

0.63 mmol) in 225 mL Ethanol gegeben. Die Mischung wurde, nachdem sich tcmc gelöst hatte, unter Stickstoff 3.5 h unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde im Vakuum eingeengt und anschließend so lange mit Hexan versetzt, bis eine Schleierbildung auftrat. Die Eu³⁺- und La³⁺-Komplexe bildeten in ca. 12 h Kristalle. Der Dy³⁺-Komplex wurde als Pulver isoliert. Alle Ausbeuten lagen bei mehr als 55%, und alle Verbindungen lieferten befriedigende Elementaranalysen. ¹H-NMR (CD₃CN): [La(tcmc)][CF₃SO₃]₃ (−10 °C): δ = 2.42 (NCH₂ (äquatorial)), d, J(C,H) = 14.8 Hz, 2.56 (NCH₂ (äquatorial)), d, J(C,H) = 13.6 Hz, 2.85 (NCH₂ (axial), pseudo-t), 3.35 (NCH₂ und CH₂C(O)NH₂, m), 3.84 (CH₂C(O)NH₂, d, J(C,H) = 16.4 Hz), 7.27 (NH₂, s), 7.81 (NH₂, s); (75 °C): δ = 2.69 (NCH₂, br.), 3.03 (NCH₂, br.), 3.65 (CH₂C(O)NH₂, s), 7.08 (NH₂, s), 7.68 (NH₂, s); ¹³C-NMR (CD₃CN): [La(tcmc)][CF₃SO₃]₃ (−20 °C): δ = 50.1, 54.3 (NCH₂, Ring), 58.9 (NCH₂, Amid), 178.8 (C(O)NH₂); [Eu(tcmc)][CF₃SO₃]₃ (19 °C): δ = 76.3, 91.5, 110 (NCH₂, Ring und Amid), 198.3 (C(O)NH₂). Die kinetischen Messungen zur RNA-Spaltung wurden wie bereits beschrieben [2a, 20] durchgeführt.

Eingegangen am 20. September,
veränderte Fassung am 15. Dezember 1993 [Z 6368]

