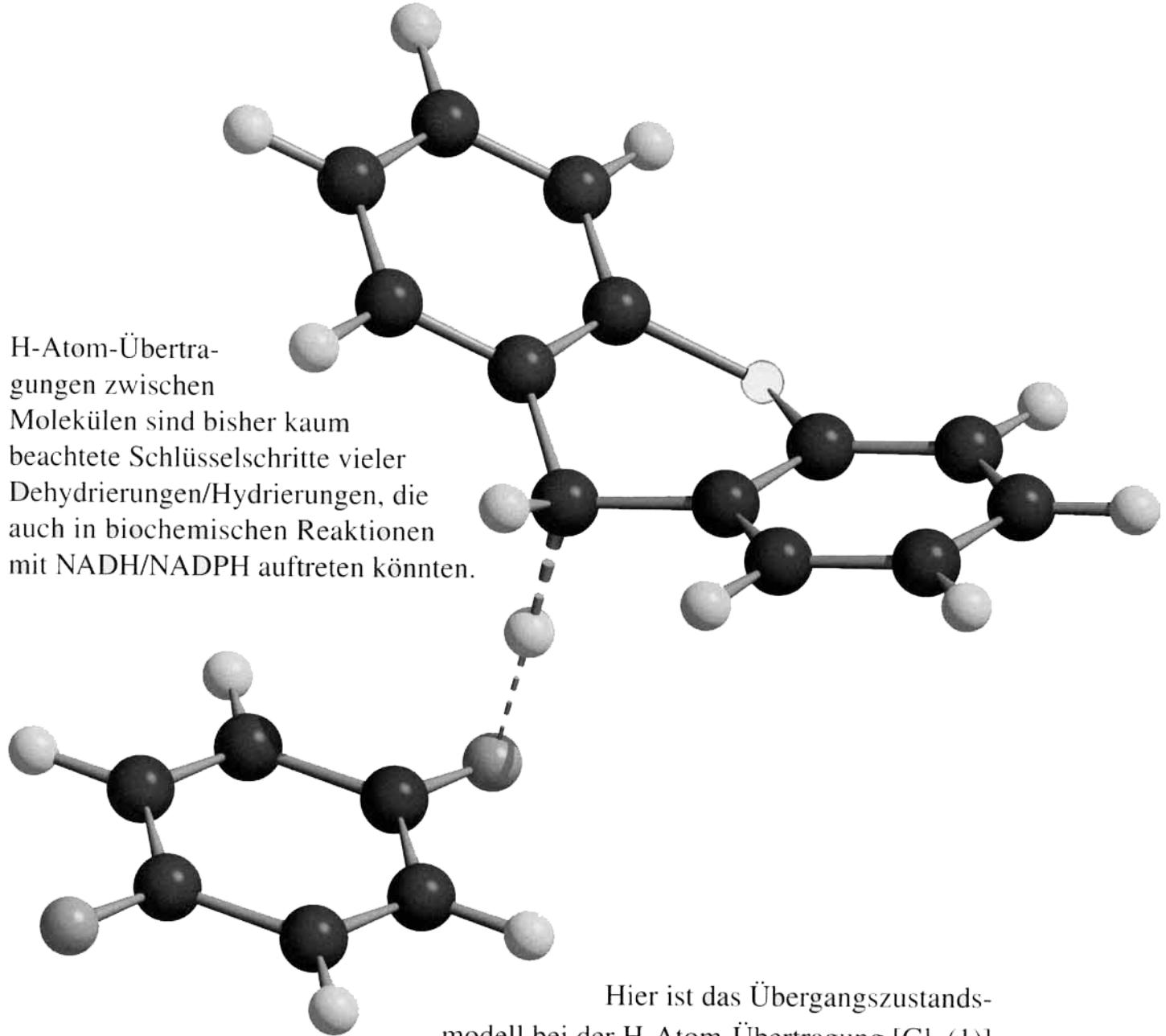
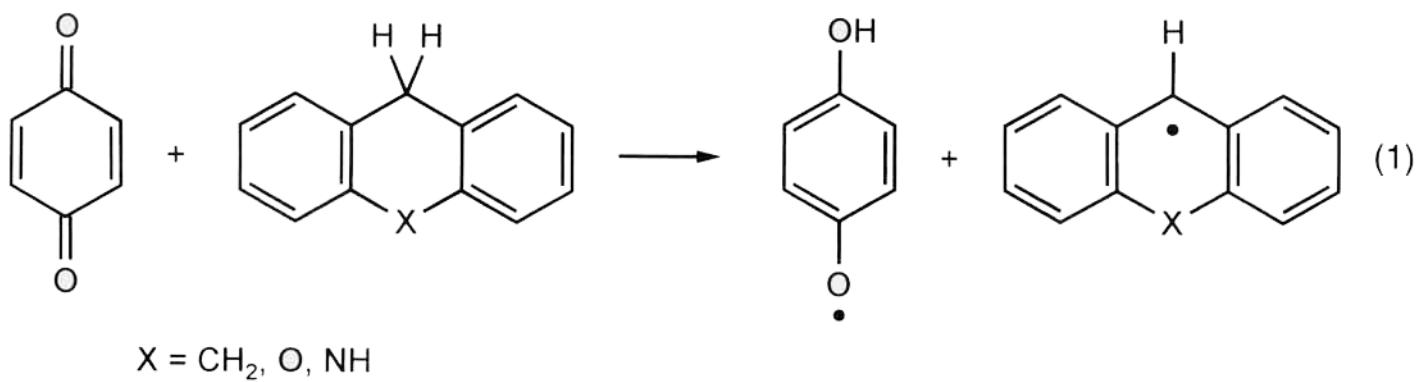


H-Atom-Übertragungen zwischen Molekülen sind bisher kaum beachtete Schlüsselschritte vieler Dehydrierungen/Hydrierungen, die auch in biochemischen Reaktionen mit NADH/NADPH auftreten könnten.



Hier ist das Übergangszustandsmodell bei der H-Atom-Übertragung [Gl. (1)] von 9,10-Dihydroanthracen ($X = \text{CH}_2$)/Xanthen ($X = \text{O}$)/Acridan ($X = \text{NH}$) auf Benzochinon dargestellt.



Nichtkatalysierte Transferhydrierung und Transferhydrogenolyse: neue Wege der Wasserstoffübertragung

Christoph Rüchardt,* Matthias Gerst und Jochen Ebenhoch

Professor Paul D. Bartlett zum 90. Geburtstag gewidmet

Nichtkatalysierte Transferhydrierungen sind H₂-Übertragungsreaktionen von Donoren mit schwach gebundenen Wasserstoffatomen auf ungesättigte Aczeptoren mit z. B. C-C-, C-O-, C-N-, N-N- oder N-O-Doppelbindungen, die durch H-Atom-Übertragung (Retrodisproportionierung) eingeleitet werden. Transferhydrogenolysen sind Reaktionen, bei denen σ-Bindungen unter H₂-Addition gespalten werden. Die Hydrierungen werden durch eine H⁺-Übertra-

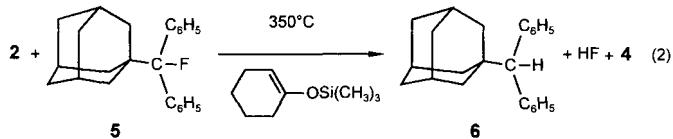
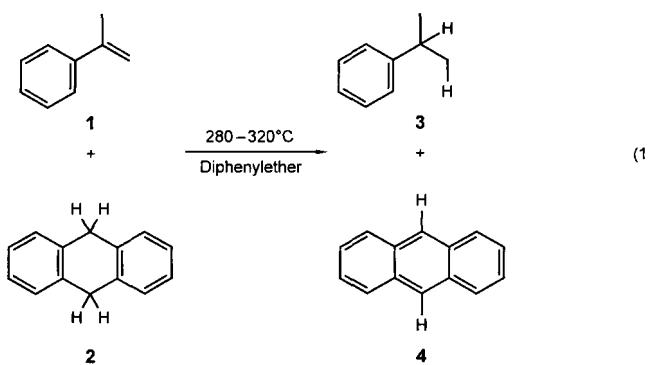
gung abgeschlossen und folgen keinem Kettenmechanismus. Die einleitenden H-Atom-Übertragungsschritte beider Reaktionen ergänzen die bimolekularen Radikalbildungsreaktionen (Molecule Induced Radical Formation, MIRF) wie die Bildung von 1,4-Diradikalen aus Alkenen oder Heteroalkenen. Transferhydrierung und -hydrogenolyse sind bei der Kohleverflüssigung ebenso von Bedeutung wie bei Aromatisierungen mit Nitroarenen oder Chinonen und mög-

licherweise sogar bei der biochemischen Dehydrierung. Wir berichten hier über Studien zum Mechanismus, über Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen und die derzeitige Anwendungsbreite dieser Reaktionen.

Stichworte: Arene · Hydrierungen · Kohleverflüssigung · Radikalreaktionen · Reaktionsmechanismen

1. Einleitung

Anfang 1992 stellten wir beim Studium thermischer C-C-Homolysen^[1, 2] fest, daß zwei uns nicht bekannte Reaktionen auftraten, die nichtkatalysierte Transferhydrierung (1) und die Transferhydrogenolyse (2). Beide Reaktionen sind durch nahezu quantitative H₂-Übertragung von 9,10-Dihydroanthracen (DHA) **2** auf das Substrat gekennzeichnet.



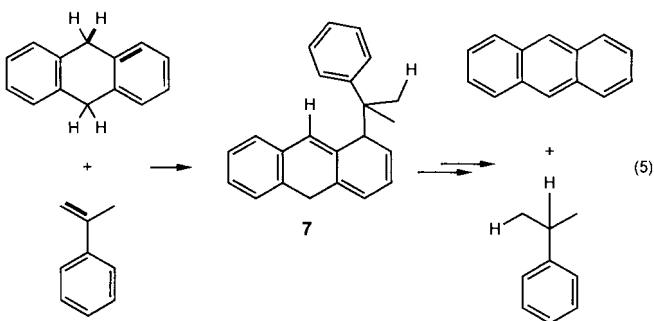
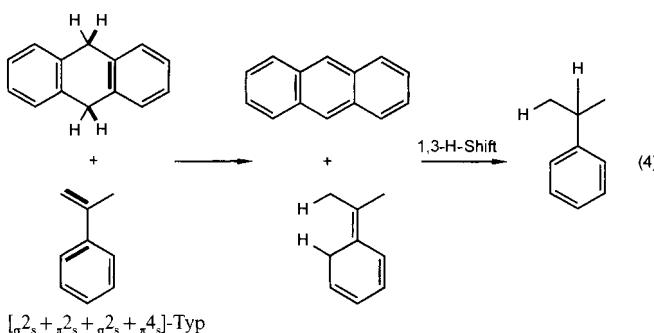
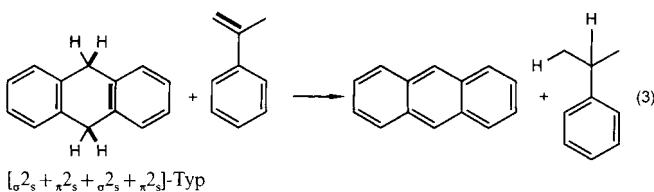
Während bei der Reaktion (1)^[3] H₂ an die π-Bindung von α-Methylstyrol **1** addiert wird, findet bei der Reaktion (2)^[4] eine völlig neuartige hydrogenolytische Spaltung der C-F-Bindung unter Bildung von HF statt. Kontrollexperimente zur Thermostabilität von **2** ergaben, daß die Verbindung unter den gewählten Reaktionsbedingungen stabil bleibt. Demnach laufen die Reaktionen (1) und (2) nicht über Eliminierung und Addition von elementarem Wasserstoff ab,^[5] sondern es wird ein anderer Weg beschritten.

2. Transferhydrierung

2.1. Mechanismus

Für die nichtkatalysierte Transferhydrierung (1) von α-Methylstyrol **1** (ca. 0.1 M) durch DHA **2** (ca. 1.0 M) kommen mehrere Mechanismen in Frage. Ähnlich wie bei den bekannten dyotropen Transferreaktionen^[6, 7] sind die drei pericyclischen Reaktionen (3)–(5) prinzipiell möglich.^[6] Die an diesen Prozessen beteiligten Bindungen sind in den Gleichungen (3)–(5) fett dargestellt.

[*] Prof. Dr. C. Rüchardt, Dr. M. Gerst, Dr. Ebenhoch
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Albertstraße 21, D-79104 Freiburg
Telefax: Int. +761/203-5987



Die thermische Reaktion (3) zwischen der π_{2s} -Bindung von **1** und den $[\sigma_{2s} + \pi_{2s} + \sigma_{2s}]$ -Bindungen von **2** ist nach den Woodward-Hoffmann-Regeln allerdings symmetrieverboten. Die Reaktion (4) zwischen den π_{4s} -Bindungen von **1** und den $[\sigma_{2s} + \pi_{2s} + \sigma_{2s}]$ -Bindungen von **2** ist gegenüber einem Mehrstufenprozeß enthalpisch um ca. 15 kcal mol⁻¹ benachteiligt und muß deshalb nicht berücksichtigt werden.^[6, 8] Die dritte pericyclische Möglichkeit ist die En-Reaktion (5) mit **2** als En-Komponente und **1** als Enophil. Dabei wird postuliert, obwohl dies nie nachgewiesen wurde, daß eine benzoide C-C- π -Doppelbindung beteiligt ist; darüber hinaus ist **1** kein gutes Enophil.^[9] Da keine En-Produkte **7** festgestellt wurden, sollte unter den gewählten Reaktionsbedingungen als schnelle Folgereaktion die quantitative Homolyse von **7** zu 2-Phenyl-2-propyl- und 9-Hydroanthrylradikalen **8** bzw. **9** eintreten und sich deren Disproportionierung anschließen. Enthalpisch sollte die En-Reaktion gegenüber der Retrodisproportionierung benachteiligt sein.^[9] Wie Kontrollexperimente ergaben, werden die Aktivierungsparameter, insbesondere die Aktivierungsentropie, wenig von Methylgruppen in den Positionen 1, 4, 5 und 8 von **2** beeinflußt.^[10] Dies ist untypisch für die „notorisch sterisch“ empfindliche En-Reaktion.^[9] Folglich sollte auch die En-Reaktion auszuschließen sein.

Darüber hinaus kann die Wasserstoffübertragung zweistufig erfolgen, entweder als Hydridübertragung (6), wie es erstmals von Braude und Linstead et al. für Chinondehydrierungen vorgeschlagen wurde^[11] und allgemein akzeptiert zu sein scheint,^[12] oder als Retrodisproportionierung (7) über Radikale durch Übertragung eines H-Atoms, wobei **8** und **9** gebildet werden.^[3]

Christoph Rüchardt (geb. 1929) studierte Chemie an der Universität München und der University of Georgia (MS-Degree). Er promovierte bei Professor R. Huisgen im Jahre 1956 über aliphatische Diazoester und war anschließend zwei Jahre als Postdoktorand an der Harvard University bei Professor P. D. Bartlett und am California Institute of Technology bei Professor J. D. Roberts tätig. Im Jahre 1963 habilitierte er sich mit einer Arbeit über Radikalumlagerungen an der Universität München. Er folgte 1968 einem Ruf an die Universität Münster und wurde 1972 an die Universität Freiburg berufen, deren Rektor er von 1987 bis 1991 war. Schwerpunkt seiner Arbeiten ist das Studium von Reaktionsmechanismen, insbesondere auf dem Gebiet der Radikalchemie. Im Jahre 1983 wurden seine Arbeiten mit der Adolf-von-Baeyer-Denkprobe der Gesellschaft Deutscher Chemiker ausgezeichnet. Darüber hinaus ist er Mitglied mehrerer Akademien und Träger des Bundesverdienstkreuzes erster Klasse.

Matthias Gerst (geb. 1965) studierte Chemie an den Universitäten Heidelberg und Freiburg und wurde 1994 bei Professor C. Rüchardt in Freiburg über die „Retrodisproportionierung – eine neue Methode der Radikalbildung“ promoviert. Er arbeitete 1991 zwei Monate am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz und trat 1995 in das Kunststofflaboratorium der BASF AG ein. Während seines Studiums war er Stipendiat der Fritz-ter-Meer-Stiftung und des Fonds der Chemischen Industrie sowie Studienabschluß-Stipendiat des Verbandes der Chemischen Industrie. Er ist Preisträger des Stifterverbandes für die Deutsche Wissenschaft und des Goedecke-Forschungspreises.

Jochen Ebenhoch (geb. 1966) studierte Chemie an den Universitäten Tübingen und Freiburg und wurde 1996 bei Professor C. Rüchardt über die „Transferhydrierung mit 9,10-Dihydroanthracen“ promoviert. Er ist 1997 in die Wacker-Chemie GmbH in Burghausen eingetreten.



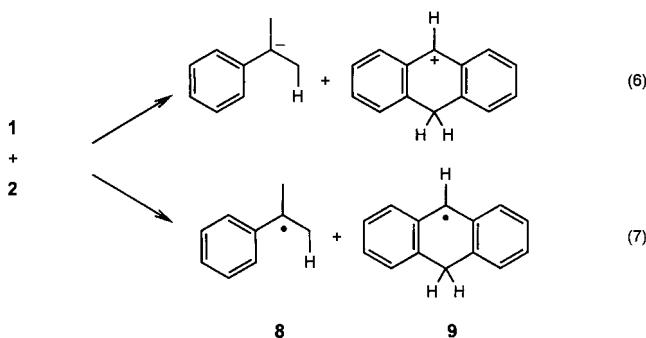
C. Rüchardt



M. Gerst

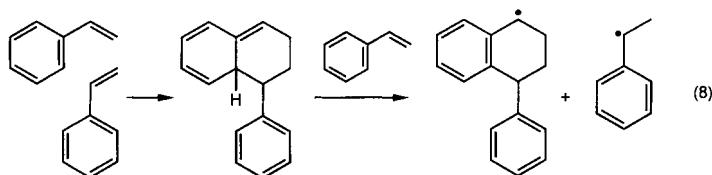


J. Ebenhoch

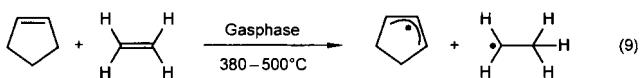


Der letztgenannte Weg, den wir als Arbeitshypothese bevorzugten,^[3] wurde gelegentlich vorgeschlagen, insbesondere bei Reaktionen zur Kohleverflüssigung^[13] und als Startreaktion von Kettenreaktionen,^[14, 15] aber experimentell nur wenig belegt; darüber hinaus wurde seine Anwendungsbreite nicht abgesteckt. Es handelt sich um die Umkehrreaktion der Disproportionierung von zwei Radikalen, die im Unterschied zur Umkehrreaktion der Radikaldimerisierung (der thermischen Bindungsdissoziation)^[1] als Elementarreaktion kaum bekannt ist. Für diese Reaktion bevorzugen wir daher die Bezeichnung „Retrodisproportionierung“ gegenüber „molekularer Disproportionierung“, wie sie zum Teil genannt wurde.^[16] Dies ist ein Beispiel aus der Klasse bimolekularer Radikalbildungsreaktionen, die als „Molecule Induced Homolyses“^[16] aber auch als „Molecule Induced Radical Formations“ (MIRF)^[17] bezeichnet wurden.

Dieser neue Reaktionstyp der Übertragung schwach gebundener Wasserstoffatome von Alkanen auf Alkene wurde vor allem bekannt durch die von Mayo et al. vorgeschlagene, allerdings nie streng bewiesene Startreaktion (8) der spontan eintretenden Styrolpolymerisation ohne zugesetzten Initiator.^[14]



Retrodisproportionierungen wurden auch bei Reaktionen^[18] wie der Disproportionierung von **2** und 2-Ethylanthracen^[19] oder als Startreaktion der Addition von Alkanen an Alkene bei hoher Temperatur (An-Reaktion)^[15] vorgeschlagen. Große Bedeutung kommt dem H-Atom-Transfer von Übergangsmetallhydriden auf Alkene zu, wie erstmals von Halpern et al. festgestellt wurde.^[20] Besonders überzeugend ist die Transferhydrierung von Ethen durch Cyclopenten bei 380–500 °C in der Gasphase, die von Benson^[21] als zweistufiger Prozeß mit einleitender Retrodisproportionierung (9) interpretiert wurde.



Die gute Übereinstimmung zwischen der Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger von 42.8 kcal mol⁻¹ und der thermochemisch berechneten Reaktionsenthalpie ΔH_R des ersten Schrittes (Thermoche-

mical Kinetics)^[21] wurde ebenso als Bestätigung für diesen Vorschlag angesehen wie der Wert der Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger von $-15 \text{ cal K}^{-1} \text{mol}^{-1}$. Die nach Benson für die Reaktion (9) aus thermochemischen Daten berechnete Reaktionsenthalpie von $-44.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ erhöht sich allerdings auf $-53.4 \text{ kcal mol}^{-1}$, wenn die neuen, allgemein akzeptierten C-H-Bindungsenergien^[21c] und Radikalstabilisierungsenergien (RSE)^[21c] verwendet werden. Allerdings müßten die beiden Enthalpien strenggenommen bei der gleichen Temperatur verglichen werden. Diese überraschende Diskrepanz von ca. 8 kcal mol⁻¹ zwischen ΔH^0 und ΔH^\ddagger sowie der Befund, daß $\Delta H^0 > \Delta H^\ddagger$ ist, scheinen auf den ersten Blick widersprüchlich und mit den Voraussetzungen der thermochemischen Kinetik^[21b] nicht in Einklang zu sein.

