           | 26.34                                  | 1.5                                     |
|   | $\Delta G^\ddagger(300^\circ\text{C}) \pm \sigma$ |                                | $\Delta H^\ddagger \pm \sigma$ |                                | $\Delta S^\ddagger \pm \sigma$         |   |
| 44.2 ± 2.4 [e,g]                                  |   | 31.4 ± 2.4 [e,g]               |                                | -22.3 ± 4.3 [f, g]             |  |   |

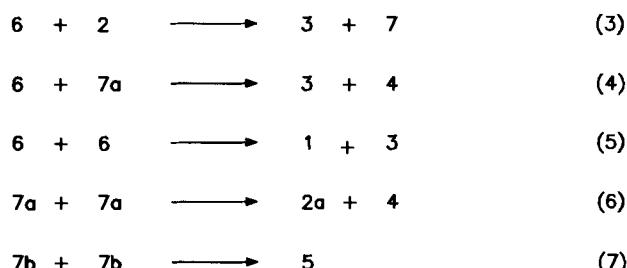
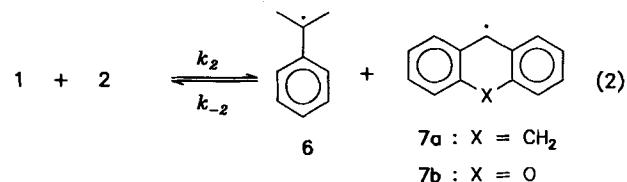
[a]  $k_2$  in  $\text{s}^{-1}\text{M}^{-1}$ ,  $\sigma$  in %,  $k'$ : Abnahme von **1** verfolgt,  $k'$ : Zunahme von **3** verfolgt. [b] Deuteriertes **2a** (Deuterierungsgrad: 95 % der Methylenprotonen). [c] Zusatz von 5 Mol-% 9,9'-Bifluoren [10] bezogen auf **1**,  $\tau_{1/2} = 1$  h bei 270 °C. [d] Zusatz von 10 Mol-% 9,9'-Bifluoren [10] bezogen auf **1**. [e] In kcal mol<sup>-1</sup>. [f] In e.u. (cal K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>). [g] Die Aktivierungsdaten wurden aus dem Eyring-Plot aller  $k_2$ -Werte von **2a** und **2b** berechnet (Ausnahme  $k_2$  bei 300 °C mit deuteriertem **2a**).

Wir berichten im folgenden über Versuche, die zeigen, daß es sich bei der Hydrierung von  $\alpha$ -Methylstyrol **1** durch DHA **2a** um eines der wenigen Beispiele einer *stöchiometrisch* in Lösung ablaufenden, durch bimolekulare Radikalbildung<sup>[5b]</sup> via H-Übertragung von einer C-H-Bindung eingeleiteten, unkatalysierten Transferhydrierung auf ein Alken handelt. Diese Reaktion bietet damit die Möglichkeit, diesen Typ einer „molecule induced“<sup>[19]</sup> Radikalbildung, wie er seit langem für die Startreaktion der nichtkatalysierten Styrolpolymerisation diskutiert wird, mechanistisch zu untersuchen.

Kinetische Messungen (Tabelle 1) zeigten, daß die Geschwindigkeit der H-Transferreaktion [Gl. (1)] bis zu hohem Umsatz und bei Variation der Konzentrationen jeweils 1. Ordnung in bezug auf DHA **2a** und in bezug auf  $\alpha$ -Methylstyrol **1** ist, unabhängig davon, ob die Abnahme der Konzentration von **1** ( $k_2$ ) oder die Zunahme der Konzentration von **3** ( $k'_2$ ) gaschromatographisch verfolgt wurde.

Die Geschwindigkeitskonstante der bimolekularen Reaktion ist nahezu unabhängig von der H-Donorkonzentration und invariant gegenüber Sauerstoff und ändert sich auch bei Zugabe des Initiators 9,9'-Bifluoren<sup>[10]</sup> ( $\tau_{1/2} = 1$  h bei 270 °C) nicht nennenswert. Damit scheidet eine Radikalkettenreaktion aus.

Wir nehmen eine bimolekulare Radikalbildung<sup>[5, 6]</sup> [Gl. (2)] mit nachfolgender H-Übertragung auf die entstandenen Cumylradikale **6** durch DHA **2a** [Gl. (3)] und anschließende Disproportionierung von **7a** [Gl. (6)] an.