- [1] a) R. Breslow, D.-L. Huang, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1991**, *88*, 4080; b) M. Komiya, K. Matsumura, Y. Matsumoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 640; c) B. F. Rödorff, D. R. Kearns, *Biopolymers* **1976**, *15*, 1491.
- [2] a) J. R. Morrow, L. A. Buttrey, V. M. Shelton, K. A. Berback, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1903; b) J. R. Morrow, K. O. A. Chin, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3357; c) J. R. Morrow, S. Amin, C. H. Lake, M. R. Churchill, *ibid.* **1993**, *32*, 4566; d) K. O. A. Chin, J. R. Morrow, C. M. Lake, M. R. Churchill, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 656.
- [3] a) C. A. Stein, J. S. Cohen, *Cancer Res.* **1988**, *48*, 2659; b) E. Uhlmann, A. Peyman, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 544; c) J. Goodchild, *Bioconjugate Chem.* **1990**, *1*, 165; d) U. English, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 629; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 613.
- [4] a) J. A. Davies, F. R. Hartley, S. G. Murray, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *43*, 69; b) V. N. Krishnamurthy, S. Soundararajan, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1967**, *29*, 517.
- [5] J. F. Desreux, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1319.
- [6] X. Wang, T. Jin, V. Comblin, A. Lopez-Mut, E. Merciny, J. F. Desreux, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1095.
- [7] C. A. Chang, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1991**, *28*, 237.
- [8] S. Aime, P. L. Anelli, M. Botta, F. Fedeli, M. Grandi, P. Paoli, F. Uggeri, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2422.
- [9] M. F. Tweedle, J. J. Hagan, K. Kumar, S. Mantha, C. A. Chang, *Magn. Reson. Imaging* **1991**, *9*, 409.
- [10] M. S. Konings, W. C. Dow, D. B. Love, K. N. Raymond, S. C. Quay, S. M. Rocklage, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1488.
- [11] In gepufferten Lösungen (10 mM (4-(2-Hydroxyethyl)piperazino)ethansulfosäure (HEPES)) betragen die Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung für die Spaltung von A₁₂- bis A₁₈-Oligonukleotiden bei 37 °C und ohne Katalysator $2.3 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ (pH = 7.6) und für die Umesterung von **2** $5.4 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ (pH = 7.4). Die Geschwindigkeitskonstante der katalysierten Reaktion ist pseudo-erster Ordnung und daher von der Konzentration des Lanthankomplexes abhängig. Zur Berechnung der Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeiten müssen deshalb noch die wahren Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung der katalysierten Reaktion ermittelt werden, beispielsweise aus Untersuchungen der Sättigungskinetik und/oder über die Bestimmung von Bindungskonstanten.
- [12] [Ln(edta)]-Komplexe sind bei der RNA-Spaltung inaktiv [2a].
- [13] M.-R. Spirlet, J. Rebizant, J. F. Desreux, M.-F. Loncin, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 359.
- [14] C. A. Chang, L. C. Francesconi, M. F. Malley, K. Kumar, J. Z. Gougoutas, M. F. Tweedle, D. W. Lee, L. J. Wilson, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3501.
- [15] S. Amin, J. R. Morrow, C. H. Lake, M. R. Churchill, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [16] Farblose Kristalle (0.4 × 0.27 × 0.2 mm³) wurden auf einem nachgerüsteten Siemens-P2₁/P3-Diffraktometer montiert. Die Daten wurden nach der gekoppelten 2θ/ω-Methode erhalten. Insgesamt wurden 5469 Reflexe gemessen (MoK_α, λ = 0.71073, 2θ = 5°–45°), davon 5061 unabhängige (R_{int} = 0.0126). Alle Daten wurden bezüglich Lorentz- und Polarisationseffekten korrigiert. Außerdem wurde eine empirische Absorptionskorrektur durchgeführt. Der Kristall ist triklin, Raumgruppe *PI*, *a* = 10.019(1), *b* = 12.754(2), *c* = 16.116(3) Å, *α* = 96.614(14), *β* = 92.035(13), *γ* = 108.960(12)°, *V* = 928.8(6) Å³, *Z* = 2. Sämtliche kristallographischen Berechnungen erfolgten mit dem Siemens-SHELXTL-PLUS-Programmpaket [17]. Die analytischen Streufaktoren für neutrale Atome wurden für anomale Dispersion korrigiert, und zwar sowohl für die Δf- als auch für die iΔf'-Komponenten [18]. Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden gelöst, die Parameter über die Minimierung der Funktion $\sum w(|F_0| - |F_c|)^2$ verfeinert; maximale und minimale Restelektronendichte: 0.53 bzw. −0.84 e Å^{−3}. Die Verfeinerung konvergierte bei *R* = 0.026 und *R*_w = 0.0283 (542 Parameter) für die 4169 Reflexe, die die Bedingung $|F_0| > 6\sigma|F_0|$ erfüllen, bzw. bei *R* = 0.0358 für alle 5061 Daten. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [17] SHELXTL PLUS, Siemens Analytical Instruments, Madison, WI, USA, **1990**.
- [18] *International Tables for X-ray Crystallography, Vol. 4*, Kynoch, Birmingham, Großbritannien, **1974**, S. 99–101, 149–150.
- [19] R. Katakay, D. Parker, A. Teasdale, J. P. Hutchinson, H. J. Buschmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1992**, 1347.
- [20] M. K. Stern, J. K. Bashkin, E. D. Sall, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5357.

Jacobson- und Heintschel-Peroxide**

Sei-Hum Jang, Prakash Gopalan, James E. Jackson* und Bart Kahr*

Schmidlin^[1a] titrierte 1908 Lösungen von Gombergs^[2] Triphenylmethyl-Radikal **1a** mit Sauerstoff und zeigte, daß diese aufsehenerregende hypovalente Kohlenstoffverbindung im Gleichgewicht mit einer unreaktiveren stand^[1b].

Molekulargewichtsbestimmungen an anaeroben Lösungen^[1c] ließen auf ein Dimer schließen, für das mehrere Strukturen vorgeschlagen wurden: Markownikoff (1902) beharrte auf Hexaphenylethan **2**^[4], Heintschel (1903) schlug eine „Schwanz-Schwanz“- oder *para-para*-Verknüpfung vor (**3**)^[5], Jacobson (1905) bevorzugte eine „Kopf-Schwanz“- oder Methyl-*para*-Verknüpfung (**4**)^[6]. Rund zehn Jahre später entschied sich Gomberg für **2**, das zur allgemein anerkannten Struktur wurde^[7]. NMR-Analysen bestätigten jedoch 1968 den Vorschlag von Jacobson (**4**), sehr zur Überraschung vieler Wissenschaftler, die **2** für die richtige Struktur gehalten hatten^[8]. McBride wies 1974 in einem Übersichtsartikel auf vernachlässigte chemische Befunde hin, die Jacobsons Auffassung gestützt hätten, und schloß daraus, daß Demokratie nicht immer der beste Weg für wissenschaftliche Entscheidungen sei^[9].