Es ist zu diskutieren, ob die in mancher Hinsicht ähnlichen Oxidationen von Verbindungen mit *tert*-benzylisch gebundenen Wasserstoffatomen durch Chromsäure,^[22a] Chromylchlorid,^[22b] Permanganat^[22c] oder über enzymatische H-Aktivierungen^[22b, d, e] nach ihrem Mechanismus hier einzuordnen sind. Die Beziehungen zwischen den beiden Abbruchreaktionen freier Radikale, der Dimerisierung und der Disproportionierung, und den beiden Radikalbildungsreaktionen, der homolytischen Bindungsdissoziation und der Retrodisproportionierung, werden deshalb am Beispiel zweier Ethylradikale diskutiert.^[23]

Die hohen Geschwindigkeitskonstanten der Dimerisierung und der Disproportionierung, die zum Teil durch die Diffusion der Radikale bestimmt sind, beeinflussen deren Lebensdauer, wobei meist für diese Abbruchreaktionen angenommen wird, daß sie ohne Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger verlaufen.^[25] Für die homolytische Bindungsdissoziation einerseits und die Retrodisproportionierung andererseits sollte demnach die Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger mit der Reaktionsenthalpie ΔH_R übereinstimmen. Für zwei Ethylradikale ist die Reaktionskoordinate der Enthalpie ΔH in Abbildung 1 B punktiert dargestellt. Die beiden Radikalbildungsreaktionen unterscheiden sich aber in ihrer Entropie schon wegen der unterschiedlichen Änderung der Teilchenzahl. Dies wird aus Abbildung 1 A anhand der Reaktionskoordinate der Entropie ΔS deutlich. Primär bildet sich bei beiden Reaktionen ein Radikalpaar, bei der Dissoziation von Butan mit positiver, bei der Retrodisproportionierung mit negativer Entropie. Die Dissoziation des Radikalpaars zu freien Ethylradikalen verläuft mit $+25 \text{ cal K}^{-1} \text{mol}^{-1}$. Die ΔS -Reaktionskoordinate kann natürlich auch ausgehend von den Ethylradikalen in Richtung Dimerisierung und Disproportionierung verfolgt werden. Es wird einsichtig, daß die Selektivität bezüglich Dimerisierung/Disproportionierung in der Regel^[1, 24] entropiekontrolliert ist. Die Reaktionskoordinate der freien Enthalpie ΔG (Abb. 1 B) weist aus Gründen der Entropie für Dimerisierung und Disproportionierung Maxima (Übergangszustände) auf, die den Entropieminima entsprechen.^[24b] Die experimentell ermittelten Aktivierungsenthalpien ΔH^\ddagger der beiden Abbruchreaktionen der Alkyradikale können daher prinzipiell auch kleiner als die Reaktionsenthalpien ΔH_R sein.^[26]

Die nichtkatalysierte Transferhydrierung (1) von α -Methylstyrol **1** (ca. 0.1 M) durch 9,10-Dihydroanthracen **2** (ca. 1.0 M)^[27] verläuft bei 280–300 °C mit einer Ausbeute von > 98 %. Der Retrodisproportionierung (10) folgen sehr selektiv zwei bekannte, über Radikale ablaufende Reaktionsschritte, die

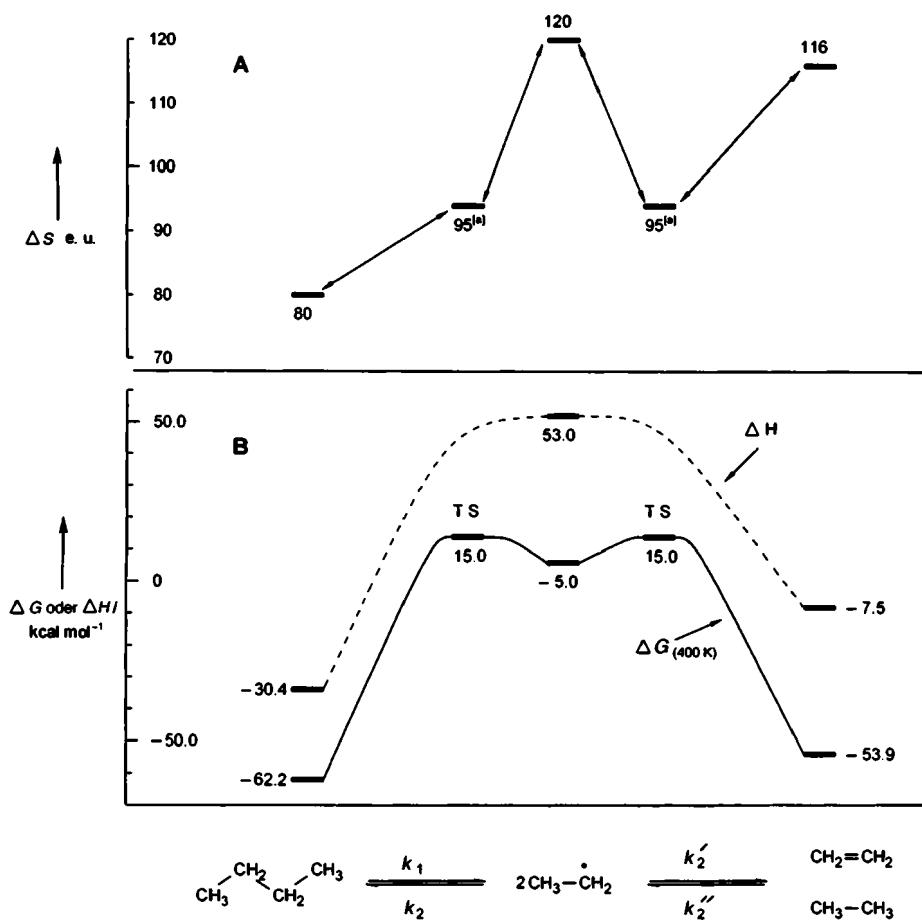
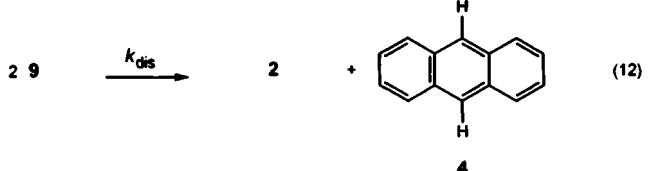
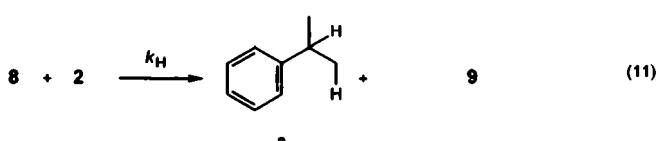


Abb. 1. Reaktionskoordinate der Entropie S (A) sowie der Enthalpie H und der freien Enthalpie $G_{400\text{K}}$ (B) für die Dimerisierung bzw. Disproportionierung von Ethyleradikalen bzw. die Dissoziation von Butan und die Retrodisproportionierung von Ethan und Ethen (Rechenwerte)[23]; TS = Übergangszustand bei der Radikalpaarbildung; e. u.: Entropy units ($= 4.184 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

H-Atom-Übertragung auf das Cumylradikal 8 und die Disproportionierung zweier Hydroanthrylradikale 9 (Reaktionen (11) und (12) in Schema 1).

Eine Polymerisation unterbleibt, weil man oberhalb der Ceiling-Temperatur arbeitet. Die Selektivität wird durch die gut stabilisierten Radikale 9 diktiert.^[28] Die Ordnung der Reaktion bezüglich 1 und 2 beträgt jeweils eins;^[27] demnach handelt es



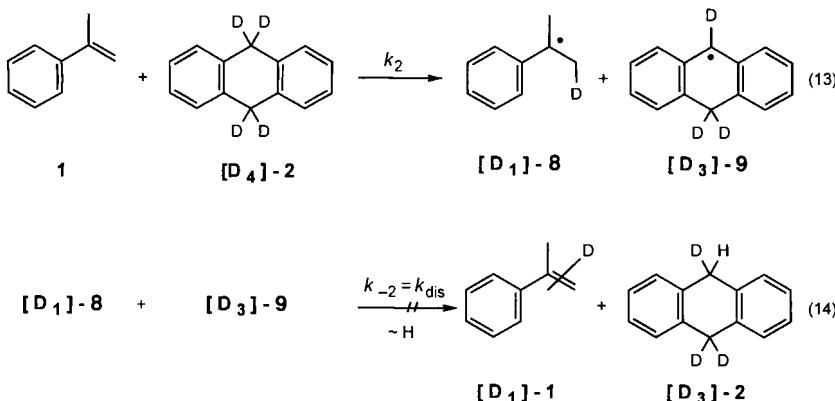
Schema 1. Reaktionsverlauf der Retrodisproportionierung von 1 (0.1 M) durch 2 (1.0 M). Die Reaktion wurde zwischen 270–320°C in Diphenylether untersucht.

sich nicht um eine Kettenreaktion mit 9-Hydroanthrylradikalen 9 als Kettenträger. Darüber hinaus konnte man keine Beschleunigung der Reaktion durch Erhöhung der Konzentration an 9 (entweder durch Zugabe von Bisfluoren^[3] oder Anthracen 4^[19]) erzielen, wie man es bei einer Kettenreaktion erwarten sollte. Die Transferhydrierung verläuft also stöchiometrisch.

Durch Verwendung von 9,9,10,10-Tetradeuterio-9,10-dihydroanthracen [D₄]-2 wurde der H-Atom-Transfer mit der Geschwindigkeitskonstanten k_2 als geschwindigkeitsbestimmender Schritt identifiziert (siehe Schema 2). Es entstand ausschließlich [D₂]-Cumol [D₂]-3. Wurde die Reaktion bei einem Umsatz von ca. 80% abgebrochen, so war kein Deuteriumeinbau in das verbliebene α -Methylstyrol 1 festzustellen.^[27] Somit ist die Retrodisproportionierung unter diesen Bedingungen irreversibel und der H-Atom-Transfer allein geschwindigkeitsbestimmend.^[29]

Bei der Reaktion von 1 mit 2 und 9,9,10,10-Tetradeuterio-9,10-dihydroanthracen [D₄]-2 (äquimolare Mischung aus 2 und [D₄]-2 in zehnfachem Überschuß gegenüber 1) entstanden nach 20%igem Umsatz nicht nur Cumol 3 (48%) und [D₂]-Cumol [D₂]-3 (11%), sondern auch [D₁]-Cumol [D₁]-3 in 41% Ausbeute. Dies ist mit den beschriebenen pericyclischen Mechanismen nicht in Einklang, wohl aber mit dem Radikalmechanismus. [D₁]-Cumol [D₁]-3 entstand demnach aus Cumylradikalen 8 mit [D₄]-2 als Radikalfänger oder aus [D₁]-Cumylradikalen [D₁]-8 mit 2 als Radikalfänger. Undeuteriertes sowie einfach und zweifach deuteriertes Anthracen wurden als weitere Reaktionsprodukte identifiziert. Dadurch konnte ausgeschlossen werden, daß 2 über ein Radikalpaar sukzessiv seine beiden H-Atome überträgt. Bei 300°C belief sich der primäre kinetische Isotopeneffekt $k_2(\text{H})/k_2(\text{D})$ auf 2.1 (Tabelle 4). Gemäß Abbildung 1 B entspricht der Übergangszustand der Retrodisproportionierung geometrisch nicht den freien Radikalen oder dem Radikalpaar, obwohl Aktivierungs- und Reaktionsenthalpie der Radikalbildung ähnlich sein sollten. Das übertragene H-Atom befindet sich zwischen den beiden am Transfer beteiligten C-Atomen und ist wegen des kleinen Enthalpieunterschieds zwischen Radikalpaar und Übergangszustand TS (Abb. 1 B) nicht exakt zu lokalisieren.^[30] Hierdurch wird verständlich, daß der primäre kinetische Isotopeneffekt fast den maximalen Erwartungswert erreicht, wobei mit einer linearen Anordnung der Achse C–H–C zu rechnen ist.^[30]

Die Differenz $\delta\Delta H^*$ der Aktivierungsenthalpien der Transferhydrierung und der Transferdeuterierung wurde experimentell zu $1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ermittelt (Tabelle 4 und Lit.^[27]). Mit einer

Schema 2. Deutierungsexperiment als analytische Sonde für die Rückreaktion (v_{-2}).

Näherungsgleichung wurde der maximale Isotopeneffekt $k_2(\text{H})/k_2(\text{D})$ zu 2.7 (bei 300 °C) berechnet,^[31a] der damit annähernd mit dem experimentell festgestellten Wert übereinstimmt. Aus den Aktivierungsparametern der Transferhydrierung und der Transferdeuterierung von **1** durch **2** und **[D₄]-2** (siehe Tabelle 4) wurde auch die Temperaturabhängigkeit des Isotopeneffekts deutlich. Bei 250 °C ist der Isotopeneffekt mit 2.5 wie erwartet etwas größer als bei 350 °C mit 2.2.

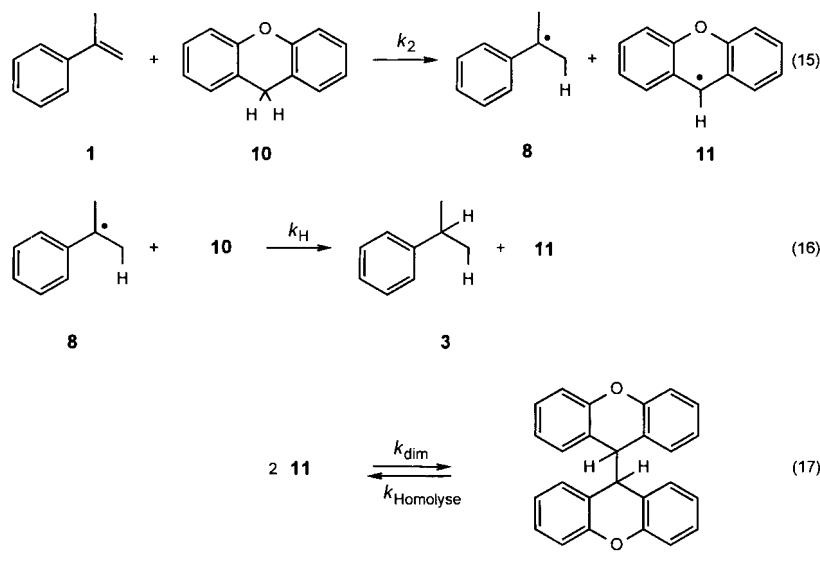
Aus ca. 20 Geschwindigkeitskonstanten k_2 der Reaktion von **1** mit **2** zwischen 250 und 320 °C wurden die Aktivierungsparameter zu $\Delta H^\ddagger = 31.8 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -21.5 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ und $\Delta G^\ddagger(300 \text{ °C}) = 44.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ berechnet^[3, 31b] (siehe Tabelle 1). Die negative Aktivierungsentropie entspricht den Erwartungen für eine Reaktion zweiter Ordnung. Die Aktivierungsenthalpie von $31.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ stimmt größtenteils mit der Reaktionsenthalpie ΔH_R von $38.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ (298 K)^[32] überein (siehe Tabelle 4). Es tritt also wieder das beschriebene unerwartete Phänomen auf, daß $\Delta H^0 > \Delta H^\ddagger$ ist. Dies stützt nicht nur die Annahme, daß die H-Atom-Übertragung von **2** auf **1** geschwindigkeitsbestimmend ist, sondern auch den postulierten Radikalmechanismus. Bei den meisten von uns untersuchten Retrodisproportionierungen ebenso wie bei der Thermolyse von Bibenzyl^[32d] wurde in unterschiedlichem Ausmaß festgestellt (siehe auch Lit.^[2a]), daß $\Delta H^\ddagger < \Delta H_R$ ist; dies ist in Einklang mit der Tatsache, daß die Lage der Übergangszustände (ΔG^\ddagger) durch die Entropie beeinflußt wird^[24b] (Abb. 1, Abschnitt 2.2.3). Darüber hinaus wird die Differenz von ΔH^\ddagger und ΔH_R wahrscheinlich auch dadurch beeinflußt, daß die thermischen Basiswerte in der Gasphase,^[32] die kinetischen Größen aber in Lösung ermittelt wurden. Die von Stein et al. früher festgestellte, ebenfalls nach dem Mechanismus des H-Atom-Transfers eintretende Äquilibrierung von 9,10-Dihydroanthracen **2** und Anthracen **4**^[19] stört die Kinetik offenbar nicht.

Unter gleichen Reaktionsbedingungen konnten ESR-spektroskopisch keine Radikale nachgewiesen werden. Offenbar ist die Stationärkonzentration der 9-Hydroanthrylradikale **9** wegen der hohen Geschwindigkeit der Disproportionierung (12)

für diesen Nachweis zu klein. Das ESR-Experiment gelang aber mit Xanthen **10** als H-Donor^[33] (Reaktion (15) in Schema 3), weil Xanthylradikale **11** nicht disproportionieren können.

Bei 280–310 °C wurde α -Methylstyrol **1** auch von Xanthen **10** nahezu quantitativ zu Cumol **3** hydriert [Gl. (16)], und es bildete sich das Dimer **12**, das in diesem Temperaturbereich mit den 9-Xanthylradikalen **11** im Gleichgewicht ist [Gl. (17)].^[34] Daher tritt während der gesamten Reaktion das intensive ESR-Signal der Radikale **11** auf. Wegen der relativ hohen Konzentration von **11** ist die Retrodisproportionierung (15) teilweise reversibel. Dies wird dadurch deutlich, daß Deuterium aus

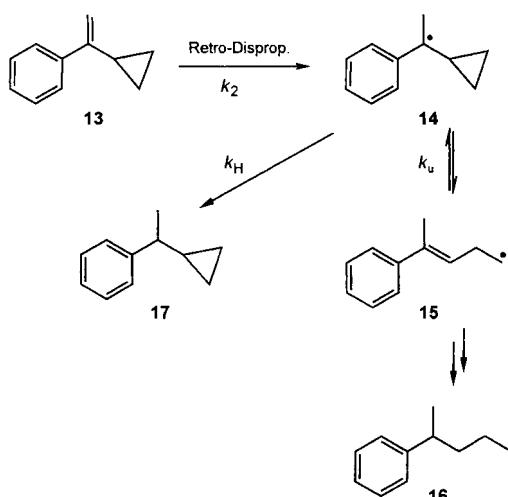
9,9'-[D₂]-Xanthen **[D₂]-10** in **1** eingebaut wird (Lösungsmittel Diphenylether): Der Deuteriumgehalt in **1** steigt von 1% bei 10% Umsatz auf 13% bei 64% Umsatz an. Allerdings kann der Deuteriumeinbau mit dem guten H-Donor Tetralin als Solvens

Schema 3. Retrodisproportionierung von **1** mit Xanthen **10**.

vollständig unterdrückt werden, ohne daß sich die Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich ändert. Ohne Xanthen **10** findet unter diesen Bedingungen keine Hydrierung von **1** statt.

Zum Nachweis der aus dem H-Acceptor entstehenden Radikale wurde ein qualitatives Radikaluhren-Experiment^[35, 36] durchgeführt. Hierzu wurde α -Cyclopropylstyrol **13** als Modellverbindung gewählt^[37] (Schema 4). Wegen dessen Thermolabilität durfte die Reaktionstemperatur 230 °C nicht überschreiten. Daher wurde der H-Donor 7H-Benz[de]anthracen **30** verwendet, der reaktiver ist als **2**. Die intermedial entstandenen Radikale **14** wies man indirekt über deren typisches Folgeprodukt **16** nach.^[36] Zudem entstand aus **14** (1-Phenylethyl)cyclopropan **17** als H-Abfangprodukt.

Typische Radikalneben- und -folgereaktionen stellte man auch bei der Transferhydrierung von **1** mit *cis*-9,10-Dimethyl-9,10-dihydroanthracen *cis*-**18**^[38] fest. In Abbildung 2 ist die Produktbildung in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt.



Schema 4. Radikaluhren-Experiment zum Nachweis der intermediären Radikale des H-Acceptors bei der Retrodisproportionierung

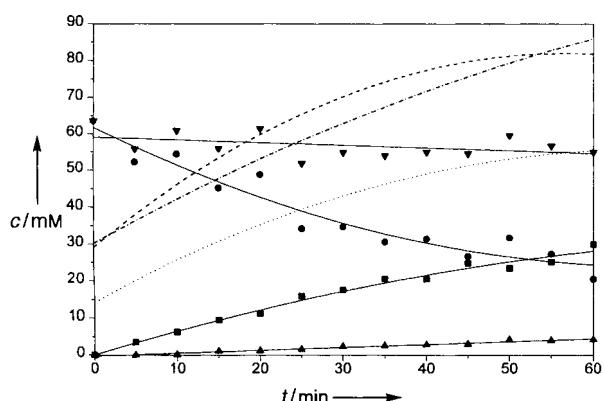
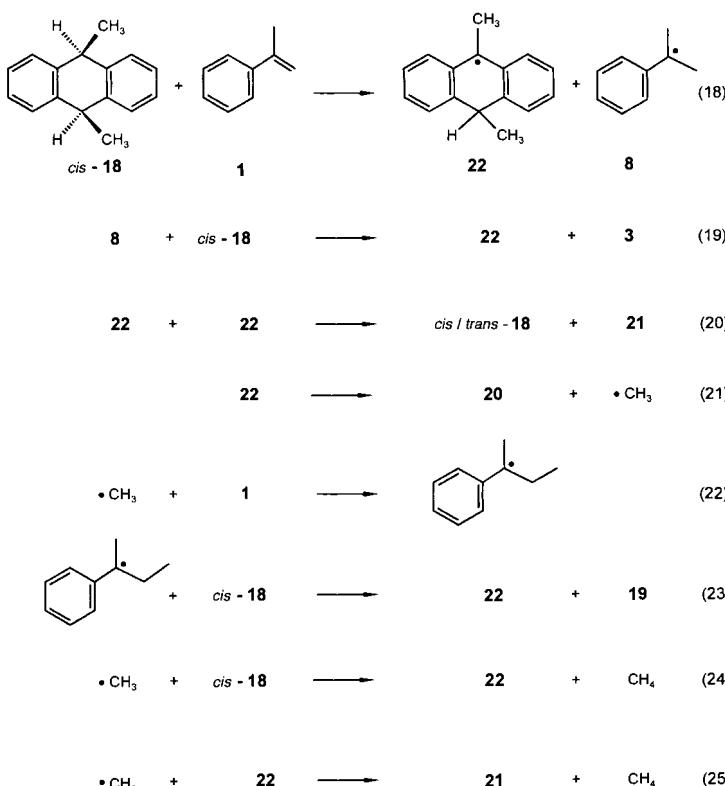
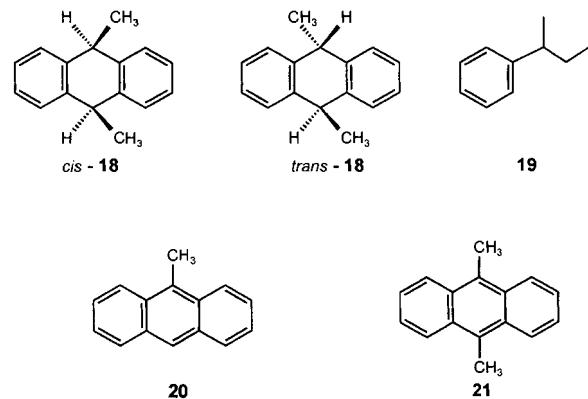


Abb. 2. Transferhydrierung von α -Methylstyrol 1 (0.1 M) mit *cis*-9,10-Dimethyl-9,10-dihydroanthracen *cis*-18 (1.0 M) in Diphenylether bei 320°C; ● α -Methylstyrol 1, ■ Cumol 3, ▲ 2-Phenylbutan 19, ... *trans*-9,10-Dimethyl-9,10-dihydroanthracen *trans*-18, ---- 9-Methylnaphthalen 20, — 9,10-Dimethylnaphthalen 21, ▼ Maserbenzil (Summe aus 1, 3 und 19).