Durch Isotopenmarkierung von **2a** (Deuterierungsgrad der Methylenprotonen 95 %) konnte gezeigt werden, daß im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ein H-Atom von **2a** auf **1** transferiert wird. Der kinetische Isotopeneffekt  $k_2(\text{H})/k_2(\text{D})$  berechnet sich bei 300 °C zu 2.1<sup>[11]</sup>, wobei die Größenordnung mit bekannten Werten<sup>[5b, 8a]</sup> harmoniert.

Massenspektrometrische Isotopenanalysen zeigten, daß die Rückreaktion mit  $v_{-2} = k_{-2}[\text{6}][\text{7a}]$  nicht auftritt, weil in  $\alpha$ -Methylstyrol **1** kein Deuterium inkorporiert wird oder ausschließlich Dideuteriocumol gebildet wurde. Damit bestimmt  $v_2 = k_2[\text{1}][\text{2a}]$  alleine die Geschwindigkeit der Abnahme von **1**. Die Umsetzung mit  $v_3 = k_3[\text{2}][\text{6}]$  verläuft offenbar unter den Reaktionsbedingungen wesentlich schneller als die Rückreaktion mit  $v_{-2}$  und daher sicher auch schneller als die alternative Disproportionierung nach Gleichung (4). Die aus thermochimischen Daten<sup>[12]</sup> berechnete Reaktionsenthalpie der H-Transferreaktion [Gl. (2)] ist mit  $\Delta H^\ddagger(25^\circ\text{C}, \text{g}) = 31.5 \pm 2.0 - 34.2 \pm 2.3 \text{ kcal mol}^{-1}$  nur we-

nig niedriger als die Aktivierungsenthalpie  $\Delta H^\ddagger = 35.9 \pm 1.4 \text{ kcal mol}^{-1}$  (Tabelle 1), was den vorgeschlagenen Mechanismus stützt. Die Rückreaktion sollte als Disproportionierung ohne Aktivierungsenthalpie sein. Eine Metathesereaktion zwischen **7a** und **1**<sup>[5b]</sup> führt formal in Kombination mit Gleichung (3) zu einer Radikalkettenreaktion. Offensichtlich tritt diese Kettenreaktion nach den Ergebnissen der Kinetik der Reaktion von **1** mit **2a** unter Zusatz von Bifluoren nicht auf (Tabelle 1); die Radikale **7a** reagieren nach Gleichung (6) schneller ab.

Der einheitliche Verlauf der Reaktion ist erstaunlich, wenn man die möglichen konkurrierenden Störreaktionen der beteiligten Radikale in Rechnung setzt. Durch Abschätzung der Geschwindigkeitskonstanten der diskutierten potentiellen Folgereaktionen der Radikale **6** und **7a** ließ sich der zeitliche Verlauf der experimentellen Konzentrationen von **1** und **3** mit dem Simulationsprogramm KISS<sup>[13]</sup> ausgezeichnet berechnen. Dabei zeigte sich, daß die Geschwindigkeit der H-Übertragung vom H-Donor **2a** auf **6** [Gl. (3)] um den Faktor  $10^3$  schneller ist als die Produktbildung via Disproportionierung nach Gleichung (4) oder (5). Die Tatsache, daß  $v_3 = k_3[2a][6]$  gegenüber  $v_4 = k_4[6][7a]$  bzw.  $v_5 = k_5[6][6]$  begünstigt ist, ist auf die geringen Konzentrationen der Radikale zurückzuführen. Nach Arbeiten von Fischer et al.<sup>[14]</sup> sollte sogar Gleichung (5) gegenüber Gleichung (4) vernachlässigbar sein, weil immer dann, wenn kurzlebige Radikale **6** und langlebige Radikale **7a** in äquimolaren Mengen gebildet werden, die gekreuzte Abbruchreaktion, also Gleichung (4) dominiert.

Weiterhin bleibt zu berücksichtigen, daß selbst im Fall von Radikalreaktionen von **6** und **7a** unter den Reaktionsbedingungen mobile Dimerisierungsgleichgewichte vorliegen, die Radikale aber irreversibel in die Reaktionsprodukte überführt werden<sup>[15-17]</sup>. Zusätzlich wird die Polymerisation von **1** durch die entsprechende Depolymerisation<sup>[18]</sup> übertragen.