Ebenfalls ein Dimer – Bis(triphenylmethyl)peroxid **5**^[10] – war das Produkt der Titration von Schmidlin. Tatsächlich war es die rasche Bildung dieses Peroxids in einer Triphenylmethyllösung an Luft, die Gomberg 1900 zu der Annahme führte, daß er eine neuartige Verbindung hergestellt hätte. Seitdem wurde angenommen, daß nur Methyl-Methyl-verknüpfte Peroxide wie **5** aus Triarylmethyl-Radikalen und Sauerstoff entstehen. Wir beschreiben nun die Synthese und Charakterisierung von Jacobson- und Heintschel-Peroxiden, bei denen der Sauerstoff zwischen Methyl- und *para*- (**6**) bzw. *para*- und *para*-Positionen (**7**) von Triarylmethyl-Radikalen eingebaut ist. Vermutlich sind bereits seit langem analoge Peroxide in vielen Oxidationen von Triarylmethyl-Radikalen aufgetreten.

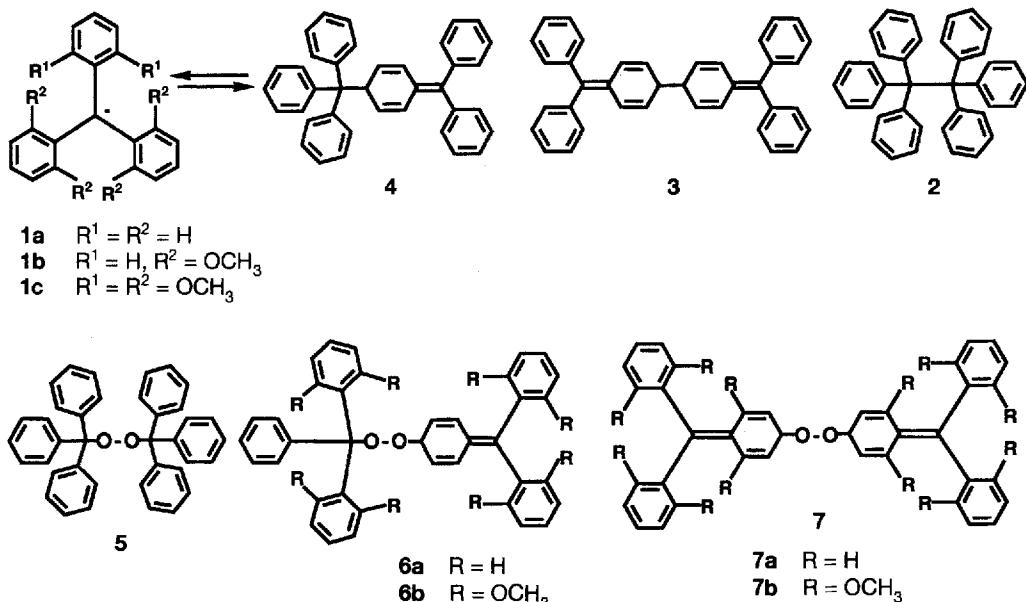
Wir haben vor kurzem einen Weg vorgeschlagen, um zu molekularen magnetischen Materialien zu gelangen, der auf der Komplexierung des stabilen freien Radikals Tris(2,6-dimethoxyphenyl)methyl **1c** mit Metall-Kationen beruht^[11]. In diesem Zusammenhang haben wir eine Kristallstrukturanalyse von **1c** durchgeführt^[12]. Diese ergab eine anomale Konformation, die weit von dem aus ESR-Spektrum^[13, 14] und Molekülorbitalberechnungen (siehe später) erwarteten symmetrischen *D*₃-Grundzustand abweicht (Abb. 1). Zwei Arylringe sind aus der Koordi-

[*] Prof. Dr. J. E. Jackson, Dr. S.-H. Jang

Department of Chemistry and Center for Fundamental Materials Research
Michigan State University
East Lansing, MI 48824-1322 (USA)
Telefax: Int. + 517/353-1793

Prof. Dr. B. Kahr, Dr. P. Gopalan
Department of Chemistry, Purdue University
West Lafayette, IN 47907-1393 (USA)
Telefax: Int. + 317/494-0239

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert.