Parallel mit der Abnahme der Konzentration von **1** nimmt die von Cumol **3** und *sec*-Butylbenzol **19** bei relativ konstant bleibender Massenbilanz zu. Darüber hinaus entstehen in überstöchiometrischen Mengen *trans*-9,10-Dimethyl-9,10-dihydroanthracen **trans-18**, 9-Methylanthracen **20** und 9,10-Dimethylanthracen **21**. Durch dieses Ergebnis wird der Reaktionsverlauf über Radikale bestätigt. In der einleitenden Retrodisproportionierung (18) in Schema 5 und der anschließenden Bildung von



Schema 5. Interpretation der Reaktion von *cis*-9,10-Dimethyl-9,10-dihydroanthracen **cis**-**18** mit α -Methylstyrol **1** bei 310 °C in Diphenylether.

Cumol **3** durch H-Atom-Übertragung [Gl. (19)] entstehen 9,10-Dimethyl-9-hydroanthrylradikale **22**, die einerseits unter Bildung von 9,10-Dimethylanthracen **21** und *cis/trans*-**18** disproportionieren [Gl. (20)], andererseits unter Bildung von 9-Methylanthracen **20** Methylradikale abspalten [Gl. (21)]. Letztere bilden durch Addition an **1** [Gl. (22)] *sec*-Butylbenzol **19** [Gl. (23)]. Zudem lösen sie eine kurze Radikalkettenreaktion aus [Gl. (21), (24)], die zur überstöchiometrischen Bildung der Radikale **22** und damit der Produkte *cis/trans*-**18**, **20** und **21** führt.

Zur Unterscheidung zwischen Hydridtransfer^[11] und H-Atom-Transfer (Retrodisproportionierung) wurden polare Substituenten-^[39] und Solvenceffekte^[40] reaktionskinetisch untersucht. Dabei wurde deutlich, daß sich die Reaktivitäten von 9,10-Dihydroanthracen **2**, Xanthen **10** und Acridan **23**^[39] bei der Transferhydrierung von **1** nur wenig unterscheiden (Tabelle 1), wie es für die geschwindigkeitsbestimmende Retrodisproportionierung (27), nicht aber für eine Hydridübertragung (26) zu erwarten ist. Die Reaktivität sollte bei einem Hy-

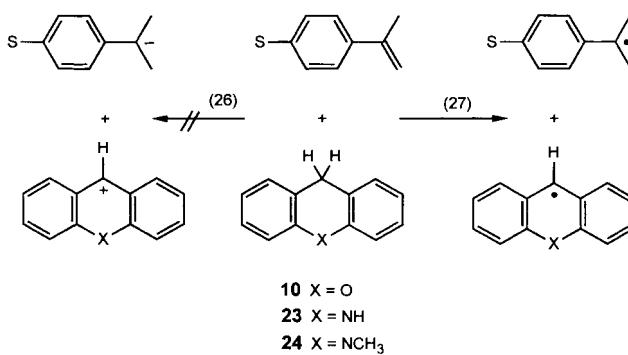


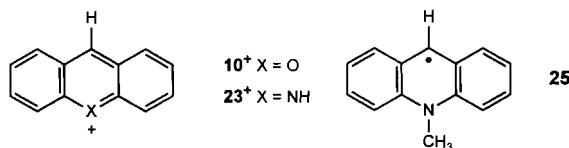
Tabelle 1. Aktivierungsparameter und primäre kinetische Isotopeneffekte der Transferhydrierung von α -Methylstyrol 1 durch 9,10-Dihydroanthracen 2, Xanthen 10, Acridan 23 und *N*-Methylacridan 24[39] in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität[40].

H-Donor	Solvans	$E_T(30)$ [40] [kcal mol ⁻¹]	ΔG^* [a] [kcal mol ⁻¹]	ΔH^* [a]	ΔS^* [b] [cal K ⁻¹ mol ⁻¹]	k_H/k_D (300 °C)
2	Diphenylether	35.3	44.1	31.8	-21.5	2.1
10	Diphenylether	35.3	44.3	25.0	-33.7	-
10	sec-Butylbenzol	33.7 [c]	44.3	26.8	-30.6	1.7
23 [d]	Triglyme	38.9	42.5	29.0	-23.5	2.0
23	Pyridin	40.5	42.6	27.5	-26.2	-
23	NMA [e]	52.0	42.3	27.3	-26.2	-
24	Pyridin	40.5	42.4	26.5	-27.7	-

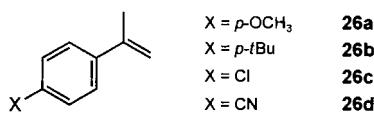
[a] ca. ± 0.6 kcal mol⁻¹. [b] ca. ± 1.0 cal K⁻¹ mol⁻¹. [c] Es wurde der E_T -Wert von *tert*-Butylbenzol angegeben [45]. [d] Auch in einer Triglyme-Eisessig-Mischung (0.6:1) waren die Geschwindigkeitskonstanten nur um 18% größer; Triglyme = 2,5,8,11-Tetraoxadodecan. [e] NMA = *N*-Methylacetamid.

Hydridtransfer in der Reihe 2 < 10 < 23 wegen der Beteiligung von Oxonium- und Ammoniumverbindungen 10⁺ bzw. 23⁺ deutlich zunehmen.^[41]

Während der Transferhydrierung von *N*-Methylacridan 24 trat das ESR-Spektrum der 10-Methyl-9-hydroacridylradikale 25 auf.^[39] Wegen der Ähnlichkeit der Isotopeneffekte (Ta-



belle 1) sollte ein einheitlicher Mechanismus vorliegen. Der geringe Substituenteneffekt auf die Aktivierungsparameter der Transferhydrierung der substituierten Styrole 26 durch 2, 10



oder 23^[39c] (Tabelle 2) spricht deutlich gegen eine Hydridübertragung;^[42] dagegen ist dieses Reaktionsmuster für eine über einen H-Atom-Transfer verlaufende Hydrierung unter Bildung substituierter Cumylradikale 27 zu erwarten.^[43]

Der Einfluß der Solvenspolarität auf die Transferhydrierung von 1 wurde mit acht H-Donoren ermittelt^[3] (Tabelle 3). Dabei wurden bevorzugt, aber nicht ausschließlich, die Solventien *N*-Methylacetamid (NMA) und Diphenylether verglichen, weil für

Tabelle 2. Aktivierungsparameter der Transferhydrierung substituierter α -Methylstyrole durch 9,10-Dihydroanthracen 2 in Diphenylether, durch Xanthen 10 in sec-Butylbenzol und durch Acridan 23 in Triglyme (2,5,8,11-Tetraoxadodecan) [39].

	$\Delta G_{300^\circ\text{C}}^*$ [kcal mol ⁻¹]			ΔH^* [kcal mol ⁻¹]			ΔS^* [cal K ⁻¹ mol ⁻¹]		
	2	10	23	2	10	23	2	10	23
26a	44.2	44.0	42.6 [a]	29.5	29.2	27.9 [a]	-25.8	-26.0	-25.7 [a]
26b	44.3	44.6	42.4	30.8	31.9	29.4	-23.5	-22.3	-22.6
1	44.1	44.3	42.5	31.8	26.8	29.0	-21.5	-30.6	-23.5
26c	43.9	43.5	41.8	29.4	26.8	27.5	-25.3	-29.2	-25.0
26d	43.1	41.6	40.5	27.1	25.0	25.2	-28.0	-28.9	-26.6

[a] In Pyridin

Tabelle 3. Solvenseffekte bei der Retrodisproportionierung von H-Donoren (siehe Abb. 3) mit α -Methylstyrol 1 (Lösungsmittel Diphenylether, DPE, und das stärker polare *N*-Methylacetamid, NMA) [40, 44].

H-Donor	T [°C]	k_{rel} [a]
9,10-Dihydroanthracen 2	320	0.7
Xanthen [b] 10	300	0.7
Fluoren 28	300	1.4
Phenalens [c] 29	250	1.1
[7H]Benz[de]anthracen [d] 30	250	1.1
1,4-Dihydronaphthalin 31	290	0.9
1,2-Dihydronaphthalin 32	350	0.9
Acridan [e] 23	280	1.3

[a] $k_{rel} = k(\text{NMA})/k(\text{DPE})$; für E_T -Werte der Lösungsmittel siehe Lit. [45]. [b] $k_{rel} = 1.2$ in *tert*-Butylbenzol; $k_{rel} = 0.6$ in Benzoniatrip. [c] $k_{rel} = 1.5$ in *o*-Dichlorbenzol. [d] $k_{rel} = 1.2$ in *o*-Dichlorbenzol. [e] $k(\text{NMA})/k(\text{Pyridin}) = 1.3$, $k(\text{Triglyme})/k(\text{Pyridin}) = 1.0$.

NMA die Dielektrizitätskonstante bei den gewählten Reaktionstemperaturen bekannt ist und sich signifikant von der des Diphenylethers unterscheidet.^[40] Das Verhältnis $k(\text{NMA})/k(\text{DPE})$ der Geschwindigkeitskonstanten schwankt nur geringfügig (Werte zwischen 0.7 und 1.4) und ist damit nicht in Einklang mit einer Hydridübertragung.

2.2. Beziehungen zwischen Struktur und Reaktivität

Die Reaktivität der Transferhydrierung ist von einem Enthalpie- und einem Entropie-Term abhängig. Während der Entropie-Term schwer abzuschätzen ist und darüber hinaus das Phänomen einer isokinetischen Beziehung vorliegt (siehe Abschnitt 2.2.3), stellt man nach Benson et al.^[21] erwartungsgemäß einen direkten Zusammenhang zwischen der Aktivierungsenthalpie ΔH^* und der Reaktionsenthalpie ΔH_R fest. Dabei sollten nach der oben geführten Diskussion die beiden Enthalpiegrößen nicht gleich groß, sondern ΔH^* um ca. 5 kcal mol⁻¹ kleiner sein als ΔH_R . Man kann aber erwarten, daß die beiden Größen miteinander korrelieren.

Mit den Standardbildungsenthalpien $\Delta H_f^0(g)$ der Edukte 1 und 2 und der Produkte 8 und 9^[32] kann Gleichung (a) formuliert werden, wobei ΔH_R die Reaktionsenthalpie bei 25 °C ist.^[21b]

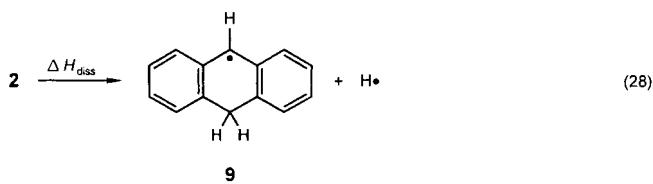
$$\Delta H^* \approx \Delta H_R = \Delta H_f^0(g)[8] + \Delta H_f^0(g)[9] - \Delta H_f^0(g)[1] - \Delta H_f^0(g)[2] \quad (\text{a})$$

Für jedes beliebige H-Donor/H-Acceptor-Paar können die entsprechenden Standardbildungsenthalpien $\Delta H_f^0(g)$ in Gleichung (a) eingesetzt und die Reaktionsenthalpien ΔH_R der Re-

trodisproportionierung berechnet werden. Darüber hinaus besteht ein Zusammenhang [Gl. (b)] zwischen der Reaktions-

$$\Delta H_{\text{diss}}(\text{C}-\text{H}) = \Delta H_f^0(\text{g})[\text{H}^+] + \Delta H_f^0(\text{g})[9] - \Delta H_f^0(\text{g})[2] \quad (\text{b})$$

enthalpie ΔH_R oder der experimentell ermittelten Aktivierungsenthalpie ΔH^+ , und der C-H-Bindungsenthalpie $\Delta H_{\text{diss}}(\text{C}-\text{H})$ des H-Donors (siehe Reaktion (28)).



Der Term $\Delta H_f^0(\text{g})[9] - \Delta H_f^0(\text{g})[2]$ kommt auch in Gleichung (a) vor. Ist $\Delta H^+ \approx \Delta H_R$, so kann durch Kombination der Gleichungen (a) und (b) ein Zusammenhang zwischen den C-H-Bindungsenthalpien $\Delta H_{\text{diss}}(\text{C}-\text{H})$ der H-Donoren und den Aktivierungsenthalpien ΔH^+ der Transferhydrierung mit z. B. α -Methylstyrol 1 hergestellt werden [Gl. (c)].

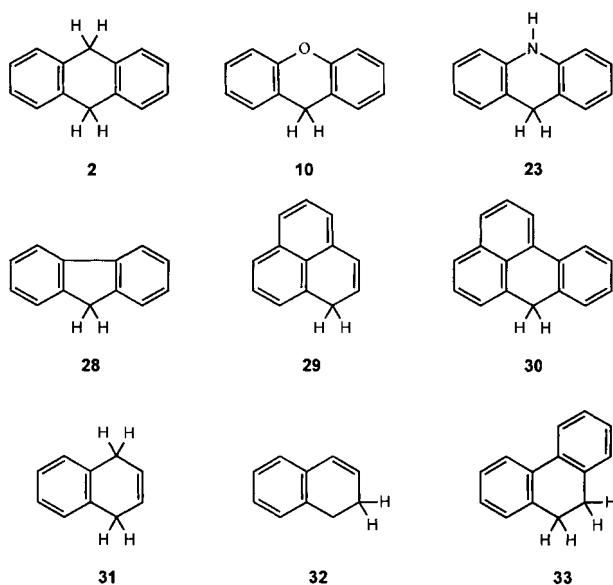
$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{diss}}(\text{C}-\text{H}) &\approx \Delta H^+ + \Delta H_f^0(\text{g})[\text{H}^+] + \Delta H_f^0(\text{g})[1] - \Delta H_f^0(\text{g})[8] \\ &\approx \Delta H^+ + 52.1 + 28.5^{[46]} - 36.3^{[32]} \\ &\approx \Delta H^+ + 44.3 \text{ kcal mol}^{-1} \end{aligned} \quad (\text{c})$$

Damit können die C-H-Bindungsenthalpien $\Delta H_{\text{diss}}(\text{C}-\text{H})$ näherungsweise aus den Aktivierungsenthalpien der Transferhydrierung berechnet werden und umgekehrt. Der Einfluß des H-Donors auf die Reaktivität der Retrodisproportionierung kann so vor der experimentellen Prüfung vorausgesagt werden (Abschnitt 2.2.1). Aber auch die Differenz der Bildungsenthalpien der H-Acceptoren (z. B. 1) und der aus diesen durch H-Addition gebildeten Radikale (z. B. 8) ermöglicht Voraussagen über die Reaktivität (Abschnitt 2.2.2). Dies bildet die Grundlage für die Untersuchung der Beziehungen zwischen Struktur und Reaktivität.

2.2.1. Variation des H-Donors

Um den Einfluß des H-Donors auf die Reaktivität bei der Retrodisproportionierung zu prüfen (H-Acceptor α -Methylstyrol 1), wurden die in Schema 6 aufgeführten Verbindungen mit besonders kleinen C-H-Bindungsenthalpien $\Delta H_{\text{diss}}(\text{C}-\text{H})$ ausgewählt.^[50] Bei jeder Verbindung wurden Studien zum Mechanismus durchgeführt, um den Reaktionsverlauf über Radikale zu belegen.^[48, 49] Mit den H-Donoren Xanthen 10, Phenalen 29 und 7H-Benz[de]anthracen 30 wurden dabei die primär entstandenen H-Donorradikale ESR-spektroskopisch nachgewiesen.^[33]

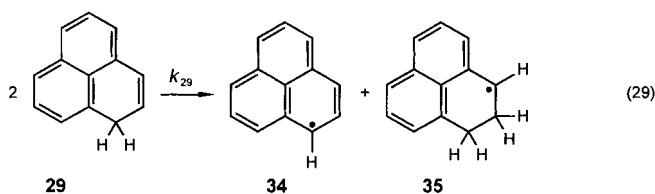
Unter den ausgewählten H-Donoren (Schema 6) nehmen Xanthen 10, Phenalen 29, 7H-Benz[de]anthracen 30, Fluoren 28 und Antron 44 eine Sonderstellung ein, weil die durch Spaltung der C-H-Bindungen entstandenen Radikale nicht disproportionieren, sondern nur dimerisieren können. Dies kann zu einer gegenüber 2 veränderten Kinetik führen, wenn das Dimer bei Temperaturen von 200–350 °C mit den Radikalalen im Disso-



Schema 6. H-Donoren, die mit α -Methylstyrol 1 unter Retrodisproportionierung reagieren [50] (für die Bindungsenthalpie ΔH_{diss} (C-H) siehe Tabelle 4).

ziationsgleichgewicht steht.^[34, 49] Der Retrodisproportionierungsschritt wird dann reversibel, wie durch Isotopenmarkierung nachgewiesen wurde. Bei einem geringen Ausmaß (< 10%) an Reversibilität kann dies durch eine kinetische Korrektur ausgeglichen werden.^[27, 49] Besser ist es allerdings, ein H-Donor-Solvans wie Mesitylen, sec-Butylbenzol oder Tetralin zum Auffangen der im Gleichgewicht auftretenden Radikale zu verwenden. Selbst wenn die Geschwindigkeitskonstanten k_{obs} sich hierdurch relativ wenig ändern, erhält man bessere Aktivierungsparameter, da das Ausmaß an Reversibilität offenbar temperaturabhängig ist.

Die H-Donoren Phenalen 29 und 1,2-Dihydronaphthalin 32 sind wegen ihrer Doppelbindungen vom Styroltyp gute H-Acceptoren und können als H-Donor und als H-Acceptor reagieren.^[48] Besonders deutlich sind diese Phänomene bei 29,^[51, 48] dessen C-H-Bindungsenthalpie $\Delta H_{\text{diss}}(\text{C}-\text{H})$ der Methylengruppe mit 74.0 kcal mol^{-1} besonders klein ist (Tabelle 4). Aus zwei Molekülen 29 bilden sich durch Retrodisproportionierung (29) ein Phenalenylradikal 34 und ein Dihydrophenalenylradikal 35. Dies ist vermutlich die Startreaktion bei der außerordentlich raschen Autoxidation von 29 bei 25 °C^[51] und die Ursache für die Thermolabilität von 29 ab ca. 180 °C.^[51]

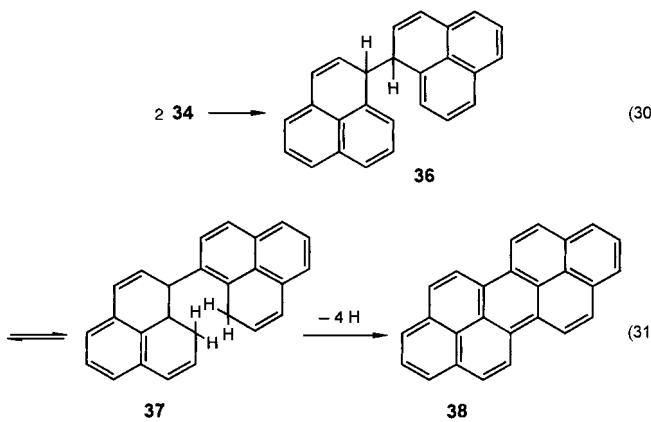


Um zu vermeiden, daß diese Radikale zu den bekannten komplexen Produkten, z. B. Dibenzo[cd,lm]perylene (Peropyren) 38 [Gl. (30), (31)]^[51] reagieren, setzt man bei der Reaktion von 29 mit 1 als Radikalfänger 9,10-Dihydroanthracen 2 im Überschuß zu.^[48] DHA 2 fungiert ausschließlich als Radikalfänger – und nicht als konkurrierender H-Donor – in den Reaktionen (33),

Tabelle 4. Kinetische und thermodynamische Daten der Transferhydrierung von α -Methylstyrol 1 durch H-Donoren.