Die Stationärkonzentration der Radikale **7a** war wegen der schnellen Disproportionierungsreaktion [Gl. (6)] zu klein, um **7a** ESR-spektroskopisch nachzuweisen. Deshalb verwendeten wir Xanthen **2b** als H-Transferagens, weil Xanthylradikale **7b** nicht entsprechend Gleichung (6) disproportionieren können. Die Reaktion von **2b** verlief ähnlich wie die von **2a** (Tabelle 1), wobei sich die Differenz der Aktivierungsenthalpie  $\Delta\Delta H^\ddagger = 4.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  auf den Unterschied  $\Delta(\text{C-H-Bindungsdissoziationsenergie}) = 0.8-3.8 \text{ kcal mol}^{-1}$  von **2a** und **2b** zurückführen läßt<sup>[12d, e]</sup>.

Während der Reaktion ( $280^\circ\text{C}$ ) ließ sich nun das typische ESR-Spektrum von **7b**<sup>[16]</sup> in hoher Intensität und Auflösung beobachten. 9,9'-Bixanthen<sup>[16]</sup> **5** entstand nach Gleichung (7) in Ausbeuten > 90 %. Dadurch findet der zweistufige Verlauf der H-Transferhydrierung über primäre bimolekulare Radikalbildung eine weitere überzeugende Bestätigung. Die Aktivierungsparameter der beiden Reaktionen (Tabelle 1) entsprechen den Erwartungen für bimolekulare Prozesse und ähneln den von Stein et al.<sup>[18]</sup> bei der ähnlich verlaufenden Disproportionierung von 2-Ethylanthracen und DHA **2a** gefundenen Werten ( $\Delta G_{300^\circ\text{C}}^\ddagger = 45.7 \pm 1.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $\Delta H^\ddagger = 36.3 \pm 1.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\ddagger = -16.5 \pm 2.2 \text{ e.u.}$ ). Der Einfluß der Solvenspolarität auf die Transferhydrierung von **2b** auf **1** zeigte im Bereich von  $280-310^\circ\text{C}$  für *tert*-Butylbenzol ( $E_T$ -Wert = 33.7)<sup>[19]</sup>, Diphenylether ( $E_T$ -Wert = 35.3), *o*-Dichlorbenzol ( $E_T$ -Wert = 38.1) und Benzonitril ( $E_T$ -Wert = 42) einen minimalen Einfluß auf  $k_2$  (Faktor < 5). Das Auftreten von Ionen oder Zwitterionen ist daher sehr unwahrscheinlich.

In ersten Untersuchungen wurde gezeigt, daß unter gleichen Bedingungen auch *para*-Methylstyrol ( $k_{2,309^\circ\text{C}} = 21.6 \times 10^{-5} \text{ kcal mol}^{-1} \pm 1.4 \%$ ), nicht aber Cyclohexen, Acryl-

nitril und Methacrylester hydriert werden. Ob dies bei drastischeren Bedingungen oder mit aktiveren H-Transferreagentien möglich ist, müssen weitere Versuche zeigen. Als besonders reaktiver H-Donor wurden Phenale erkannt und untersucht<sup>[20]</sup>.

Der eindeutige, ungestörte Ablauf dieser unkatalysierten H-Transferreaktionen bietet nun die Möglichkeit, weitere mechanistische Details der bimolekularen Radikalbildung durch H-Übertragung und die dabei auftretenden Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen zu klären.

Eingegangen am 23. Juli 1992 [Z 5476]

CAS-Registry-Nummern:

1, 98-83-9; **2a**, 613-31-0; **2b**, 92-83-1; D<sub>2</sub>, 7782-39-0.