Schema 1. Triarylmethyldimere und -peroxyde.

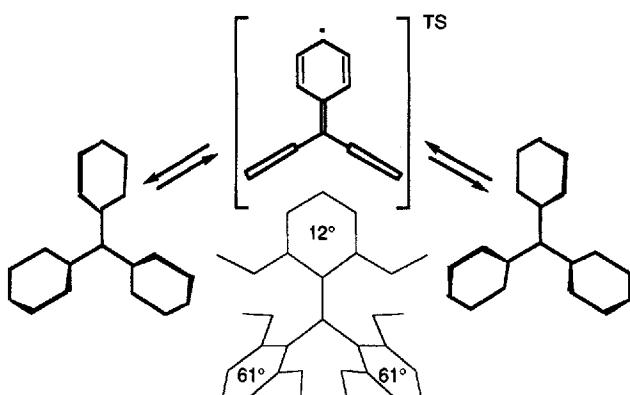


Abb. 1. Die schematische Darstellung der Zwei-Ring-Flip-Enantiomerisierung zeigt die starke Ähnlichkeit zwischen dem Übergangszustand TS und der Konformation von 1c im Kristall (unten).

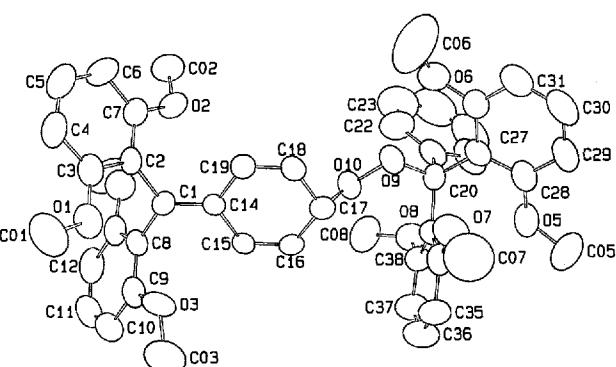
dinationsebene des zentralen Kohlenstoffatoms um 61° herausgedreht, der dritte Ring nur um 12° . Diese Konformation ähnelt der Struktur des Übergangszustandes für den Mechanismus der Zwei-Ring-Flip-Enantiomerisierung bei Ar_3Z -Propellananen^[15].

Wir vermuteten, daß ein tetra-*ortho*-substituiertes Radikal wie 1b eine Grundzustandsgeometrie haben könnte, die der Konformation von 1c im Kristall gleicht. ENDOR-Untersuchungen von 1b durch Ishizu et al.^[16] stützten diese Annahme: sie bestimmten einen Verdrillungswinkel von 65° für die substituierten Ringe und von 30° für den unsubstituierten Ring. Die mit dem AM1-Hamilton-Operator^[17] berechnete Molekülstruktur von 1b stimmt mit der ENDOR-spektroskopisch ermittelten überein. Die Struktur hat C_2 -Symmetrie mit einer Verdrillung des unsubstituierten Ringes um 10° und der beiden anderen Ringe um 61° . Im Gegensatz dazu wurde für die Ringverdrillungen des Hexamethoxy-Radikals 1c 46° berechnet^[18].

Die stärkere Verdrillung von zwei der Ringe in 1b verglichen mit den Ringen in 1a ist eine Folge der *ortho*-Substituenten, die so sterisch ungünstigen Wechselwirkungen ausweichen können; der unsubstituierte Ring kann nun fast in die Koordinationsebene

des Methyl-Kohlenstoffatoms schwingen. Auf diese Weise maximiert 1b seine Spindichte an der *para*-Position eines Rings, während das Methylzentrum sterisch gehindert ist^[19]. Die Reaktivität eines solchen Radikals sollte an dieser *para*-Position konzentriert sein.