H-Donor	$\Delta G_{300\text{ C}}^+ [\text{a}]$ [kcal mol $^{-1}$]	$\Delta H^+ [\text{a}]$ [kcal mol $^{-1}$]	$\Delta S^+ [\text{a}]$ [e.u.]	$\Delta H_{\text{diss}}(\text{C-H}) [\text{b}]$ [kcal mol $^{-1}$]	$\Delta H_R [\text{c}]$ [kcal mol $^{-1}$]	Solvenseseffekt [d]	$k_H/k_D [\text{e}]$ (300 °C)	Rückreaktion $v_{-2} [\%]$ [f]
2 [27]	44.1 ± 1.2	31.8 ± 1.2	-21.5 ± 2.1	83.0	38.7	1.4 (320 °C)	2.1	0
[D4]-2 [27]	45.0 ± 0.9	32.8 ± 0.9	-21.4 ± 1.5	-	-	-	-	0
10 [39c]	44.3 ± 1.9 [g]	26.8 ± 1.4 [g]	-30.6 ± 2.4 [g]	80.7	36.4	1.0 (300 °C) [g]	3.2 [a]	0
23 [39a]	42.6 ± 0.6 [h]	27.5 ± 0.6 [h]	-26.2 ± 1.1 [h]	80.0	35.7	1.3 (280 °C) [i]	2.0	0
	42.5 ± 0.3 [k]	29.0 ± 0.3 [k]	-23.5 ± 0.6 [k]					
	42.3 ± 0.7 [l]	27.3 ± 0.7 [l]	-26.2 ± 1.3 [l]					
24 [39a]	42.4 ± 0.2 [h]	26.5 ± 0.2 [h]	-27.7 ± 0.3 [h]	80.0	35.7	1.3 (280 °C) [i]	-	-
28 [56]	47.6 ± 0.5 [g]	27.6 ± 0.4 [g]	-34.9 ± 0.5 [g]	82.6	38.3	1.4 (300 °C)	2.1	0
29 [48]	38.6 ± 1.1	19.6 ± 1.1	-33.1 ± 2.1	74.0	29.7	1.1 (250 °C)	-	15
	39.1 ± 0.8 [m]	17.9 ± 0.8	-37.0 ± 1.5					
30 [36]	39.6 ± 2.0	24.1 ± 2.1	-26.9 ± 4.0	76.0	31.7	1.1 (250 °C)	2.7 (250 °C)	0
31 [27]	42.7 ± 1.5	29.1 ± 1.5	-23.7 ± 2.6	83.0	38.7	0.9 (290 °C)	2.3	66
32 [27]	45.1 ± 1.1	32.0 ± 1.1	-22.9 ± 1.8			0.9 (350 °C)	1.7 [a]	
	46.1 ± 1.1 [n]	35.8 ± 1.2 [n]	-18.1 ± 1.7 [n]	86.0	41.7		1.4 (350 °C) [n]	25
	(45.9 ± 1.2) [o]	(35.9 ± 1.2) [o]	(-17.5 ± 2.0) [o]					
40 [38]	43.3 ± 2.6	28.7 ± 1.7	-25.5 ± 2.8	83.3 [p]	39.0	1.0 [q]	1.9 (360 °C)	0
cis-18 [38]	44.5 ± 1.8	29.7 ± 1.3	-25.8 ± 2.2	81.5 [p]	37.2	1.1	-	-
trans-41 [38]	43.7 ± 1.2	28.0 ± 0.8	-27.4 ± 1.3	79.4 [p]	35.1	1.1 [q]	-	-
cis-41	46.0 ± 1.5	28.2 ± 1.0	-31.0 ± 1.7	78.4 [p]	34.1	0.8 [q]	-	-
43 [38]	44.3 ± 0.7	27.7 ± 0.5	-28.9 ± 0.7	84.5 [p]	40.2	0.9 [l]	1.9 (360 °C)	0
42 [38]	45.7 ± 0.8	29.8 ± 0.6	-27.7 ± 1.0	84.9 [p]	40.6	0.9 [q]	1.3 (360 °C)	0
44 [56]	44.7 ± 0.8 [r]	25.0 ± 0.6 [r]	-34.4 ± 0.8 [r]	80.2 [s]	35.9	1.7 [q]	2.5	0

[a] Lösungsmittel: Diphenylether (DPE), falls nicht anders vermerkt. [b] C-H-Bindungsdissoziationsenthalpie (BDE) des Donors R-H: $\Delta H_{\text{diss}}(\text{R-H}) = \Delta H_{\text{diss}}(\text{Alkyl-H})$ [32] – RSE(R') [63, 64]. [c] Reaktionsenthalpie nach Gleichung (c) mit $\Delta H_R = \Delta H_{\text{diss}}(\text{R-H}) - 44.3 \text{ kcal mol}^{-1}$. [d] Solvenseseffekt = $k_1(\text{NMA})/k_1(\text{DPE})$ bei der in Klammern angegebenen Vergleichstemperatur. [e] Deuterium-Isotopeneffekt. [f] Die Reversibilität des H-Atom-Transfers, ermittelt durch Deuterierungsexperimente, wurde bei der kinetischen Auswertung berücksichtigt [53]. [g] Lösungsmittel sec-Butylbenzol (SBB). [h] Lösungsmittel Pyridin. [i] Solvenseseffekt = $k_1(\text{NMA})/k_1(\text{Pyridin})$. [k] Lösungsmittel Triglyme. [l] Lösungsmittel N-Methylacetamid (NMA). [m] H-Acceptor Phenalen 29. [n] H-Acceptor 1,2-Dihydronaphthalin 32. [o] Lit. [67], H-Acceptor 1,2-Dihydronaphthalin 32. [p] $\Delta H_{\text{diss}}(\text{C-H})$ berechnet [38] mit semiempirischem MO-Verfahren (AM1, RHF/CI) relativ zu DHA 2, Methode der doppelten Differenz. [q] Solvenseseffekt = $k_1(\text{Benzonitril})/k_1(\text{DPE})$. [r] In Tetralin [56]. [s] $\Delta H_{\text{diss}}(\text{C-H})$ berechnet [38] mit semiempirischem MO-Verfahren (AM1, RHF/CI).



(35) und (36) in Schema 7. Die Umsatz-Zeit-Kurven in Abbildung 3 verdeutlichen, daß 1 und 29 unter diesen Bedingungen fast quantitativ zu Cumol 3 bzw. Dihydrophenalen 39 hydriert werden.

Durch kinetische Analyse können die Geschwindigkeitskonstanten k_{32} [Gl. (32)] und k_{29} [Gl. (29)] in ein und demselben Experiment ermittelt und aus deren Temperaturabhängigkeit die Aktivierungsparameter berechnet werden.^[48] Ein interessanter Aspekt der Kinetik von 29 ist die Tatsache, daß durch Zugabe von 2 als Radikalfänger aus den ESR-spektroskopisch nachgewiesenen Phenalenylradikalalen 34 Phenalen 29 zurückge-

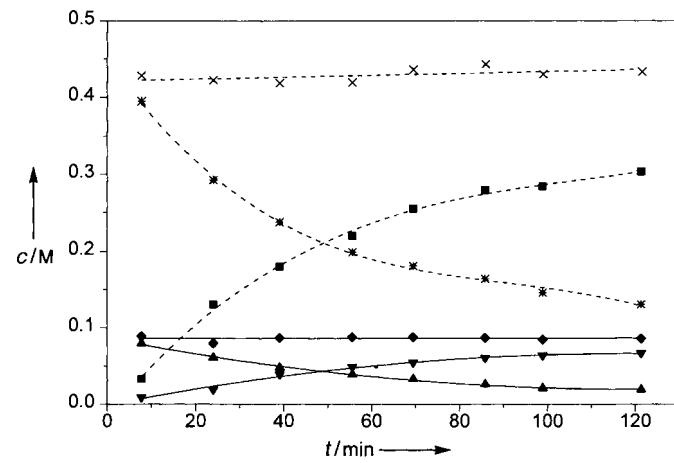
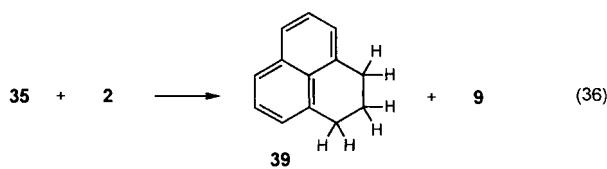
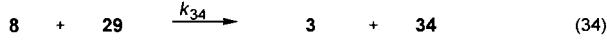
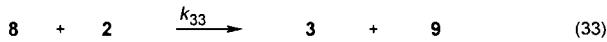
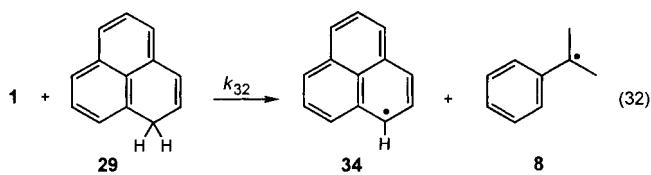


Abb. 3. Umsatz-Zeit-Kurve bei der Reaktion von Phenalen 29 ($c = 0.41 \text{ M}$) mit α -Methylstyrol 1 ($c = 0.08 \text{ M}$) bei 227 °C in Diphenylether. Der Reaktionsmischung wurde 9,10-Dihydroanthracen 2 (2.0 M) als Radikalfänger zugesetzt; ▲ 1, ▼ 3, ■ 1 + 3, * 29, × 29 + 39.

bildet wird [Gl. (35)]. Phenalen 29 ist also ein Promotor der Transferhydrierung von 1 durch 2.^[52] Durch die Reaktion (29) nimmt die Promotorkonzentration allerdings ständig ab, bis 29 verbraucht ist.

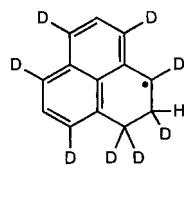
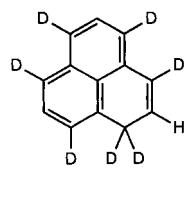
Wird 9,9,10-Tetradeca-9,10-dihydroanthracen [D4]-2 verwendet, entstehen Cumol 3 und [D_1]-Cumol [D1]-3, aber



Schema 7. Transferhydrierung von **1** mit **2** und Phenalen **29** als Katalysator.

nicht [D_2]-Cumol [D_2]-**3** [Gl. (33), (34)], ein Beleg für das Auftreten des Reaktionsszyklus (32)–(35). Darüber hinaus werden über diesen Cyclus bis zu sechs/sieben D-Atome pro Molekül **29/39** aufgenommen, weil das Phenalenylradikal **34** sechs äquivalente Positionen für die Delokalisierung des Einzelelektrons aufweist.^[48]

Die Irreversibilität der Reaktion (29) wurde mit [D_7]-Phenalnen [D_7]-**29** und [D_4]-**2** nachgewiesen.^[48] Bei der Transferhydrierung von **1** wurden keine weiteren Deuteriumatome in [D_7]-Phenalnen [D_7]-**29** (90 % Umsatz) eingebaut; demnach disproportioniert das durch Reaktion zweier Moleküle [D_7]-Phenalnen [D_7]-**29** entstandene Radikal [D_8]-**35** nicht zurück zu Phenalen,



denn dabei würde bevorzugt Wasserstoff abgespalten und [D_8]-**29** gebildet. Als Produkte entstehen ausschließlich [D_2]-**3**, [D_9]-**39** und [D_2]-**4** [Gl. (37)]. Allerdings fand zum Teil (4–8 %) ein Deuteriumeinbau in nichtumgesetztes **1** statt. Offensichtlich tritt die Rückreaktion von Gleichung (32) in geringem Umfang ein.^[53]

7H-Benz[de]anthracen **30** ist ebenfalls ein Promotor der Transferhydrierung (siehe Tabelle 4, $\Delta H_{\text{diss}}(\text{C}-\text{H}) = 76.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[54]), der allerdings anders als **29**^[36] – nicht selbst verbraucht wird, weil er keine Doppelbindung vom Styroltyp aufweist (Abb. 4).

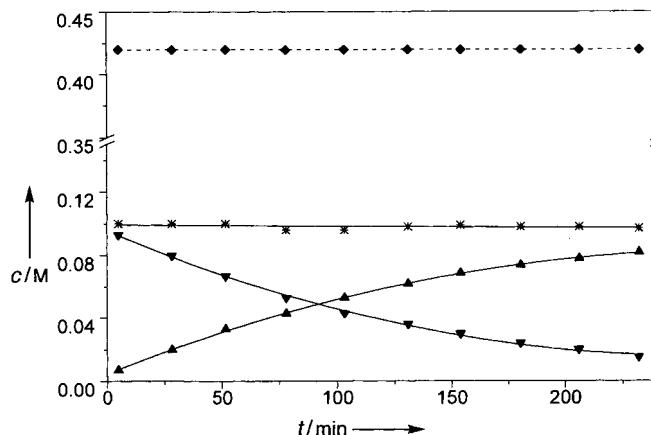
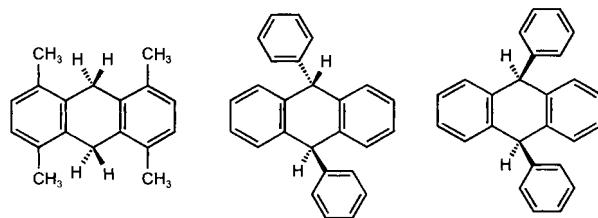


Abb. 4. Umsatz-Zeit-Kurven der Transferhydrierung von α -Methylstyrol **1** [0.08 M] durch 9,10-Dihydroanthracen **2** (2.00 M) mit 7*H*-Benz[*de*]anthracen **30** (0.43 M) als Promotor bei 230 °C in Diphenylether; \blacktriangledown **1**, \blacktriangle **3**, $*$ **1+3**, \blacklozenge **30**.

Das Phänomen der Reaktionsbeschleunigung durch Promotoren mit schwachen C-H-Bindungen^[36, 48] ist vermutlich beim Prozeß der Kohleverflüssigung^[5, 13, 55] von Bedeutung; hierbei wird Kohle, die Phenalenstrukturen enthält, zur Verflüssigung mit einem Gemisch aus Hydroaren-Kohlenwasserstoffen hydriert. Auch die Katalyse der von Dockner^[55c] beschriebenen C-H-Aktivierung durch Aktivkohle sollte auf dieses Phänomen zurückzuführen sein.

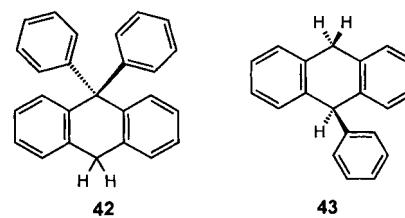
Die H-Donoren Fluorene **28**,^[56] 1,4-Dihydronaphthalin **31**,^[27] und 1,2-Dihydronaphthalin **32**^[27] (Schema 6) wurden ebenfalls bei der Retrodisproportionierung mit **1** quantitativ untersucht. Die Transferhydrierung von **1** gelingt auch mit 9,10-Dihydronaphthalen **33** bei ca. 350 °C in guter Ausbeute, die Kinetik ist aber wegen Störreaktionen nicht verlässlich. Dies ist vermutlich auf die hohe C-H-Bindungsenergie von **33** (90 kcal mol⁻¹) zurückzuführen. 1,2-Dihydronaphthalin **32** kann ähnlich wie **29** gleichzeitig als Donor und Acceptor fungieren, so daß die Geschwindigkeitskonstanten der Hydrierung von **32** und der H-Atom-Übertragung auf **1** sowie deren Aktivierungsparameter zugänglich waren^[27, 57–61] (siehe Tabelle 4). Zum Studium sterischer Effekte des H-Donors bei der Retrodisproportionierung mit α -Methylstyrol **1** wurden die substituierten 9,10-Dihydroanthracene **18**, **40**–**43** untersucht (siehe Tabelle 4).^[38]



40

trans-**41**

cis-**41**

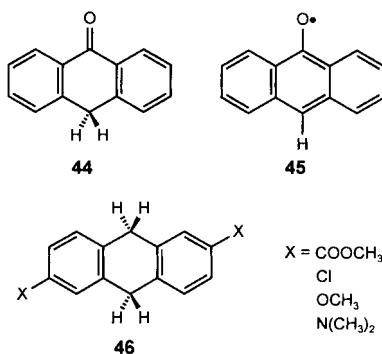


42

43

Bei der Transferhydrierung mit **41** und **42**, nicht aber mit **43**, wird aus dem primär entstehenden substituierten 9-Hydroanthrylradikal ein Phenylradikal abgespalten, das einerseits das Solvens Diphenylether phenyliert, andererseits aber zu Benzol hydriert wird. Die Massenbilanz ist in allen Fällen > 95 %. Erstaunlicherweise unterscheiden sich die Geschwindigkeitskonstanten k_2 bei den Retrodisproportionierungen mit **1** nur wenig: Mit 1,4,5,8-Tetramethyl-9,10-dihydroanthracen **40** und *trans*-9,10-Diphenyl-9,10-dihydroanthracen *trans*-**41** verläuft die Reaktion schneller als mit **2** ($k_{\text{rel}}(300^\circ\text{C}) = 3.1$ bzw. 2.2), mit **42** und **43** wird sie um einen Faktor < 2 verlangsamt ($T = 00^\circ\text{C}$).^[38] Die Aktivierungsparameter (siehe Tabelle 4) unterscheiden sich allerdings deutlich (Abschnitt 2.2.3). Der H-Atom-Transfer wird also durch sterische Effekte im Donor kaum beeinflußt.

Zwar unterscheidet sich die Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger von Anthron **44** (in Tetralin) wenig von der des 9,10-Dihydroanthracens **2**, wohl aber die Aufspaltung in ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger .^[56] Die Konzentration an Anthron **44** bleibt während der Transferhydrierung konstant, weil es wie **29** als Promotor wirkt. Die Radikale **45** reagieren also mit dem Solvens Tetralin zu **44**. Bei der Transferhydrierung von **1** durch die substituierten Dihydroanthracene **46** stellt man nur einen sehr kleinen Substituenteneffekt fest,^[38] so daß polare Effekte^[62] für die Geschwindigkeit nicht von Bedeutung sind.



Prüft man anhand der Ergebnisse in Tabelle 4 die Benson-Hypothese^[21] $\Delta H^\ddagger \approx \Delta H_R$ für den Retrodisproportionierungsschritt, so stellt man fest, daß ΔH^\ddagger in allen Beispielen um 3–9 kcal mol^{-1} kleiner ist als die unabhängig thermochemisch berechnete Reaktionsenthalpie ΔH_R . Folglich liegt das Maximum der freien Enthalpie ΔG^\ddagger (Übergangszustand) wegen des Einflusses der Entropie^[24b] nicht bei den Radikalprodukten vor, sondern es tritt früher auf (Abb. 5).

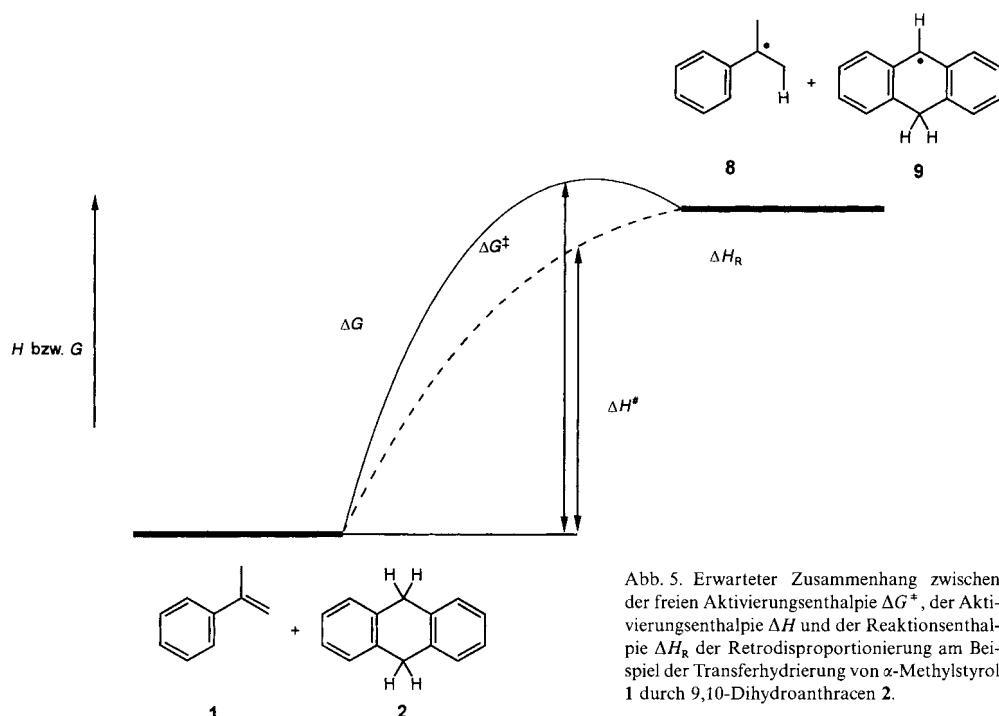


Abb. 5. Erwarteter Zusammenhang zwischen der freien Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger , der Aktivierungsenthalpie ΔH und der Reaktionsenthalpie ΔH_R der Retrodisproportionierung am Beispiel der Transferhydrierung von α -Methylstyrol **1** durch 9,10-Dihydroanthracen **2**.

So kann auch erklärt werden, daß stets fast maximale k_H/k_D -Isotopeneffekte auftreten (Tabelle 4), d. h. das vom Donor auf den Acceptor übertragene H-Atom ist im Übergangszustand „etwa auf halbem Weg angelangt“. Die Auftragung der experimentell ermittelten Aktivierungsenthalpien ΔH^\ddagger gegen die Reaktionsenthalpien der Retrodisproportionierung für einige H-Donoren ergibt (Abb. 6), daß in der Tat eine lineare Korrelation

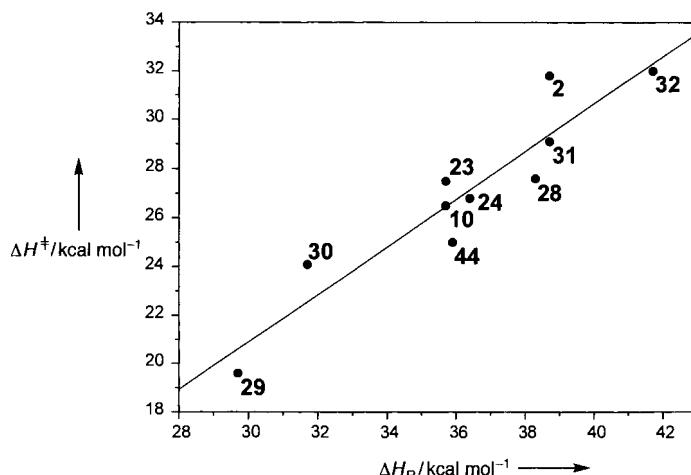


Abb. 6. Korrelation zwischen der experimentell ermittelten Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger der Retrodisproportionierung von H-Donoren mit α -Methylstyrol **1** und der thermochemisch berechneten Reaktionsenthalpie ΔH_R der Retrodisproportionierung (siehe Tabelle 4).

besteht, deren Streuung innerhalb der Meßgenauigkeit liegt. Die Benson-Hypothese^[21] ist also qualitativ erfüllt, die beiden Größen ΔH^\ddagger und ΔH_R folgen bei Strukturänderung des Donors dem gleichen Trend. Allerdings wurde ΔH_R^0 in der Gasphase bei 25° , ΔH^\ddagger dagegen in flüssiger Phase bei höherer Temperatur ermittelt.