- [1] R. A. W. Johnstone, A. H. Wilby, I. D. Entwistle, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 129.
- [2] J. J. Eisch, S. R. Sexsmith, M. Singh, *Energy Fuels* **1989**, *3*, 761.
- [3] B. A. Arbuzov, L. A. Shapshinskaya, G. A. Prytkova, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk* **1962**, 2084 [*Chem. Abstr.* **1963**, *58*, 8995].
- [4] a) J. W. Rosenthal, W. von E. Doering, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4534; b) K. Mackenzie, G. Proctor, D. J. Woodnutt, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 5981; J. A. K. Hobard, K. Mackenzie, R. E. Johnson, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5005; J. P. Melder, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1271; L. A. Paquette, G. A. O'Doherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7761; T. Gerres, A. Heesing, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1439; M. L. McKee, D. M. Stanbury, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3214; c) K. N. Houk, Y. Li, J. D. Evanseck, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 711; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 682.
- [5] a) W. A. Pryor, W. D. Graham, J. G. Green, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 526; Y. K. Chong, E. Rizzardo, D. H. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7761; H. K. Hall, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 448; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 440; b) J. O. Metzger, *ibid.* **1983**, *95*, 914 bzw. **1983**, *22*, 889; *ibid.* **1986**, *98* bzw. **1986**, *25*, 80; J. Hartmanns, K. Klenke, J. O. Metzger, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 488; J. Hartmanns, J. O. Metzger, *ibid.* **1986**, *119*, 500; c) J. W. Grissom, T. L. Calkins, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 2315; d) J. Halpern, *Pure Appl. Chem.* **1979**, *51*, 2171.
- [6] J. A. Franz, D. M. Carnaioni, R. R. Beishline, D. K. Dulling, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3563; K. R. Kopecky, M.-P. Lau, *ibid.* **1978**, *43*, 525; A. Heesing, W. Müllers, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 9, 19, 24.
- [7] J. J. Gajewski, A. M. Gotva, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 334.
- [8] a) R. Billmers, L. L. Griffith, S. E. Stein, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 517; b) S. W. Benson, *Int. J. Chem. Kin.* **1980**, *12*, 755.
- [9] W. A. Pryor, L. D. Lasswell, *Advances in Free Radical Chemistry*, Vol. 5 (Hrsg.: G. H. Williams), Academic Press, New York, **1975**, S. 27; J. A. K. Harmony, *Methods in Free Radical Chemistry*, Vol. 5 (Hrsg.: E. S. Huyser), Dekker, New York, **1974**, S. 101.
- [10] J. Schaefer, Dissertation, Universität Freiburg, **1986**.
- [11] Nicht für die vollständige Deuterierung korrigierter Wert. Dieser kleine Isotopeneffekt stützt die Annahme, daß der H-Transfer im Übergangszustand weitgehend abgeschlossen ist, wie es bei Reaktion (2), deren Rückreaktion als Disproportionierung ohne Aktivierungsenthalpie ablaufen sollte, zu erwarten ist. Ähnliche Ergebnisse fanden Halpern et al. bei der Transferhydrierung mit Pentacarbonylhydridomangan [5d].
- [12] a)  $\Delta H_f^\ddagger(25^\circ\text{C}, \text{g})$  **2a** =  $38.2 \pm 1.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ , J. B. Pedley, R. D. Naylor, S. P. Kirby, *Thermochemical Data of Organic Compounds*, 2nd Ed., Chapman and Hall, London, **1986**, b)  $\Delta H_f^\ddagger(25^\circ\text{C}, \text{g})$  **1** =  $24.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ , Dr. H.-D. Beckhaus (Universität Freiburg), persönliche Mitteilung (MM2-Kraftfeldrechnungen). c)  $\Delta H_f^\ddagger(25^\circ\text{C}, \text{g})$  **6** =  $33.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_f^\ddagger(25^\circ\text{C}, \text{g})$  **7a** =  $61. \pm 1.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ , D. F. McMillen, D. M. Golden, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1982**, *33*, 493, aus der C-H-Bindungsdissoziationsenergie der Methylenprotonen von **2a** ( $76.3 [12 \text{d}]$  oder  $78 \text{ kcal mol}^{-1} [12 \text{e}]$ ) errechnet sich  $\Delta H_f^\ddagger(25^\circ\text{C}, \text{g})$  **7a** zu  $62.4 \pm 1.5$  bzw.  $64.1 \pm 2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ; d) S. E. Stein, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 787; M. J. Rossi, D. F. McMillen, D. M. Golden, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 5031; e) F. G. Bordwell, J.-P. Cheng, G. Zhen, A. V. Satish, X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9790.
- [13] B. A. Gottwald, *Simulation* **1981**, *37*, 169.
- [14] H. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3925; H. Fischer, H. Paul, *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 200.
- [15] R. E. Miller, S. E. Stein, *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 580.
- [16] C. Herberg, Dissertation, Universität Freiburg, **1992**.
- [17] C. Rüchardt, H.-D. Beckhaus, *Top. Curr. Chem.* **1985**, *130*, 1.
- [18] a) J. Brandrup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, Interscience Publishers, New York, **1965**, Kap. 2, S. 390; b) C. H. Bamford, C. F. H. Tipper, *Comprehensive Chemical Kinetics*, Vol. 14, *Degradation of Polymers*, Elsevier, Amsterdam, **1975**, S. 50.
- [19]  $E_T$ -Werte sind empirische Parameter der Solvenspolarität: C. Reichart, K. Dimroth, *Fortschr. Chem. Forsch.* **1968**, *11*, 1.
- [20] M. Gerst, C. Rüchardt, unveröffentlicht.