Lösungen von 1b wurden drei Tage an Luft stehengelassen, dann wurden die gebildeten gelbbraunen Kristalle gesammelt. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ergab das Jacobson-Peroxid 6b, in dem die zentrale Methyl- der einen und eine *para*-Position der anderen Triarylmethyl-Einheit durch Sauerstoff verbunden ist^[20] (Abb. 2). Im Gegensatz zu 5, das im Kristall punktsymmetrisch ist und einen Diederwinkel der Peroxideinheit von 180° hat, wurde in 6b als Diederwinkel C17-O10-O9-C20 $127.6(4)^\circ$ gemessen. Letzterer liegt viel näher an dem Standardwert von ca. 110° für die *gauche*-Konformation in Dialkylperoxiden^[21]. Andere Strukturparameter, wie O-O-Bindungslängen und C-O-O-Valenzwinkel, stimmen gut mit denen von 5 überein (siehe Legende zu Abb. 2).

Abb. 2. ORTEP-Darstellung (Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Struktur von 6b im Kristall. Nach den ausgewählten Bindungslängen [\AA] und -winkeln [$^\circ$] sind in eckigen Klammern die entsprechenden Werte für das Bis(triphenylmethyl)peroxid aufgeführt: O9-O10 1.473(5) [1.480], C17-O10 1.466(6), C20-O9 1.471(6) [1.461], C17-O10-O9 106.7(4), C20-O9-O10 108.1(4) [107.5]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

Martin et al. beschrieben eine langsame Reaktion von **1c** mit Luftsauerstoff, die zu einem orangebraunen Niederschlag führte^[13]. Unsere Versuche, dieses Material umzukristallisieren, ergaben zu kleine Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse. Wie **6b** ließ sich auch das Produkt der Oxidation von **1c** durch Säurebehandlung in das entsprechende Triarylmethyl-Kation überführen. Elementaranalyse und FAB-Massenspektrometrie ergaben die Zusammensetzung $C_{50}H_{54}O_{14}$, die mit einem Peroxid übereinstimmt. Die Struktur des Produkts als **7b** wurde 1H -NMR-spektroskopisch bestimmt. Die Bindung über die *para*-Positionen wird durch die vorhandenen Methin- und Olefin-protonensignale indiziert, die das charakteristische Muster eines AA'BB'C-Spinsystems zeigen. Das Spektrum ist somit das Ergebnis eines symmetrischen oder Heintschel-Peroxids, d. h. das Radikal **1c** bildet eine Verbindung mit über eine Disauerstoffbrücke verknüpften *para*-Positionen.

Wie die in der Jacobson-Konfiguration dimerisierten Triarylmethyl-Radikale entgingen auch die Jacobson- und Heintschel-Peroxide lange Zeit der Aufmerksamkeit ganzer Chemikergenerationen, obwohl sie die üblichen Oxidationsprodukte in einer Vielzahl von Untersuchungen mit Triarylmethyl-Radikalen waren. Diese Verbindungen werfen eine Frage auf: Warum liegen nicht alle Bis(triarylmethyl)peroxyde Methyl-*para*-verknüpft in der Jacobson-Konfiguration vor? Denn es ist bekannt, daß sich große Radikale wie das *tert*-Butoxy-Radikal bevorzugt an die *para*-Positionen des Triarylmethyl-Radikals anlagern^[22]. Dieses Verhalten wurde aber nicht für Sauerstoff beobachtet. Da sich bei der Oxidation von **1** das zuerst gebildete Peroxy-Radikal, mit Sicherheit ein großes Radikal, an das zweite Triarylmethyl-Radikal binden muß, erwarten wir einen Angriff an der sterisch weniger gehinderten *para*-Seite. An der Bestimmung der ersten Bindungsstelle bei der Bildung von **6b** wird noch gearbeitet.