Auf ähnliche Weise kann die Gültigkeit von Gleichung (c) geprüft werden. Trägt man die nach Gleichung (c) berechneten C-H-Bindungsenthalpien gegen die in Tabelle 4 aufgeführten thermochemisch, experimentell oder rechnerisch ermittelten Bindungsenthalpien auf (Abb. 7), so ergibt sich ebenfalls eine

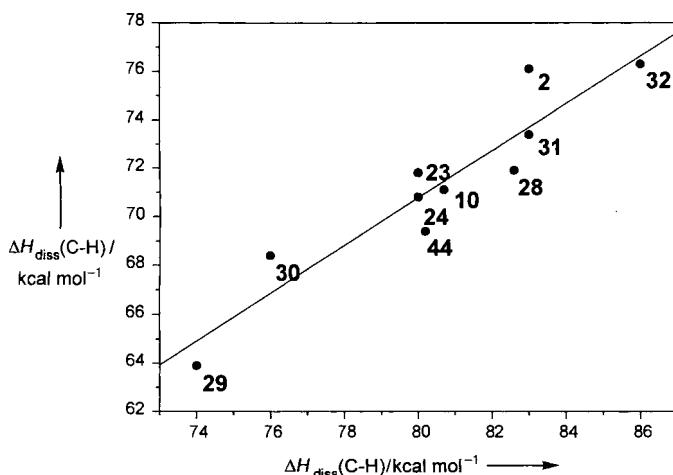


Abb. 7. Korrelation zwischen der aus Gleichung (c) berechneten C-H-Bindungsenergien und der unabhängig ermittelten Werte aus Tabelle 4 (in kcal mol^{-1}); $\Delta H_{\text{diss}}(\text{C}-\text{H})$ auf der Abzisse: aus Tabelle 4, $\Delta H_{\text{diss}}(\text{C}-\text{H})$ auf der Ordinate: aus Gleichung (c).

lineare Beziehung. Diese Zusammenhänge sind eine hervorragende Bestätigung dafür, daß das H-Atom bei der Retrodisproportionierung im geschwindigkeitsbestimmendem Schritt der Transferhydrierung übertragen wird.

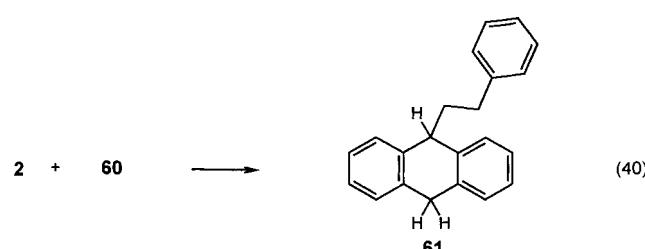
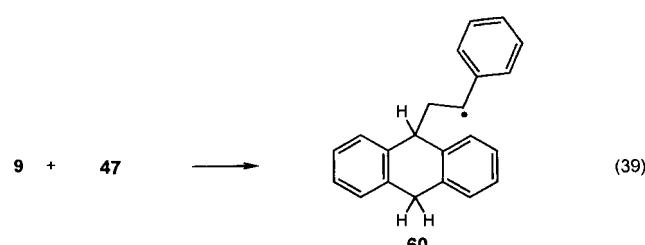
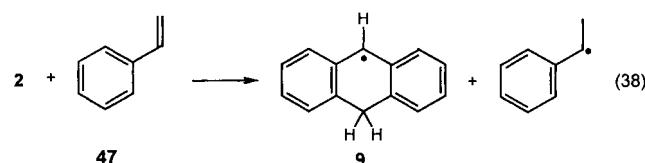
2.2.2. Variation des H-Acceptor-Olefins

Verbindungen mit einer Vielzahl von C-C-Doppelbindungen können bei der Retrodisproportionierung verwendet werden. Bisher wurden Aczeptoren mit Aren-substituierten und konjugierten Doppelbindungen, aber auch mit C-X- oder X-X-Doppelbindungen (X = Heteroatom), z. B. in $\text{C}=\text{O}$,^[68, 70] $\text{N}=\text{O}$,^[69a, b] oder NO_2 -Gruppen,^[69a, b] untersucht. In Tabelle 5 sind die kinetischen und thermodynamischen Daten zur Retrodisproportionierung von H-Aczeptoren mit C-C-Doppelbindungen durch 9,10-Dihydroanthracen **2** zusammengestellt.^[36, 70]

Es fällt auf, daß sich die Reaktivität (ΔG^* und k_{rel} in Tabelle 5) trotz drastischer Variation der Struktur der H-Aczeptoren nur relativ wenig ändert (Maximalwert von k_{rel} : 2700 für **55:64**). Für die Aczeptoren in Tabelle 5 stellt man fest, daß ΔH^* zwar im allgemeinen um ca. 5–10 kcal mol^{-1} kleiner ist als die Reaktionsenthalpie ΔH_R des Retrodisproportionierungsschrittes, aber mit dieser gut korreliert. Bei einigen Beispielen ist die Abweichung allerdings signifikant größer (vor allem bei **47, 51, 62, 56, 66**). Möglicherweise wird die kinetische Analyse hier durch Störreaktionen wie Reversibilität oder An-Reaktion beeinflußt. Störreaktionen können darüber hinaus zu Fehlern in der Aufspaltung der freien Aktivationsenthalpie ΔG^* in ihre Komponenten ΔH^* und ΔS^* führen und eine isokinetische Beziehung vortäuschen. In der Tat liegt für die Daten der Tabellen 4 und 5 eine solche Beziehung vor. Eine enthalpisch erwartete Reaktionsbeschleunigung wird also aus Gründen der Entro-

pie reduziert. Da die Aktivationsenthalpien ΔH^* in Tabelle 4 mit den C-H-Bindungsenthalpien der H-Donoren gut korrelieren (Abb. 7) und damit als zuverlässig anzusehen sind, kann die isokinetische Beziehung (Abb. 8) nicht ausschließlich das Ergebnis von Störungen und daraus resultierenden Meßfehlern sein. Um Einflüsse dieser Art möglichst auszuschließen, diskutieren wir die Struktur-Reaktivitäts-Beziehung anhand von ΔH^* .

Durch Vergrößerung des α -Alkylrestes in den α -Alkylstyrolen **1, 48–50** wird die Geschwindigkeit nur um den Faktor 17 erniedrigt, bei den Aktivationsenthalpien ΔH^* stellt man allerdings keinen eindeutigen Trend fest. Die nicht verdrillten Alkene **53–54** reagieren nur unwesentlich schneller.^[74] 2,6-Dimethylstyrol **51** reagiert 17mal langsamer als Styrol **47**, und die Aktivationsenthalpie von **51** ist um $6 \pm 2 \text{ kcal mol}^{-1}$ größer als die von **47**. Bei der Reaktion von Styrol **47** mit 9,10-Dihydroanthracen **2** [Gl. (38)] konnte erstmals das Folgeprodukt **61** [Gl. (40)] der Addition des 9-Hydroanthrylradikals **9** an die Doppelbindung des H-Acceptors [Gl. (39)] nachgewiesen werden (Schema 8), das im folgenden als An-Produkt bezeichnet wird, da diese Umsetzung schon früher als An-Reaktion beschrieben wurde.^[15]



Schema 8. Bildung des An-Produktes **61** bei der Reaktion von Styrol **47** mit 9,10-Dihydroanthracen **2**.

Später wurde das Phänomen der An-Produkt-Bildung auch bei anderen H-Aczeptoren wie Acenaphthylen **62** (5%), Phenylacetylen **70** (>95%), Diphenylacetylen **71** (>30%) und 1,1-Bis(*p*-tolyl)allen **72** (50%) festgestellt.^[70] In den letzten drei

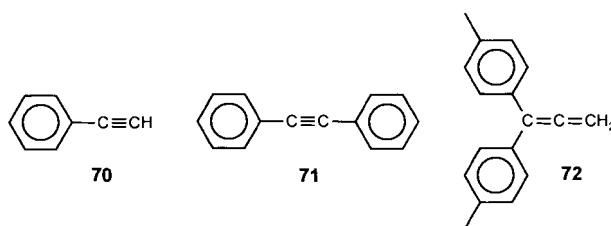
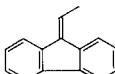
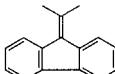
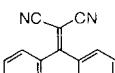
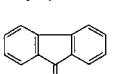
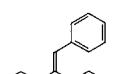


Tabelle 5. Kinetische und thermodynamische Daten der Transferhydrierung von H-Acceptoren mit C-C-Doppelbindungen durch den H-Donor 9,10-Dihydroanthracen 2 [a].

H-Acceptor [a]	$\Delta G_{300^\circ\text{C}}^*$ [kcal mol ⁻¹]	ΔH^* [kcal mol ⁻¹]	ΔS^* [cal K ⁻¹ mol ⁻¹]	ΔH_R [c] [kcal mol ⁻¹]	ΔH_f° (g) (H-Acceptor) [kcal mol ⁻¹]	ΔH_f° (g) (Radikal) [l] [kcal mol ⁻¹]	Solvensor- effekt [u]	k_H/k_D [w] (T.)	k_{rel} [x] bzgl. 1 (300 °C)
 47 [70]	43.6 ± 1.3	25.5 ± 1.3	-31.7 ± 2.1	40.1	35.3 [d] (35.0 [e, f])	44.5 [m]	-	-	2.7
 1 [27]	44.1 ± 1.2	31.8 ± 1.2	-21.5 ± 2.1	38.7	28.5 [g]	36.3 [m]	-	-	1.0
 48 [70]	45.1 ± 0.7	34.5 ± 0.7	-18.5 ± 1.1	40.4	21.9 [d]	31.4 [m]	-	-	0.4
 49 [70]	45.6 ± 0.6	30.2 ± 0.6	-26.8 ± 1.1	40.1	16.3 [d]	25.5 [m]	-	2.25 (300 °C)	0.25
 50 [70]	47.9 ± 0.4	34.3 ± 0.3	-23.8 ± 0.4	44.7	8.5 [d]	22.3 [m]	-	2.12 (360 °C)	0.058
 51 [70]	46.4 ± 0.5	32.2 ± 0.5	-24.9 ± 0.8	45.1	23.9 [e]	38.1 [m]	-	-	0.16
 63 [70]	43.1 ± 0.2	32.3 ± 0.2	-18.9 ± 0.4	37.3	57.9 [d] (59.8 [e])	64.3 [m]	-	-	2.7
 64 [70]	47.6 ± 0.1	37.6 ± 0.1	-17.4 ± 0.2	47.1	56.5 [e])	72.7 [m]	-	-	0.045
 62 [70]	42.4 ± 0.2	26.3 ± 0.2	-28.2 ± 0.3	40.8	61.6 [d]	71.5 [n]	-	2.27 (280 °C)	5.1
 59 [70]	46.1 ± 2.3	36.1 ± 2.3	-17.5 ± 3.8	45.3	39.1 [d]	53.5 [m]	-	-	0.14
 32 [27]	46.1 ± 1.1 [b]	35.8 ± 1.1 [b]	-18.1 ± 1.7 [b]	48.6	30.3 [h]	45.4 [o]	0.85 (350 °C)	-	-
 53 [70]	43.2 ± 0.8	30.6 ± 0.8	-23.0 ± 1.5	41.7	18.4 [e]	29.2 [m]	-	2.35 (300 °C)	2.2
 54 [70]	43.6 ± 0.6	32.1 ± 0.6	-20.1 ± 1.1	42.0	11.4 [e]	22.5 [m]	0.76 (320 °C)	-	1.5
 55 [70]	38.9 ± 0.4	22.0 ± 0.4	-29.4 ± 0.9	33.6	61.1 [i]	63.8 [p]	-	-	120

Tabelle 5. (Fortsetzung)

H-Acceptor [a]	$\Delta G_{300\text{ }^\circ\text{C}}^*$ [kcal mol ⁻¹]	ΔH^* [kcal mol ⁻¹]	ΔS^* [cal K ⁻¹ mol ⁻¹]	ΔH_R [c] [kcal mol ⁻¹]	ΔH_f° (g) (H-Acceptor) [kcal mol ⁻¹]	ΔH_f° (g) (Radikal) [l] [kcal mol ⁻¹]	Solvens- effekt [u]	k_H/k_D [w] (T.)	k_{rel} [x] bzgl. 1 (300 °C)
	41.3 ± 0.3	30.0 ± 0.3	-19.7 ± 0.5	36.2	53.3 [d]	58.6 [m,q]	-	-	14
56 [70]									
	44.2 ± 0.8	32.6 ± 0.8	-20.2 ± 1.4	39.1	45.0 [i]	53.2 [m,q]	0.91 (300 °C)	1.64 (300 °C)	1.1
57 [70]									
	43.7 ± 0.9	32.3 ± 0.9	-19.9 ± 1.5	41.8	125.0 [k]	135.9 [r]	-	-	1.6
58 [70]									
	40.5 ± 2.0	28.1 ± 2.0	-21.7 ± 3.7	49.9	99.7 [d]	118.7 [r]	-	-	42
66 [70]									
	47.7 ± 0.6	35.9 ± 0.6	-20.6 ± 1.0	40.9	81.5 [d]	91.5 [m]	-	2.22 (320 °C)	0.051
65 [70]									
	43.4 ± 0.3	29.7 ± 0.3	-23.9 ± 0.6	39.8	25.4 [d]	34.3 [s]	0.99 (300 °C) [v]	1.79 (300 °C)	2.1
67 [36]									
	44.4 ± 1.1	31.8 ± 1.1	-22.0 ± 1.9	39.5	43.2 [d]	51.8 [t]	0.97 (310 °C) [v]	1.98 (310 °C)	0.77
68 [36]									
	45.4 ± 0.3	31.8 ± 1.1	-24.7 ± 0.4	39.5	22.5 [d]	31.1 [t]	1.12 (340 °C) [v]	2.20 (340 °C)	0.40
69 [36]									

[a] Lösungsmittel Diphenylether (DPE); die Volumenexpansion wurde in allen Fällen berücksichtigt; eine Rückreaktion mit der Geschwindigkeitskonstanten k^{-1} wurde nicht festgestellt. [b] Selbsthydrierung von 1,2-Dihydronaphthalin, das als H-Donor und als H-Acceptor wirkt. [c] Die Reaktionsenthalpien ΔH_R wurden aus den Bildungsenthalpien der Reaktionspartner berechnet. Abgesehen von den in Tabelle 5 angegebenen Werten für ΔH_f° (g) für die H-Acceptoren und die daraus entstehenden Radikale wurden verwendet: ΔH_f° (g) [2] = 38.2 kcal mol⁻¹, ΔH_f° (g) [9] = 69.1 kcal mol⁻¹, siehe Lit. [63, 64]. [d] Aus kalorimetrischen Messungen, siehe Lit. [65, 70]. [e] Aus MM2-ERW-Kraftfeldrechnungen, siehe Lit. [70]. [f] Lagen sowohl Daten aus Kraftfeldrechnungen als auch aus der Messung der Verbrennungsenthalpie vor, so wurden bei der Berechnung von ΔH_R letztere vorzugsweise verwendet. [g] Siehe Lit. [3, 48, 63]. [h] Siehe Lit. [70]. [i] Abgeschätzt aus der Bildungsenthalpie ΔH_f° (g) von 9-Ethylenfluoren und Inkrementen (ohne Berücksichtigung der Spannung), siehe Lit. [70]. [k] Aus ΔH_f° (g) von 57, wobei die ΔH_f° (g)-Differenz von 80.0 kcal mol⁻¹ aus AM1-Rechnungen stammte [66]. [l] Radikal = das aus dem H-Acceptor durch H-Atom-Transfer entstandene Adduktradikal. [m] Aus MM2-82-Kraftfeldrechnungen, siehe Lit. [70]. [n] Aus ΔH_f° (g) von Acenaphthen (= 37.3 kcal mol⁻¹) [65]) und der geschätzten BDE für Acenaphthen (= 81.8 kcal mol⁻¹) [70]. [o] Mit der Resonanzstabilisierungsenergie RSE für das 1-Tetralyradikal von ca. 8.4 kcal mol⁻¹ und der RSE für das 1,2-Dihydro-2-naphthylradikal von ca. 13 kcal mol⁻¹. [p] Lit. [2b]. [q] Das Kraftfeldverfahren wurde für 9-Alkyl-9-fluorenylradikale geeicht [70] mit einer RSE für das 9-Methyl-9-fluorenylradikal von 15.3 kcal mol⁻¹ [2b]. [r] Aus ΔH_f° (g) für das 9-Methyl-9-fluorenylradikal und aus Inkrementen (ohne Berücksichtigung der Spannung) [70]. [s] Siehe Lit. [72]. [t] Die Bildungsenthalpien ΔH_f° (g) der Radikale wurden aus den Bildungsenthalpien der Hydrierungsprodukte [70] und den RSE der Radikale berechnet. Für letztere wurden folgende Werte angenommen: RSE(3-Cyclohexen-1-yl) ≈ RSE(3-Cyclohepten-1-yl) = -13.3 kcal mol⁻¹ und RSE(3,5-Cycloheptadien-1-yl) = -17.3 kcal mol⁻¹; siehe auch Lit. [73]. [u] Bezogen auf N-Methylacetamid (NMA) [45]: Solvenseffekt = $k_{\text{obs}}(\text{DPE})/k_{\text{obs}}(\text{NMA})$. [v] $k_{\text{rel}} = k(\text{DPE})/k(\text{Benzonitril})$, siehe auch Lit. [40]. [w] Kinetischer Isotopeneffekt bei der Reaktion mit 9,9,10,10-Tetradeuterio-9,10-dihydroanthracen [D₄]-2. [x] $k_{\text{rel}} = k/k(1)$.

Fällen liegen keine kinetischen Daten vor, weil der Anteil der An-Produkte zu hoch ist.

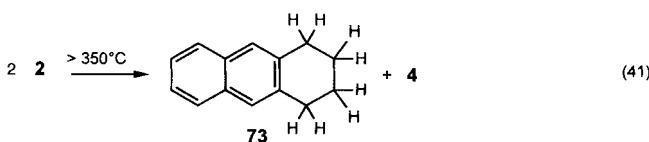
Beim sterisch anspruchsvollen H-Donor 1,4,5,8-Tetramethyl-9,10-dihydroanthracen **40** wird die Transferhydrierung von Styrol **47** nicht von der An-Reaktion begleitet, so daß eine kinetische Analyse möglich ist.^[70] Sterische Effekte durch α -ständige Alkylgruppen beeinflussen die Reaktionsgeschwindigkeit also nur wenig. Erstaunlich gering ist auch der Unterschied bezüglich ΔH^* bei der Reaktion von **2** mit α -Methylstyrol **1**

(31.8 kcal mol⁻¹) und 1,1-Diphenylethen **63** (32.3 kcal mol⁻¹), was offensichtlich durch die starke Verdrillung von **63** ($\alpha = 43.5^{[75]}$) verursacht wird. Die hohe Reaktivität der Dibenzofulvene **55–58** kann einerseits auf die Erhöhung der π -Elektronenenergie im Grundzustand der Fulvene,^[76] andererseits auf die Planarität der entstehenden Radikale^[34] zurückgeführt werden.

Wenn das bei der H-Atom-Übertragung angegriffene C-Atom substituiert ist, sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit der

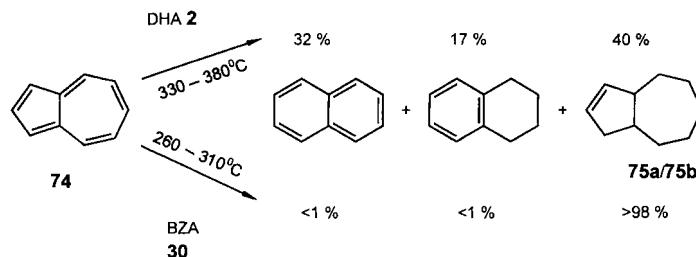
Transferhydrierung und die Aktivierungsenthalpie steigt, wie es auch von Radikaladditionen an Alkene bekannt ist.^[77] Dies erkennt man deutlich beim Übergang von Dibenzofulven **55** ($\Delta H^\ddagger = 22.0 \text{ kcal mol}^{-1}$) zu 9-Ethylidenfluoren **56** ($\Delta H^\ddagger = 30.0 \text{ kcal mol}^{-1}$) und 9-Isopropylidenfluoren **57** ($\Delta H^\ddagger = 32.6 \text{ kcal mol}^{-1}$) in Tabelle 5. Ursache ist vermutlich einerseits die sterische Abschirmung des Reaktionszentrums am angegriffenen β -C-Atom und andererseits die Stabilisierung der C-C-Doppelbindung im Grundzustand bei steigender Alkylierung. Der letztergenannte Effekt wird besonders deutlich, wenn Phenylreste in β -Position eingeführt werden wie in *trans*-Stilben **64** ($\Delta H^\ddagger = 37.6 \text{ kcal mol}^{-1}$). Der geringe Reaktivitätsanstieg bei Triphenylethen **65** ($\Delta H^\ddagger = 35.9 \text{ kcal mol}^{-1}$) sollte dagegen auf die Verdrillung zurückzuführen sein. Der β -Substituenteneffekt spiegelt sich auch in den relativ großen Aktivierungsenthalpien von Inden **59** ($\Delta H^\ddagger = 36.1 \text{ kcal mol}^{-1}$) und 1,2-Dihydro-naphthalin **60** ($\Delta H^\ddagger = 35.8 \text{ kcal mol}^{-1}$) wider. Die hohe Reaktivität von Acenaphthylen **62** ($\Delta H^\ddagger = 26.3 \text{ kcal mol}^{-1}$) ist nicht nur auf die durch das Naphthalinsystem erhöhte Radikalstabilisierung zurückzuführen,^[78] sondern auch auf die *cis*-Konfiguration der Doppelbindung. So reagiert *trans*-Crotylbenzol bei 300 °C etwa zehnmal langsamer als **1**.^[70]

Ersetzt man die beiden Methylgruppen in 9-Isopropylidenfluoren **57** durch zwei Cyanogruppen (**58**), so ändern sich weder die Geschwindigkeitskonstanten noch die Aktivierungsparameter wesentlich, was nur mit einem Reaktionsverlauf unter Beteiligung von Radikalen in Einklang ist und für einen wenig polarisierten Übergangszustand spricht. Der bei **57** gemessene Solvenceffekt von 0.91 (300 °C) beim Übergang von Diphenylether zu *N*-Methylacetamid stützt diese Behauptung, obwohl die Dibenzofulvene einen merklich dipolaren Charakter aufweisen.^[76] Dieser ist bei **58** sicherlich stark reduziert, weil sowohl die Dicyanomethylen-Gruppe, als auch der Fluorenylidienrest negative, nicht aber positive Ladungen stabilisieren können. Deshalb wird die Reaktion auch durch die Konjugation im Grundzustand nicht verlangsamt. Die Verbindungen **57** und **58** sind die bisher einzigen tetrasubstituierten Alkene, bei denen kinetische Daten des H-Atom-Transfers gemessen werden konnten. Zwar reagiert auch Tetraphenylethen mit 9,10-Dihydroanthracen **2** zum Dihydroprodukt, doch ist die Reaktion bei 380 °C noch so langsam, und die Nebenreaktionen wie Zersetzung von **2** zu Tetrahydroanthracen **73** [Gl. (41)] sind so ausgeprägt,^[79] daß keine Aktivierungsparameter erhalten werden konnten.



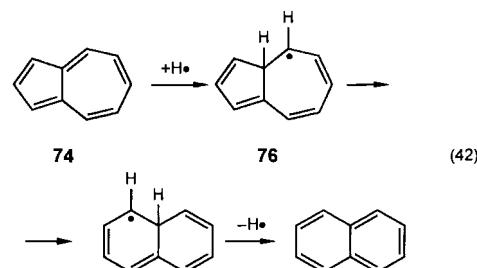
H-Acceptoren mit konjugierten C-C-Doppelbindungen wie 1,3-Cyclohexadien **67**, Cycloheptadien **68** und Cycloheptatrien **69**^[36] können in der Retrodisproportionierung mit **2** als H-Donor zu Cycloalkenen hydriert werden (Tabelle 5). Auch hier stimmen ΔH^\ddagger und ΔH_k erwartungsgemäß überein, und gemäß der üblichen anderen Kriterien verläuft die Transferhydrierung über Radikale. Von besonderem Interesse ist die Transferhydrierung von Azulen **74**, das mit 7H-Benz[de]anthracen **30** als

H-Donor unter milden Bedingungen bei 260–310 °C fast quantitativ zu einem Gemisch aus zwei konstitutionsisomeren Octahydroazulenen **75a,b**^[38b] reagiert (Schema 9).

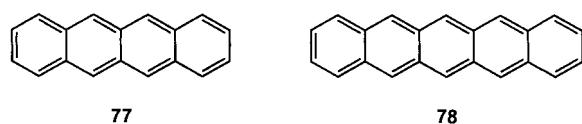


Schema 9. Produktverteilung bei der Transferhydrierung von Azulen **74** mit 9,10-Dihydroanthracen (**2**) bei 330–380 °C bzw. 7H-Benz[de]anthracen (**30**) bei 260–310 °C in Diphenylether.^[38] **75a,b**: zwei Konstitutionsisomere.

Führt man die Reaktion allerdings bei 330–380 °C und mit **2** als H-Donor durch, so erhält man die Octahydroazulene in nur 40% Ausbeute und darüber hinaus Naphthalin (32%) und Tetralin (17%). Azulen **74** ist unter diesen Bedingungen stabil. Dies bestätigt den von Scott et al.^[80] vorgeschlagenen Mechanismus der bei ca. 400 °C eintretenden thermischen Azulen-Naphthalin-Umlagerung (42). Danach führen die H-Atom-Addukte von **74** zur Isomerisierung.

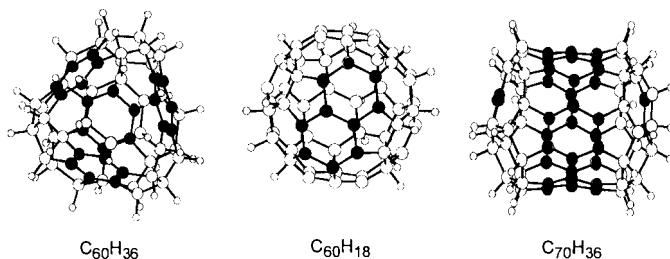


Bei einer rein thermisch durchgeführten Azulen-Naphthalin-Umlagerung fehlt ein guter H-Donor. In Gegenwart von 9,10-Dihydroanthracen **2** oder 7H-Benz[de]anthracen **30** findet die Umlagerung dagegen unter mildereren Bedingungen statt. Der unterschiedliche Reaktionsverlauf bei **2** und **30** ist auf die hohe H-Donor-Reaktivität der letzteren Verbindung beim Auffangen des intermediären Radikals **76** zurückzuführen. Die Arene in der Reihe Anthracen **4**,^[19] Tetracen **77**^[71] und Pentacen **78**^[71]



reagieren zunehmend schneller mit **2** zu den entsprechenden Dihydroderivaten. Sogar die ungesättigten Fullerene C_{60} und C_{70} können in Abhängigkeit von den Bedingungen zu $C_{60}H_{36}$, $C_{60}H_{18}$ oder $C_{70}H_{36}$ hydriert werden^[81] (Schema 10).

Beim Erhitzen auf 550 °C geben die isolierten hydrierten Fullerene Wasserstoff ab, und die Fullerene werden zurückgebildet.



Schema 10. Strukturvorstellungen für $\text{C}_{60}\text{H}_{36}$, $\text{C}_{60}\text{H}_{18}$ und $\text{C}_{70}\text{H}_{36}$. Die sp^2 -hybridisierte C-Atome sind der besseren Übersichtlichkeit halber zum Teil ausgefüllt [80,81].

Dies war der Anlaß dafür, daß Untersuchungen zur Verwendung von Fullerenen als Promotoren des H-Atom-Transfers durchgeführt wurden.^[82]

2.2.3. Isokinetische Beziehung

Durch Vergleich der Aktivierungsparameter von H-Donor/H-Acceptor-Paaren bei Variation von H-Donor und H-Acceptor wurde der allgemeine Trend deutlich, daß Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger und -entropie ΔS^\ddagger miteinander korrelieren. Bei kleineren Werten von ΔH^\ddagger wurden meist auch kleinere Werte von ΔS^\ddagger festgestellt und umgekehrt. Damit fungiert die Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger bei der Reaktivitätsabstufung der Geschwindigkeitskonstanten als „Gegenspieler“ der Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger . Eine derartige Beziehung zwischen ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger in einer Reaktionsreihe wird als „isokinetische Beziehung“^[83] bezeichnet und ist für die Ergebnisse aus den Tabellen 4 und 5 in Abbildung 8 dargestellt (siehe auch Lit.^[22b]).

Die Steigung der Ausgleichsgeraden β (in K) nach Abbildung 8 ist die isokinetische Temperatur [Gl. (d)].^[84]

$$\Delta H^\ddagger = \Delta H_0^\ddagger + \beta \Delta S^\ddagger \quad (\text{d})$$

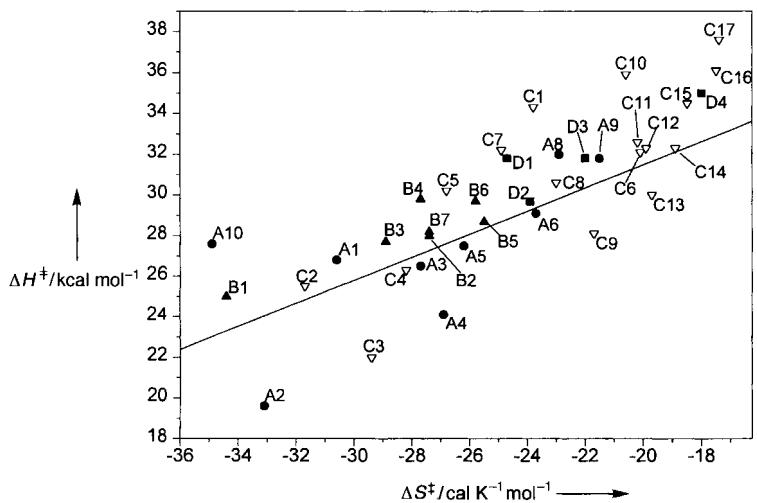


Abb. 8. Korrelation zwischen der Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger und der Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger von Retrodisproportionierungen. Serie A (unsubstituierte H-Donoren mit α -Methylstyrol 1), A1: 10, A2: 29, A3: 24, A4: 30, A5: 23, A6: 31, A7: 33, A8: 32, A9: 2, A10: 28; Serie B (substituierte Dihydroanthracenderivate mit α -Methylstyrol 1), B1: 44, B2: cis-41, B3: 43, B4: 42, B5: 40, B6: cis-18, B7: trans-41; Serie C (H-Aczeptoren mit C-C-Doppelbindung und 9,10-Dihydroanthracen 2 als H-Donor), C1: 50, C2: 47, C3: 55, C4: 62, C5: 49, C6: 54, C7: 51, C8: 53, C9: 66, C10: 65, C11: 57, C12: 58, C13: 56, C14: 63, C15: 48, C16: 59, C17: 64; Serie D (weitere H-Aczeptoren, z. B. Diene, Triene mit 9,10-Dihydroanthracen 2), D1: 69, D2: 67, D3: 68, D4: 32.

Der β -Wert repräsentiert die Temperatur, bei der alle Reaktionen einer Reihe mit der gleichen Geschwindigkeitskonstanten verlaufen sollten. Die isokinetische Beziehung kann auch aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der H-Atom-Transferreaktionen abgeleitet werden.^[36] Für die Retrodisproportionierungen in Abbildung 8 ist $\beta \geq 1000$ K. Alle hier beschriebenen Reaktionen finden also weit unterhalb der isokinetischen Temperatur statt.

Ob eine isokinetische Beziehung (wie die in Abbildung 8) signifikant ist, kann oft nicht eindeutig entschieden werden, da diese sowohl durch statistische Unsicherheiten der kinetischen Analyse^[84, 85] als auch durch systematische Fehler vortäuschen kann, zumal ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger gemäß der Eyring-Beziehung voneinander abhängen. In der vorliegenden Meßreihe sind die statistischen Meßungenauigkeiten von ΔH^\ddagger mit 2–3 kcal mol^{-1} klein gegen den ausgedehnten Bereich der isokinetischen Beziehung (ΔH^\ddagger liegt zwischen 19.6 kcal mol^{-1} für A2 und 37.6 für C17 in Abbildung 8). Auch systematische Fehler, insbesondere die Reversibilität der Retrodisproportionierung, wurden nach Möglichkeit ausgeschlossen. Die Signifikanz der ΔH^\ddagger -Werte wird durch deren gute Korrelation mit den Reaktionsenthalpien ΔH_R und den C-H-Bindungsenthalpien in den Abbildungen 6 bzw. 7 deutlich.

Wenn bei Variation der Struktur von Reaktanden diese im Übergangszustand (ΔG^\ddagger) stärker miteinander wechselwirken und damit ΔH^\ddagger erniedrigt wird, so führt dies wahrscheinlich zu einem kleineren C-H-C-Abstand im Übergangszustand und damit zu einem Absinken von ΔS^\ddagger .^[83b] Der größte Verlust an Entropie tritt bei der Bildung des Stoßkomplexes aus den Reaktanden ein und ist daher abhängig von der unterschiedlichen Anziehung der Reaktanden im Stoßkomplex (ΔS_0 Stoßkomplex) und von den Anforderungen an die gegenseitige Orientierung der beiden Reaktionspartner bei der Stoßkomplexbildung. Der Übergangszustand auf der ΔG -Reaktionskoordinate befindet sich zwischen Stoßkomplex und Radikalpaar (Abb. 1). In diesem Abschnitt findet die H-Atom-Übertragung unter Bildung des Radikalpaars statt, das nahe beim ΔG -Maximum auftreten sollte. Da sich ΔS^\ddagger innerhalb der Reaktionsreihe stark ändert, ist zu erwarten, daß auch die Stukturen der Übergangszustände verschiedener Reaktanden variieren. Je kleiner die Reaktionsenthalpie des Retrodisproportionierungsschrittes ist, umso kleiner sollte nach dem Hammond-Prinzip der C-H-C-Abstand im Übergangszustand sein (Abb. 9) und umso niedriger wäre die Entropie.

Somit sinkt ΔS^\ddagger parallel mit ΔH^\ddagger und ΔH_R (für eine ähnliche Darstellung siehe Lit.^[86]). Da im Übergangszustand ($\Delta G^\ddagger = \Delta G_{\max}$) der eigentliche H-Atom-Transfer stattfindet und das Radikalpaar noch nicht vollständig gebildet ist, sind die H/D-Isotopeneffekte auf die Reaktionsgeschwindigkeit besonders groß und reichen nahe an das theoretische Maximum heran. Darüber hinaus wird verständlich, daß die gemessene Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger im allgemeinen kleiner ist als die Reaktionsenthalpie ΔH_R .^[22b]

2.2.4. Transferhydrierung von C-X- und X-X-Doppelbindungen

Die Retrodisproportionierung ist nicht nur auf H-Aczeptoren mit C-C-Doppelbindungen beschränkt. Allerdings sind Carbonylgruppen weniger reaktiv – vermutlich wegen ihrer höheren

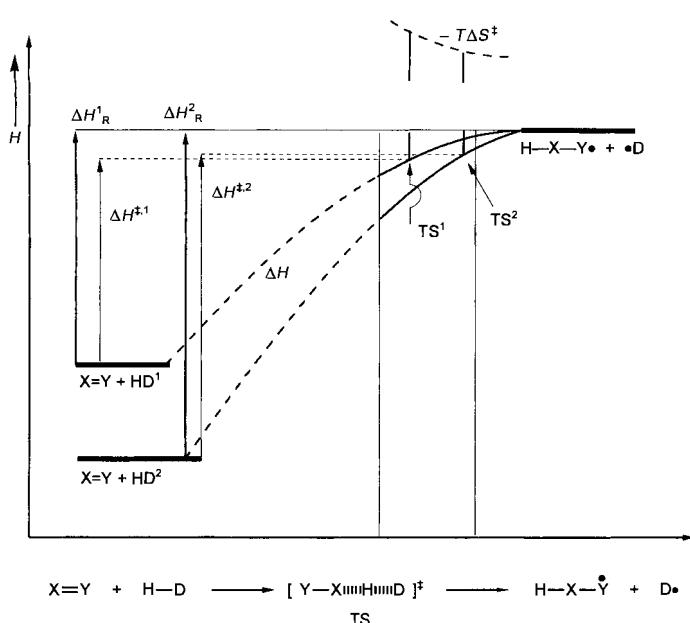
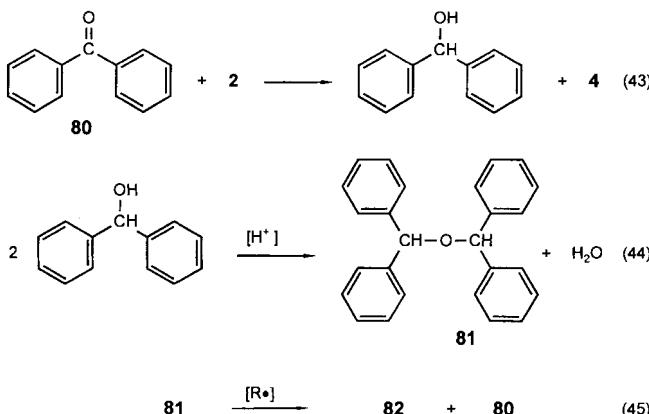


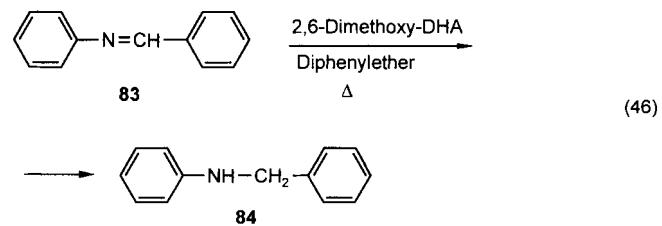
Abb. 9. Verschieben des Übergangszustandes TS entlang der Reaktionskoordinate bei Reaktionen mit verschiedenen Reaktionsenthalpien; Edukte: $X=Y$ und $H-D$; freie Radikale: $H-X-Y\cdot$ und $D\cdot$.

Bindungsenthalpie. α,β -Ungesättigte Carbonylverbindungen wurden selektiv an der C-C-Doppelbindung hydriert,^[55c] während Ketone unter den gleichen Bedingungen (Aktivkohle, Weißöl)^[55c] nur langsam hydriert werden. Die Reduktion von Fluorenon **79** zu Fluoren **28** mit 9,10-Dihydroanthracen **2** und anderen H-Donoren findet erst bei 400°C statt.^[68] Die Reduktion von Benzophenon **80** mit Tetralin wird durch Radikaltransferhydrierung eingeleitet (siehe [Gl. (43)] in Schema 11). In Folgereaktionen soll sich Benzhydrylether **81** bilden [Gl. (44)], der anschließend – vermutlich in einer Radikalkettenreaktion – zu Diphenylmethan **82** reduziert wird [Gl. (45)].^[68] Die komplexe Natur dieser Reaktion wurde durch unsere Arbeiten bestätigt.^[87]

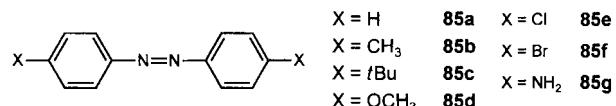


Schema 11. Transferhydrierung von Benzophenon durch 9,10-Dihydroanthracen **2**.

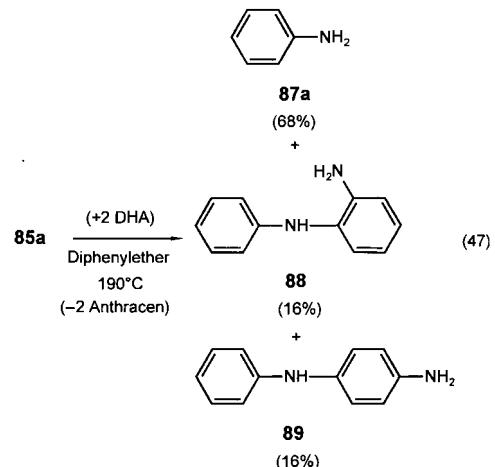
Die C-N-Doppelbindung in Benzylidenanilin **83** kann glatt durch Erhitzen mit DHA **2** oder 2,6-Dimethoxy-9,10-dihydroanthracen in Diphenylether auf $280\text{--}320^{\circ}\text{C}$ zu *N*-Benzylanilin **84** hydriert werden [Gl. (46)].^[36c]



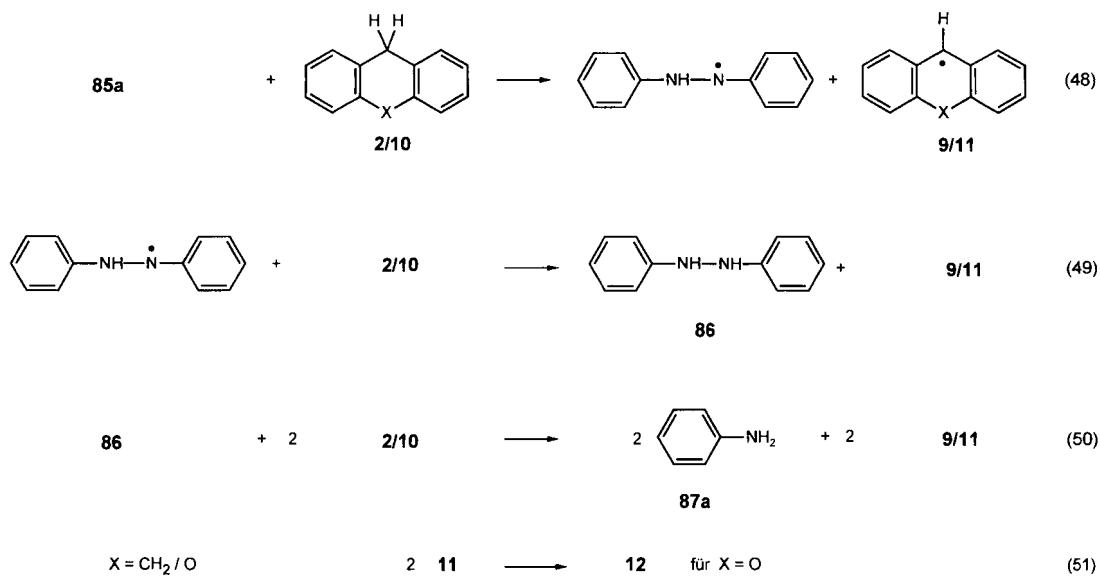
Die Aktivierungsparameter und der kinetische Isotopeneffekt (Tabelle 6) sind auch hier in Einklang mit einer einleitenden Retrodisproportionierung und einer anschließenden H-Atom-Übertragung, wobei nach AM1-Rechnungen Wasserstoff primär am N- und nicht am C-Atom addiert wird. Zwischen 190°C und 250°C reagieren auch Azobenzol **85a** und die substituierten Azobenzole **85b**–**g** (50 mM) mit DHA **2** (1.0 M) in Diphenyl-



ether.^[69c, 88] Bei der Reaktion von **85a** konnte Hydrazobenzol **86** gaschromatographisch als Intermediat nachgewiesen werden, und es bildeten sich – abgesehen von Anilin **87a** (68%) – *o*- und *p*-Semidin **88** und **89** (ca. 32%) im Verhältnis 1:1 [Gl. (47)].