Experimentelles

Bis(2,6-dimethoxyphenyl)phenylmethanol 1b-OH: Eine Lösung von 1,3-Dimethoxyphenyllithium wurde durch Zugabe von 34.8 mL (86.9 mmol) 2.5 M *n*BuLi in *n*-Hexan zu einer Lösung von 10 g (72.4 mmol) 1,3-Dimethoxybenzol in wasserfreiem Diethylether bei -78°C hergestellt. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur unter Argon 4 h gerührt. 3.13 g (23.0 mmol) Methylbenzoat in 20 mL Benzol wurden zugesetzt und die Reaktionslösung 3 d unter Argon am Rückfluß gekocht. Die Reaktionsmischung wurde in 200 mL Wasser gegossen, die organische Schicht abgetrennt, getrocknet und konzentriert. Dabei blieb **1b-OH** als Öl zurück. Das Öl wurde aus CH_2Cl_2 und Hexan kristallisiert. Schmp. 104°C, Ausbeute 46%. 1H -NMR (CDCl_3 , 299.95 MHz): δ = 3.38 (s, 12 H), 6.43 (s, 1 H), 6.54 (d, J = 8 Hz, 4 H), 7.11 (t, J = 8 Hz, 2 H), 7.13 (m, 1 H), 7.21 (m, 2 H), 7.46 (m, 2 H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 75.46 MHz): δ = 56.5, 79.5, 106.74, 125.37, 126.31, 126.50, 126.63, 127.28, 149.5, 158.5.

1b⁺BF₄⁻: Eine Lösung von **1b-OH** (500 mg, 1.31 mmol) in 150 mL Diethylether wurde mit 0.1 M 48proz. HBF_4 behandelt. Der dabei gebildete kristalline, blaue Niederschlag wurde abfiltriert und getrocknet. Man erhielt quantitativ das BF_4^- -Salz des Bis(2,6-dimethoxyphenyl)phenylmethyl-Kations. Schmp. 142–143°C. 1H -NMR (CDCl_3 , 299.95 MHz): δ = 3.54 (s, 12 H), 6.63 (d, J = 8 Hz, 4 H), 7.44 (m, 4 H), 7.61 (m, 1 H), 7.79 (t, J = 8 Hz, 2 H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 75.46 MHz): δ = 56.83, 105.36, 125.00, 129.09, 134.59, 137.02, 145.90, 163.79, 191.58.

1b: 200 mg **1b⁺BF₄⁻** wurden mit 20 mL einer 5 M CrCl_2 -Lösung (aus $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit Zn/Ig in 10proz. HCl hergestellt) reduziert, mit CH_2Cl_2 extrahiert, mit Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Die Lösung wurde über Silicagel chromatographiert und ergab das Radikal (35%, basierend auf SQUID-Messungen (SQUID – Superconducting Quantum Interference Device), $\mu_{\text{eff}} = 0.61 \mu_{\text{B}}$) Schmp. 155–157°C.

6b: Lösungen von **1b** wurden 3 d an Luft aufbewahrt. Während dieser Zeit fiel das Peroxid in Form orangefarbener Kristalle aus. Schmp. 121°C. 1H -NMR (CDCl_3 , 299.95 MHz): δ = 3.40 (s, 12 H), 3.58 (d, J = 2 Hz, 12 H), 4.82 (m, 1 H), 5.54 (m, 2 H), 6.12 (m, 2 H), 6.44 (m, 8 H), 6.55 (m, 2 H), 7.03 (t, J = 6 Hz, 4 H), 7.05 (m, 1 H), 7.11 (t, J = 6 Hz, 2 H), 7.68 (d, J = 6 Hz, 2 H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 75.46 MHz): δ = 55.94, 56.33, 103.94, 104.13, 106.47, 117.50, 124.71, 125.63, 125.85, 126.15, 127.07, 127.88, 127.99, 130.05, 147.20, 154.50, 158.43, 158.50; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2992, 2936, 2832, 1586, 1472, 1430, 1288, 1252, 1110, 1030, 928, 780, 726 cm^{-1} .

7b: Tris(2,6-dimethoxyphenyl)methyl **1c** wurde wie bereits beschrieben hergestellt [11]. Nach 3 d an Luft hatte sich aus Etherlösungen von **1c** ein bläß orangefarbener Niederschlag gebildet. Dieser wurde abgetrennt, mit Diethylether gewaschen und aus THF umkristallisiert. Schmp. > 300°C; korrekte C,H-Analyse. 1H -NMR (CDCl_3 , 299.95 MHz): δ = 3.13 (s, 12 H), 3.52 (d, J = 2 Hz, 24 H), 5.02 (d, J = 8 Hz, 4 H), 5.34 (t, J = 8 Hz, 2 H), 6.39 (d, J = 8 Hz, 8 H), 6.99 (t, J = 8 Hz, 4 H); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2928, 2828, 1654, 1611, 1584, 1470, 1431, 1382, 1298, 1249, 1219, 1108, 912, 742 cm^{-1} .