Die Ausbeute an Semidin sinkt bei höherer Temperatur. Die Ausbeuten in den Solventien Tetralin und *N*-Methylacetamid sind ähnlich. Bei der Reaktion von *p,p'*-Dimethylazobenzol **85b** entstand bei 220°C in Diphenylether *p*-Toluidin **87b** (76%) und das **88** entsprechende *o*-Semidin (20%). Ähnliche Ergebnisse erzielt man mit **85c**–**f**. Bei der Transferhydrierung von **85g** entstand dagegen quantitativ *p*-Phenyldiamin. Führte man die Transferhydrierung von Azobenzol **85a** mit Xanthen **10** bei 250°C in Diphenylether durch, so erhielt man Anilin **87a** (75%), die Semidine **88** und **89** (15%) sowie Bisxanthen **12** (88%). Die Dimerbildung ist ein Hinweis auf intermediäre 9-Xanthylradikale **11** bei der Hydrazobenzolbildung (siehe [Gl. (48), (49)] in Schema 12). Diese konnten unter den letztge nannten Bedingungen ESR-spektroskopisch (hohe Auflösung) nachgewiesen werden.



Schema 12. Transferhydrierung von Azobenzol **85a** durch Xanthen **10** (**X** = O) oder Dihydroanthracen **2** (**X** = CH₂) als H-Donor.

Es ist noch ungeklärt, ob Anilin **87a** durch thermische Spaltung von Hydrazobenzol **86**^[89] oder durch Transferhydrogenolyse entsteht [Gl. (50)]. Gemäß der Aktivierungsparameter der Azobenzolreduktion, die aus kinetischen Messungen ermittelt wurden, ist die Retrodisproportionierung (48) mit **X** = O, CH₂ der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (Tabelle 6). Allerdings ist unbekannt, ob der Schritt unter diesen Reaktionsbe-

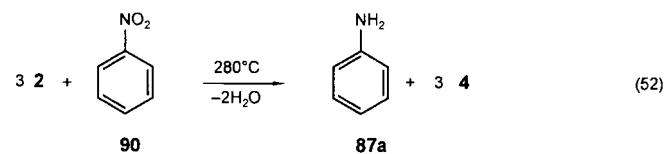
Tabelle 6. Kinetische und thermodynamische Daten für die Transferhydrierung der H-Aczeptoren **83** (Benzalanilin) und **85** (substituierte Azobenzole) mit C-X-Doppelbindungen durch H-Donoren (in Diphenylether, DPE, X = Heteroatom).

H-Acceptor	H-Donor	$\Delta G_{300\text{ C}}^*$ [kcal mol ⁻¹]	ΔH^* [kcal mol ⁻¹]	ΔS^* [cal K ⁻¹ mol ⁻¹]
83 [36c]	[a]	42.5 ± 0.4 [b]	29.7 ± 0.4	-22.3 ± 0.6
85a [69c]	2	38.9 ± 0.4 [b]	25.8 ± 0.4	-23.0 ± 0.7
85a [69c]	10	39.3 ± 0.3	23.8 ± 0.3	-27.1 ± 0.7
85b [69c]	2	39.9 ± 0.4	25.6 ± 0.4	-24.2 ± 0.7
85c [69c]	2	38.9 ± 0.7	26.4 ± 0.7	-21.9 ± 1.4
85d [96c]	2	39.9 ± 0.4	26.9 ± 0.4	-22.6 ± 0.7
85e [69c]	2	38.0 ± 0.2	26.5 ± 0.2	-20.0 ± 0.4
85f [69c]	2	37.3 ± 0.4	27.6 ± 0.4	-17.0 ± 1.0
85g [69c]	2	40.2 ± 0.5	28.0 ± 0.5	-21.2 ± 1.0

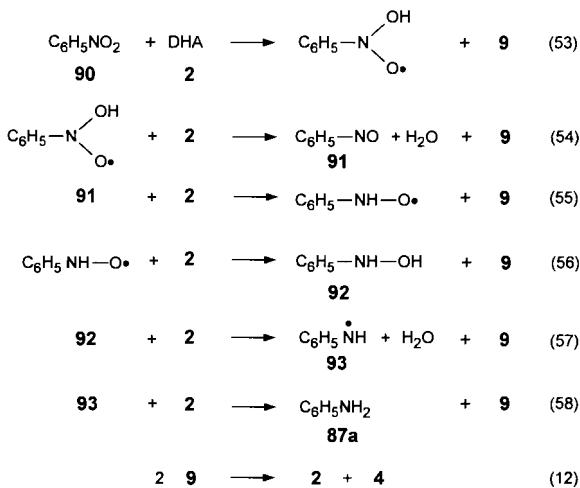
[a] 2,6-Dimethoxy-9,10-dihydroanthracen. [b] Solvenseffekt [45] $k_{\text{obs}}(\text{NMA})/k_{\text{obs}}(\text{DPE})$ 2.2 (**85a**, 200 °C); k_{obs} (Benzonitril)/ $k_{\text{obs}}(\text{DPE})$ = 2.9 (**83**, 300 °C).
 [c] $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1.4$ (**83**, 300 °C), 4.7 (**85a**, 220 °C).

dingungen nicht teilweise reversibel ist. Für die Retrodisproportionierung von DHA **2** (**X** = CH₂) mit Azobenzol **85a** [Gl. (48)] wurde die Reaktionsenthalpie bei 25 °C aus thermochemischen Daten abgeschätzt: Sie beträgt 33 kcal mol⁻¹^[90] und ist damit in Einklang mit der bei 190–250 °C ermittelten Aktivierungsenthalpie von 26 kcal mol⁻¹. Für die Retrodisproportionierung unter Beteiligung von Radikalen und gegen eine Hydridübertragung spricht der geringe Reaktivitätsunterschied zwischen DHA **2** und Xanthen **10** (Tabelle 6) sowie der kleine Solvenseffekt auf die Geschwindigkeit der Transferhydrierung von **85a** durch **2** ($k_{\text{NMA}}/k_{\text{DPE}} = 2.2$ bei 200 °C).^[69c] Dieser ist von gleicher Größenordnung wie bei der Reaktion von DHA **2** mit α -Methylstyrol **1**, so daß ein ähnlicher Mechanismus vorliegen sollte. Auch der Isotopeneffekt $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ von 4.7 bei 220 °C (Tabelle 6) stützt diese Annahme.

Die Transferhydrierung von Azobenzol **85a** durch **2** kann man auch als Dehydrierung unter Aromatisierung von **2** zu Anthracen **4** ansehen. Damit ist zu untersuchen, ob die stufenweise H-Atom-Übertragung generell bei Dehydrierungen^[91] als Mechanismus in Frage kommt – in Ergänzung oder als Alternative zur direkten Hydrid- oder Elektronenübertragung, der gängigen Hypothese.^[91p] Wir haben daher Transferhydrierungen mit Nitro-^[91c] und Nitrosoarenen^[91d] sowie mit Chinoxinen^[11, 12] bearbeitet. Nitrobenzol **90** wird durch Erhitzen auf 230–280 °C mit DHA **2** oder Xanthen **10** im Überschuß quantitativ zu Anilin **87a** reduziert [Gl. (52)].^[69]



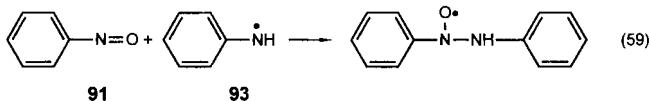
Durch Methoxy-, Methyl- oder Cyanogruppen in *para*-Position konnte die Geschwindigkeit der Reduktion durch **2** maximal um den Faktor sieben gesteigert werden. Polare Solventien haben keinen bedeutenden oder eindeutigen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit (Halbwertszeiten $t_{1/2}$: *N*-Methylacetamid:Diphenylether:*o*-Dichlorbenzol:Benzonitril 2:14:56:52). Der gegenüber der Reaktion von DHA **2** mit **1** etwas größere Substituenten- und Solvenseffekt ist vermutlich auf die höhere Elektronegativität des H-Atom-Acceptors **90** zurückzuführen. Der kinetische Isotopeneffekt mit [D₄]-DHA [D₄]-**2** beträgt 2.4 (280 °C) in Diphenylether. Die Reaktionen sind erster Ordnung in Nitrobenzol, aber nicht genau erster Ordnung im H-Donor. Dies ist vermutlich auf den vielstufigen Prozeß zurückzuführen (siehe [Gl. (53)–(58)] in Schema 13), in dem NO-Radikale als Intermediate auftreten, so daß die Reaktion komplexer wird. Die Versuche wurden daher unter Bedingungen pseudo-erster Ordnung durchgeführt.^[69] Als einleitender Schritt kommt eine Retrodisproportionierung oder eine H-Atom-Übertragung in Frage.



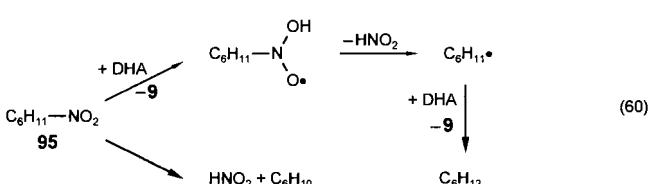
Schema 13. Mechanismus der Transferhydrierung von Nitrobenzol 90 mit DHA 2.

Xanthen **10** ist nicht so reaktiv wie 9,10-Dihydroanthracen **2**, was ebenfalls gegen eine direkte Hydridübertragung spricht.^[69] Das intensive ESR-Signal der 9-Xanthylradikale **11** während der Reaktion ist in Einklang mit der Retrodisproportionierung. Da 9,9-Bisxanthen **12** als Hauptprodukt entsteht, tritt die Radikalbildung nicht in einer Nebenreaktion auf.

Nitrosobenzol **91** wurde bereits bei 210 °C mit DHA **2** quantitativ zu Anilin **87a** und Anthracen **4** umgesetzt, wobei Azoxybenzol **94** und wahrscheinlich Phenylhydroxylamin **92** als Intermediate auftreten^[69b] (Schema 13). Durch im Überschuß vorhandenes Nitrosobenzol **91** wurden offenbar Phenylaminylradikale **93** wie bei Spin-trapping-Experimenten abgefangen [Gl. (59)].



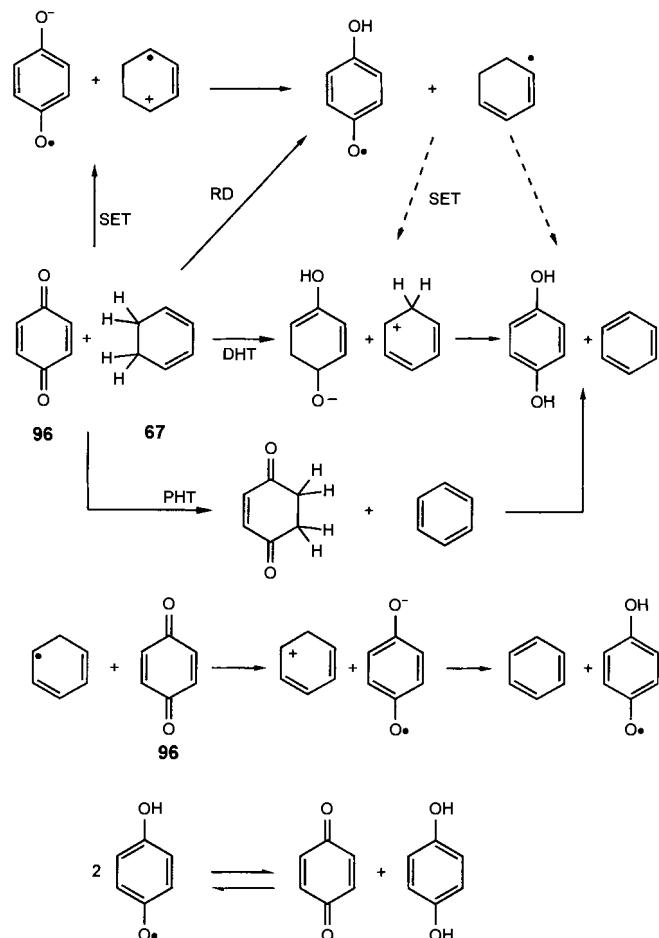
Auch das aliphatische Nitrocyclohexan **95** wird mit **2** bei 280 °C reduziert, allerdings zu einem Gemisch aus Cyclohexen und Cyclohexan [Gl. (60)].^[92a] Die *syn*-Eliminierung von



HNO_2 konkurriert offenbar mit der Reduktion. 1- und 2-Nitroadamantan werden ohne Eliminierung bei 300 °C zu Adamantan reduziert.^[92b] Dabei konkurriert allerdings die Homolyse der C-NO₂-Bindung mit der Retrodisproportionierung.^[92a]

Die Reduktion von Phenylhydroxylamin als Intermediat (Reaktion (57) in Schema 13) ist vermutlich ein anderer, neuartiger Schritt der bimolekularen Radikalbildung: die Transferhydrogenolyse (Abschnitt 3). Von Interesse ist die nichtkatalysierte Transferhydrierung von Nitroverbindungen insbesondere, da

über diese Reaktion der Mechanismus (Retrodisproportionierung gegen Hydridtransfer) der Dehydrierung und Aromatisierung cyclischer Alkene durch Nitroverbindungen geklärt werden kann, wie sie von Skraup-, Doebner-Miller- oder Bischler-Napieralski-Synthesen von Chinolinen^[69] bekannt sind. Auch Chinone sind als Dehydrierungsmittel zur Aromatisierung partiell hydrierter Arene oder Heteroarene geeignet.^[11, 12, 93] In Schema 14 sind die für die Reaktion diskutierten Mechanismen dargestellt (für eine Übersicht siehe Lit.^[11, 12, 94]).

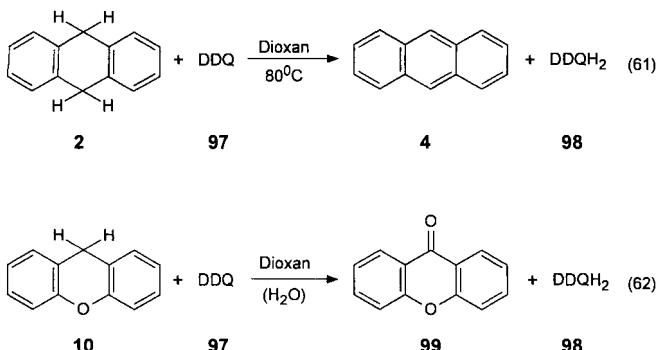


Schema 14. Alternative Wege der Chinon-Dehydrierungen; Ein-Elektronentransfer (SET), pericyclische H-Atom-Übertragung (PHT), direkte Hydridübertragung (DHT), Retrodisproportionierung (RD).

Ein Ein-Elektronentransfer (single electron transfer, SET) ist nicht in Einklang mit der Differenz der Redoxpotentiale von **96** und **67** und der experimentell gemessenen Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger der Dehydrierung.^[94] Pericyclische H-Atom-Übertragungsreaktionen (PHT) wurden durch Ergebnisse stereochemischer Isotopenmarkierungsexperimente und durch thermochemische Argumente widerlegt.^[12, 94] In der Literatur wird daher meist die von Linstead, Braude et al.^[11] postulierte direkte Hydridübertragung (DHT) auf der Basis der kinetischen H/D-Isotopeneffekte, des Ausschlusses einer Radikalkettenreaktion sowie des Nachweises von Carbeniumionen-Zwischenstufen favorisiert.^[12] Aber auch eine primäre H-Atom-Übertragung (RD) ohne Kettenreaktion wird durch diese Argumente ge-

stützt; an diese Reaktion könnte sich eine Elektronenübertragung oder Disproportionierung anschließen, und zwar insbesondere deshalb, weil eine erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit in polaren Lösungsmitteln in keiner Weise überzeugend nachgewiesen ist.^[12]

Sowohl DHA **2** als auch Xanthen **10** reagieren mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ) **97** nahezu quantitativ zu Anthracen **4** bzw. Xanthon **99**. Diese Reaktionen zweiter Ordnung verlaufen bei 80 °C in nicht absolutiertem Dioxan mit ähnlicher Geschwindigkeit (Reaktionen (61), (62) in Schema 15).^[94]



Schema 15. Dehydrierungen von **2** und Xanthen **10** durch 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ) **97**.

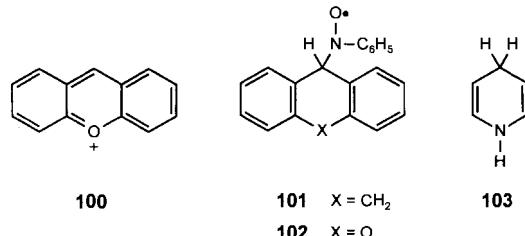
In Methanol entstanden aus **10** Xanthon **99** (82 %) und 9-Methoxyxanthen (18 %). Folglich bildet sich das 9-Xanthylumion **100** als Zwischenstufe, auf dessen Bildungsweg kann allerdings nicht geschlossen werden. Bei der Reaktion von 3,3',5,5'-Tetra-tert-butylidiphenochinon mit Xanthen **10** in Diphenylether bei 260 °C entstand Bisxanthen **12** (35 %), wodurch die Bildung von 9-Xanthylradikalen **11** belegt ist.^[94b] Um die beiden Alternativen in Schema 14 unterscheiden zu können, wurde die Solvensabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit kinetisch untersucht. Gemäß der Ergebnisse in Tabelle 7 liegt ein minimaler Solvenseffekt vor, wie er für den Ionisationsprozeß der Hydridübertragung in keiner Weise erwartet würde,^[40, 41] der aber mit einer primär erfolgenden Retrodisproportionierung (RD) in Einklang ist.

Tabelle 7. Dehydrierung von 9,10-Dihydroanthracen **2** (7.2×10^{-2} M) und Xanthen **10** (6.6×10^{-2} – 1.1×10^{-1} M) mit DDQ **97** (1.5 – 6.6×10^{-3} M) in verschiedenen Lösungsmitteln bei 25–65 °C.

Solvans	$E_{\text{f}}(30)$ [a] [kcal mol ⁻¹]	k_{rel} [M ⁻¹ s ⁻¹]	ΔG^{\ddagger} (25 °C) [kcal mol ⁻¹]	ΔS^{\ddagger} [cal K ⁻¹ mol ⁻¹]
9,10-Dihydroanthracen 2				
1 Dioxan	36.0	≡ 1.0 [b]	20.1	11.7
2 Acetonitril	45.6	3.6 [b]	19.4	8.3
3 Eisessig	51.7	3.9 [b]	19.3	9.8
4 Dioxan [c]	36.0	0.12 [b]		–32.0
Xanthen 10				
5 Dioxan	36.0	≡ 1.0 [d]	18.4	8.9
6 Acetonitril	45.6	3.4 [d]	17.8	4.9
7 Eisessig	51.7	3.8 [d]	17.7	9.6
8 Dioxan [e]	36.0	0.13 [b]		–27.2

[a] $E_{\text{f}}(30)$ -Parameter aus Lit. [40]. [b] Relative Geschwindigkeit k_{rel} bei 50 °C. [c] 9,9',10,10'-D₂-Dihydroanthracen **D**₂-[2]. [d] Bei 25 °C; $k_2(10)/K_2(2) = 16 \pm 1$ bei 25 °C. [e] 9,9-D₂-Xanthen, **D**₂-[10].

Auffallend sind die ähnlichen Geschwindigkeitskonstanten bei den Reaktionen von DHA **2** und Xanthen **10**, was durch Bildung primärer Radikale in 9-Position (**9** bzw. **11**), aber nicht durch das Entstehen von Carbeniumionen zu erklären ist. Die Stabilisierung der Oxoniumionen **100** sollte stark zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit beitragen.^[41]

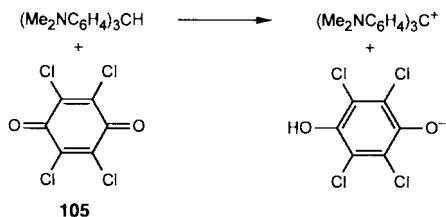


Auffallend sind auch die niedrigen Werte von ΔH^{\ddagger} und ΔS^{\ddagger} , die auf die isokinetische Beziehung für die Retrodisproportionierungen mit Alkenen hinweisen. Leider liegen für die Reaktionsenthalpien ΔH_{R} dieses Schrittes keine verlässlichen thermodynamischen Daten vor, gemäß erster berechneter Werte ist aber $\Delta H_{\text{R}} > \Delta H^{\ddagger}$.

Erstaunlich groß ist der kinetische Isotopeneffekt $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ von 8.0 ± 0.3 für die Reaktionen von DHA **2** oder Xanthen **10** mit DDQ **97** in Dioxan bei 50 °C. Tatsächlich erreicht er den theoretisch möglichen Höchstwert. Somit ist die Wasserstoffübertragung im Übergangszustand der ΔG -Reaktionskoordinate etwa auf halbem Weg vollzogen. Dies kann ähnlich wie bei den anderen Retrodisproportionierungen erklärt werden, aber auch ein Tunnelleffekt scheint möglich.^[94b, 97] Alle Versuche, Radikalzwischenstufen direkt ESR-spektroskopisch oder durch chemisch induzierte dynamische Kernpolarisation (CIDNP)^[95] nachzuweisen, mißlangen. Erfolgreich verliefen dagegen Spin-trapping-Experimente mit Nitrosobenzol **91**. Bei der Reaktion von DDQ **97** mit DHA **2**, aber auch mit Xanthen **10** konnten die literaturbekannten Adduktradikale **101** und **102** eindeutig ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden.^[94] Ohne DDQ-Zusatz wurde unter ansonsten gleichen Bedingungen kein derartiges Spektrum registriert.