Ein eingegangen am 11. Oktober 1993 [Z 6408]

- [1] a) J. Schmidlin, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1908**, *41*, 2471. b) Dieses Gleichgewicht wurde zuerst vorgeschlagen von B. Flürsheim, *J. Prakt. Chem.* **1905**, *71*, 497; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1908**, *41*, 2746.
- [2] M. Gomberg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1900**, *33*, 3150; *J. Am. Chem. Soc.* **1900**, *22*, 757.
- [3] M. Gomberg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1901**, *34*, 2726; M. Gomberg, L. H. Cone, *ibid.* **1904**, *37*, 2033.
- [4] V. W. Markownikoff, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-ya.* **1902**, *34*, 140.
- [5] E. Heintschel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1903**, *36*, 320, 579.
- [6] P. Jacobson, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1905**, *38*, 196.
- [7] M. Gomberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1914**, *36*, 1144.
- [8] H. Lankamp, W. T. Nauta, C. MacLean, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 249; H. Lankamp, Dissertation, Freie Universität Amsterdam, **1970**; siehe auch: H. Volz, W. Lotsch, H.-W. Schell, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 5343.
- [9] J. M. McBride, *Tetrahedron* **1974**, *30*, 2009.
- [10] Zu Kristallstruktureruntersuchungen an Bis(triarylmethyl)peroxid **5** siehe C. Glidewell, D. C. Liles, D. J. Walton, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, *35*, 500; A. I. Yanovskii, T. V. Timofeeva, N. G. Furmanova, Yu. T. Struchkov, L. Yu. Ukhin, V. V. Bessonov, *Sov. Phys. Crystallogr. Engl. Transl.* **1981**, *26*, 112.
- [11] S.-H. Jang, R. A. Bertsch, J. E. Jackson, B. Kahr, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1992**, *211*, 289.
- [12] B. Kahr, J. E. Jackson, D. L. Ward, S.-H. Jang, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1992**, *48*, 324; für einen Vergleich von Triarylmethyl-Geometrien im festen Zustand siehe B. Kahr, D. Van Engen, P. Gopalan, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 729.
- [13] J. C. Martin, R. G. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2252.
- [14] M. J. Sabacky, C. S. Johnson, Jr., R. G. Smith, H. S. Gutowsky, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2054.
- [15] K. M. Mislow, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 26.
- [16] K. Ishizu, K. Mukai, A. Shibayama, K. Kondo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, *50*, 2269.
- [17] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902.
- [18] Dieser Wert stimmt hervorragend mit dem aus ESR-Daten vorhergesagten Verdrehungswinkel überein [14].
- [19] Seine Elektronenstruktur müßte der des Übergangszustands in der Zwei-Ring-Flip-Enantiomerisierung ähneln (siehe Abb. 1).
- [20] Kristalle von **6b**, die sich für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eigneten, wurden wie unter *Experimentelles* beschrieben hergestellt. $C_{46}H_{46}O_{10}$, $M = 758.87 \text{ g mol}^{-1}$, monoklin, $a = 9.398(1)$, $b = 27.900(2)$, $c = 15.259(2) \text{ \AA}$, $\beta = 96.87(1)^{\circ}$, $V = 3972(1) \text{ \AA}^3$, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 6.88 \text{ cm}^{-1}$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.269 \text{ g cm}^{-3}$, 3031 unabhängige Reflexe mit $I > 3.0 \sigma(I)$ als beobachtet eingestuft ($2\theta < 116^{\circ}$), $R = 0.062$, $R_s = 0.080$. Die Intensitäten wurden mit einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit $(\omega - 2\theta)$ -Scans gemessen. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELX-86; G. M. Sheldrick, Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, 1986 und die Nicht-H-Atome mit den Programmen in MolEN (C. K. Fair, MolEN Structure Determination System, Delft Instruments, Delft, Niederlande, 1990) anisotrop verfeinert.
- [21] S. Matsugo, I. Saito in *Organic Peroxides* (Hrsg.: W. Ando), Wiley, Chichester, 1992.
- [22] J. A. Kampmeier, R. R. Geer, A. J. Meskin, R. M. D'Silva, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1257; J. P. Lorand, P. D. Bartlett, *ibid.* **1966**, *88*, 3294; J.-J. L. Fu, W. G. Bentruide, *ibid.* **1972**, *94*, 7710.