Die beschriebenen Ergebnisse^[94] stützen den Mechanismus des H-Atom-Transfers bei der Chinondehydrierung, wobei noch nicht geklärt ist, welche der in Schema 14 dargestellten Folgeschritte, jeweils in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen, zum Zuge kommen. Eine faszinierende Frage ist, wie sich 1,4-Dihydropyridin **103**, Acridan **23** und *N*-Methylacridan **24** in der Reaktion mit Chinonen verhalten, denn dies ist für den Mechanismus der biochemischen Hydridübertragung mit NADH oder FADH₂ von Bedeutung.^[96] Eine primäre H-Atom-Übertragung ist unseres Wissens kaum ernsthaft in Erwägung gezogen worden.^[96, 97] Acridan **23** reagierte mit DDQ **97** in Acetonitril bei 40 °C sehr schnell quantitativ zu Acridin **104**.^[94, 98, 99a] Ein Spin-trapping-Experiment mit Nitrosobenzol **91** lieferte ein gut aufgelöstes ESR-Spektrum. Durch weitere Versuche muß die Signifikanz dieser Ergebnisse geklärt werden.

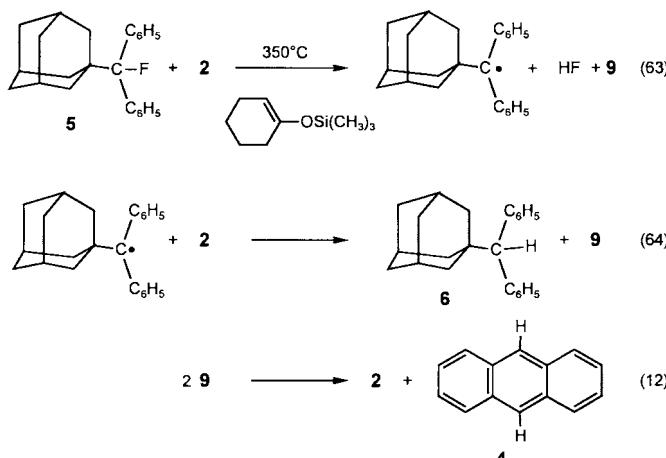
Der Mechanismus der verwandten Reaktion von Leukokristallviolett mit Chloranil **105** zum Kristallviolettkation kann nach kinetischen ($\Delta H^{\ddagger} = 8.1 \pm 0.5$ kcal mol⁻¹, $\Delta S^{\ddagger} = -19.4$ cal K⁻¹ mol⁻¹), Solvens-, Isotopen- und Druckeffekten



analog durch primären H-Atom-Transfer erklärt werden.^[99b] Die Chinon/Acridan-Reaktion sollte eine sehr niedrige Aktivierungsenthalpie und -entropie aufweisen, was für einen Enzymmechanismus sprechen würde, in dem die ΔS^\ddagger -Barriere im Substrat/Enzym-Komplex (Entropieprotektion) überwunden wird.

3. Transferhydrogenolyse

Ein neuer Typ der bimolekularen Radikalbildung, die Transferhydrogenolyse, wurde am Beispiel der Reaktion von 1-Adamantyl(diphenylmethyl)fluorid **5** mit **2** quantitativ untersucht^[4] (siehe [Gl. (63)] in Schema 16 sowie [Gl. (2)]).



Schema 16. Mechanismus der Transferhydrogenolyse von 1-Adamantyl(diphenylmethyl)fluorid **5** durch 9,10-Dihydroanthracen **2**[4].

Bei der Reaktion von **5** mit **2** im zehnfachen molaren Überschuss (Temperaturbereich 330–375 °C) wurde als Lösungsmittel und effizientes HF-Abfangreagens 1-(Trimethylsilyloxy)cyclohexen eingesetzt. Als Reaktionsprodukte wurden 1-Adamantylphenylmethan **6** (> 95 %), Anthracen **4**, Cyclohexanon und Trimethylsilylfluorid nachgewiesen.

Der erste Schritt (63) dieser Reactionssequenz ist ohne Beispiel in der Literatur^[4, 16, 17] und repräsentiert den neuen Typ der bimolekularen Radikalbildung, die Transferhydrogenolyse. Die folgenden Reaktionsschritte (64) und (12) sind bekannte H-Absangreaktionen bzw. Disproportionierungen. Die Reaktion läuft unter den gewählten Bedingungen stöchiometrisch ab und nicht nach einem Kettenmechanismus. Der in Schema 16 dargestellte Reactionsmechanismus wurde durch folgendes Experiment gestützt: Wurden Xanthen **10** oder 7*H*-Benz[*de*]anthracen **30** als H-Donoren eingesetzt, konnten die intermedial entstandenen 9-Xanthyl- bzw. 7*H*-Benz[*de*]anthrylradikale

durch ESR-Spektroskopie in hoher Intensität und Auflösung nachgewiesen wurden.^[4] Die 9-Hydroanthrylradikale **9** können – ähnlich wie bei den Versuchen zur Retrodisproportionierung mit **2** als H-Donor – nicht ESR-spektroskopisch festgestellt werden, da sie schnell disproportionieren [Gl. (12)]. Auch bei Vergleich der experimentell ermittelten Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger mit der Reaktionsenthalpie ΔH_r (siehe Abschnitt 2.2) wird der postulierte Radikalmechanismus gestützt (Tabelle 8).

Tabelle 8. Kinetische und thermochemische Daten der bimolekularen Radikalbildung aus 1-Adamantyl(diphenylmethyl)fluorid **5** mit 9,10-Dihydroanthracen **2**[4].

ΔH^\ddagger [kcal mol ⁻¹]	ΔS^\ddagger [cal K ⁻¹ mol ⁻¹]	$\Delta G_{300\text{ }^\circ\text{C}}^\ddagger$ [kcal mol ⁻¹]	ΔH_r [kcal mol ⁻¹]
37.2 ± 0.5	-18.8 ± 0.8	48.0 ± 0.5	48.1 ± 2.2

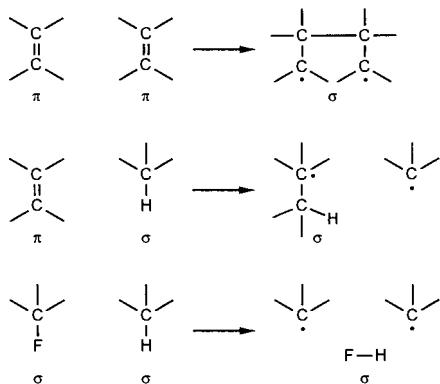
Demnach sollte auch der Übergangszustand dieser Reaktion nahe bei den Radikalalen liegen. Deuterierungsexperimente mit 9,9,10,10-Tetradeutero-9,10-dihydroanthracen [**D**₄]-**2** ergaben, daß der H-Atom-Transfer der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist ($k_H/k_D(373\text{ }^\circ\text{C}) = 2.4$). Die Rückreaktion mit der Geschwindigkeit v_{-2} ist als termolekularer Prozeß kinetisch benachteiligt, so daß sie ausgeschlossen werden kann.^[4]

Weitere Experimente zur Transferhydrogenolyse ergaben, daß abgesehen von Triphenyl-, Diphenylfluormethan und Benzylfluorid auch 1-Adamantyl(diphenylmethyl)chlorid mit 9,10-Dihydroanthracen **2** unter H-Atom-Übertragung reagiert. Die Triebkraft der Transferhydrogenolyse mit Fluoriden beruht zweifellos auf der hohen Bindungsenthalpie von HF (136 kcal mol⁻¹).^[4]

4. Klassifizierung und Ausblick

Die Retrodisproportionierung und die Transferhydrogenolyse sind neue Methoden zur Radikalbildung. In Untersuchungen zum Mechanismus wurden die Strukturen systematisch variiert und so quantitative Zusammenhänge erkannt. Damit wird die Retrodisproportionierung vielfältig variierbar. Beide Reaktionen können ebenso als bimolekulare Radikalbildungsreaktionen klassifiziert werden wie die intramolekulare Variante der Bergmann-Cyclisierung von Endiinen,^[100] die zum bekannten Tetramethylenkonzept^[14e] zählt (Schema 17).

Als Edukte der Retrodisproportionierung und der Transferhydrogenolyse sollten abgesehen von den bisher untersuchten H-Donoren mit C-H-Bindungen noch weitere, z. B. mit OH-, SH-, SiH- oder M-H-Gruppen (M = Metall),^[20] als H-Quelle einsetzbar sein. Möglicherweise verlaufen manche katalytische Hydrierungen in Gegenwart von Metallen oder Metallkomplexen über intermedial gebildete Metallhydride via Retrodisproportionierung.^[20, 52] Bei den H-Acceptoren sind ebenfalls breite Variationen möglich, und bekannte Verbindungen (z. B. konjugierte oder isolierte Olefine, Ketone, Chinone, Alkohole, Nitro- und Nitrosoverbindungen, Arene, Fluoride, Chloride) sind noch genauer und umfassender zu untersuchen sowie neue (wie Aldehyde, Ketene, Polycyanalkene, S=O-haltige Substanzen) zu testen. Darüber hinaus könnten die zum Teil nur qualitativ untersuchten oder postulierten Retrodisproportionierungen aus-



Schema 17. Klassifizierung von bimolekularen, molekülinduzierten Radikalbildungreaktionen. a) Tetramethylenkonzept (z. B. Reaktion von $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$ mit Styrol 47)[14e]. b) Retrodisproportionierung (z. B. Reaktion von α -Methylstyrol 1 mit 9,10-Dihydroanthracen 2). c) Transferhydrogenolyse (z. B. Reduktion eines Benzhydrylfluorids mit 9,10-Dihydroanthracen 2).

der Literatur durch Studien zum Mechanismus überprüft und gestützt oder ergänzt werden.^[101]

An den hier vorgestellten eigenen Arbeiten waren engagierte Mitarbeiter beteiligt, die experimentell und konzeptionell wesentlich zum Erfolg beigetragen haben und denen wir hier danken: Dr. Margot Nölke, Dr. Friedrich Keller, Dr. Frank Schaffer, Dipl.-Chem. Michael Cöllen, Dipl.-Chem. Christoph Höfler, Dipl.-Chem. Heike Friebolin, Dipl.-Chem. Jens Morgenthaler, Dipl.-Chem. Rolf Roers, Dipl.-Chem. Frank Wurche und Peter Kapferer. Insbesondere danken wir Dr. S. P. Verevkin (Thermochemie), Dr. Manfred Keller (Kristallstrukturanalyse), Dr. Dieter Hunkler (NMR-Spektroskopie) und Dr. Jürgen Wörth (Massenspektrometrie) und ihren Mitarbeitern für zahlreiche analytische Arbeiten, Dr. Hans-Dieter Beckhaus für seine ständige Gesprächsbereitschaft, kompetente Unterstützung (ESR-Spektroskopie, Rechenmethoden, Thermochemie) und für die kritische Durchsicht des Manuskriptes, Prof. Dr. A. G. Davies (London) und Prof. Dr. A. L. J. Beckwith (Canberra) für viele stimulierende Gespräche und Anregungen sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung.

Eingegangen am 19. Juni 1996 [A 169]

- [1] C. Rüchardt, H.-D. Beckhaus, *Top. Curr. Chem.* **1985**, *130*, 1–22.
- [2] a) M. Nölke, S. P. Verevkin, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Liebigs Ann. Chem.* **1995**, 41–51 und frühere Veröffentlichungen; b) K. Rakus, S. P. Verevkin, J. Schäfer, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1095–1103 und frühere Veröffentlichungen.
- [3] C. Rüchardt, M. Gerst, M. Nölke, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1516–1518; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1523–1525.
- [4] F. Schaffer, H.-D. Beckhaus, H.-J. Rieger, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 557–563.
- [5] R. D. Guthrie, B. Shi, V. Rajagopal, S. Ramakrishnan, B.-H. Davis, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7426–7432.
- [6] K. N. Houk, Y. Li, J. D. Evans, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 711–739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 682–708.
- [7] a) J. A. K. Howard, K. Mackenzie, R. E. Johnson, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5005–5008; b) L. A. Paquette, M. A. Kesselmayer, R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 284–291; L. A. Paquette, G. A. O'Doherty, R. D. Rogers, *ibid.* **1991**, *113*, 7761–7762; c) H. Geich, W. Grimme, K. Proske, *ibid.* **1992**, *114*, 1492–1493; d) W.-D. Fessner, Dissertation, Universität Freiburg, **1986**; e) J.-P. Hagenbuch, B. Stampfli, P. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3934–3937; f) D. F. Feller, M. W. Schmidt, K. Ruedenberg, *ibid.* **1982**, *104*, 960–967; g) A. Frontera, G. A. Suñer, P. M. Deyá, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6731–6735; h) K. N. Houk, Y. Li, M. A. McAlliston, G. O. Doherty, L. A. Paquette, W. Siebrand, Z. K. Smedarchina, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10895–10913; i) K. Mackenzie, J. A. K. Howard, R. Siedlecka, K. B. Astin, E. C. Gravett, C. Wilson, J. Cole, R. G. Gregory, A. S. Tomlins, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1996**, 1749–1760.

- [8] Die Aktivierungsenthalpie der Reaktion von 2-Buten und Butadien wurde als $[\sigma_2 + \sigma_s + 2\sigma_s + 4\sigma]$ -Typ zu 45 kcal mol⁻¹ berechnet[6] und sollte bei der Transferhydrierung von α -Methylstyrol 1 durch 9,10-Dihydroanthracen 2 eher höher liegen, weil die Aromatizität von 1 bei dieser pericyclischen Reaktion verloren gehen würde. Daher sollte diese Reaktion auszuschließen sein. Tatsächlich wurde die Aktivierungsenthalpie ΔH^* der Transferhydrierung von 1 durch 2 experimentell zu 31.8 kcal mol⁻¹ ermittelt und ist damit um ca. 15 kcal mol⁻¹ kleiner als beim pericyclischen Prozeß.
- [9] a) H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, *89*, 597–618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 556–577; b) B. B. Snider, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 426; E. C. Keung, H. Alper, *J. Chem. Educ.* **1972**, *49*, 97; c) R. Loncharich, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6947–6952; die Aktivierungsenthalpie ΔH^* und die Aktivierungsentropie ΔS^* für die En-Reaktion von Ethylen oder Formaldehyd mit Propen wurden zu $\Delta H^* = 21.4$ kcal mol⁻¹ und $\Delta S^* = -43.0$ e.u. bzw. $\Delta H^* = 26.4$ kcal mol⁻¹ und $\Delta S^* = -40.1$ e.u. berechnet, die Aktivierungsenthalpie ΔH^* der Reaktion von Ethylen mit *cis*-oder *trans*-2-Buten zu $\Delta H^* = 37.0$ bzw. 36.5 kcal mol⁻¹. Im allgemeinen liegen die Aktivierungsentropien bei intermolekularen En-Reaktionen zwischen –32 und –40, bei intramolekularen bei ca. –20 e.u. Die Aktivierungsenthalpie der En-Reaktion von 1 und 2 sollte allerdings höhere Werte aufweisen, weil die Aromatizität von 2 gestört wird.
- [10] Die Aktivierungsentropie ändert sich um 4 ± 2 cal K⁻¹ mol⁻¹, wenn statt des H-Donors 2 1,4,5,8-Tetramethyl-9,10-dihydroanthracen 40 verwendet wird (siehe Tabelle 4).
- [11] E. A. Braude, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc. (London)* **1954**, 3544–3547; E. A. Braude, L. M. Jackman, R. P. Linstead, *ibid.* **1954**, 3548–3568; E. A. Braude, A. G. Brook, R. P. Linstead, *ibid.* **1954**, 3569–3578.
- [12] a) B. M. Trost, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1847–1851; b) F. Stoos, J. Rocek, *ibid.* **1972**, *94*, 2719–2723; c) J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4. Aufl., Wiley, New York, **1992**, S. 1163; d) L. M. Jackmann, *Adv. Org. Chem.* **1960**, *2*, 329–366.
- [13] a) „New Approaches in Coal Chemistry“: S. E. Stein, *ACS Symp. Ser.* **1981**, *169*, 97–129; b) M. L. Poutsma, *Energy Fuels* **1990**, *4*, 113–131, zit. Lit. Auch der thermische Abbau von Phenol-Formaldehyd-Harzen durch Tetralin sollte ähnlich verlaufen, siehe D. Braun, R. Steffan, *Angew. Makromol. Chem.* **1980**, *92*, 169–189; c) L. J. J. Laarhoven, P. Mulder, *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 73–77.
- [14] a) L. T. Scott, W. R. Brunsvoold, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 641; b) W. D. Graham, J. G. Green, W. A. Pryor, *ibid.* **1979**, *44*, 907–914; c) Y. K. Chong, E. Rizzardo, D. H. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7761–7762; d) K. R. Kopecky, M.-P. Lau, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 525–526; e) H. K. Hall, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 448–464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 440–456.
- [15] a) J. Hartmanns, J. O. Metzger, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 500–507; b) J. O. Metzger, *J. Prakt. Chem.* **1990**, *332*, 767–781; c) J. Hartmanns, K. Klenke, J. O. Metzger, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 488–499; d) J. O. Metzger, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 914–915; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 889–890; e) *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. 1952– Vol. E19a, **1986**, S. 60; f) *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 79–80; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 80–81; g) J. O. Metzger, F. Bangert, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 673–675.
- [16] W. A. Pryor, *Free Radicals*, McGraw-Hill, New York, **1966**, S. 116; „Radical Formation by the Interaction of Closed Shell Molecules“: *ACS Symp. Ser.* **1978**, *69*, 33–62.
- [17] J. A. K. Harmony in *Methods in Free Radical Chemistry*, Vol. 5 (Hrsg.: E. S. Huyser, Marcel Dekker, New York, **1974**, S. 101–176.
- [18] a) J. J. Gajewski, A. M. Gortva, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 334–335; b) A. Schönberg, E. Singer, B. Eschenhof, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 1763–1768.
- [19] a) R. Billmers, R. L. Brown, S. E. Stein, *Int. J. Chem. Kin.* **1989**, *21*, 375–386; b) S. E. Stein, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 350–356; c) D. M. Camiona, S. T. Autrey, J. A. Franz, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5791–5792; d) R. Billmers, L. L. Griffith, S. E. Stein, *ibid.* **1986**, *90*, 517–523.
- [20] a) H. M. Feder, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 7186–7188; b) R. M. Bullock, E. G. Samsel, *ibid.* **1990**, *112*, 6886–6898; c) D. C. Eisenberg, J. R. Norton, *Isr. J. Chem.* **1991**, *55*–66; d) J. A. Franz, D. M. Camiona, R. R. Beishline, D. K. Dalling, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3563–3570.
- [21] a) S. W. Benson, *Int. J. Chem. Kin.* **1980**, *XII*, 755–760; b) *Thermochemical Kinetics*, 2. Aufl., Wiley, New York, **1976**; c) W. Tsang in *Energetics of Organic Free Radicals* (Hrsg.: J. A. M. Söes, A. Greenberg, J. F. Lieberman), 1. Aufl., Blackie Academic and Professional, London, **1996**.
- [22] a) K. B. Wiberg, G. Foster, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 423–429; K. B. Wiberg, R. J. Evans, *Tetrahedron* **1960**, *8*, 313–335; b) G. K. Cook, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1855–1868; *ibid.* **1995**, *117*, 7139–7156; c) K. B. Wiberg, R. Steward, *ibid.* **1955**, *77*, 1786–1795; K. B. Wiberg, A. S. Fox, *ibid.* **1963**, *85*, 3487–3491; K. A. Gardner, J. M. Mayer, *Science* **1995**, *269*, 1849–1851; d) J. T. Groves, *J. Chem. Educ.* **1985**, *62*, 928–931; V. W. Bowry, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5699–5707; D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2126–2150; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1973–1997; e) S.-I. Murahashi, *ibid.* **1995**, *107*, 2670–2693 bzw. **1995**, *34*, 2443–2466; R. D. Bach, I. Mintcheva, C. M. Estévez, H. B. Schlegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10121–10122.

- [23] Ergebnisse aus MM2-Rechnungen mit dem Bigstrain-Programm (QCPE 514), Radikalparameter nach Lit. [24]; H. D. Beckhaus, persönliche Mitteilung.
- [24] a) A. Peyman, E. Hickl, H.-D. Beckhaus, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 713–725; A. Peyman, H.-D. Beckhaus, *J. Comput. Chem.* **1990**, *14*, 201–210; b) D. G. Truhlar, B. C. Garrett, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *26*, 29–40.
- [25] a) I. G. Pitt, R. G. Gilbert, K. R. Ryan, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 239–247; b) N. J. Turro, A. L. Buchachenko, V. F. Tarasov, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 69–80; c) B. Krüger, Dissertation, Universität Freiburg, **1990**; d) W. R. Roth, H. Hopf, A. de Meijere, F. Hunold, S. Börner, M. Neumann, T. Wasser, J. Szurovski, C. Mlynek, *Liebigs Ann.* **1996**, 2141–2154.
- [26] Siehe z. B.: V. Sreedhara Rao, A. K. Chandra, *Chem. Phys.* **1995**, *192*, 247–254; T. Yu, A. M. Hebel, M. C. Lim, *J. Phys. Org. Chem.* **1995**, *8*, 47–53; Lit. [21 b], Kap. 1.9, S. 15.
- [27] M. Gerst, Dissertation, Universität Freiburg, **1994**.
- [28] H. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3925–3927; H. Fischer, H. Paul, *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 200–206.
- [29] Durch die Deuterierungsexperimente konnten gleichzeitig folgende Reaktionen ausgeschlossen werden: a) Disproportionierung von 2-Phenyl-2-propylradikalen **8** mit 9-Hydroanthrylradikalen **9** zu Cumol **3** und Anthracen **4**[3]; b) Disproportionierung zweier 2-Phenyl-2-propylradikale **8**[27]; c) Metathese von 2-Phenyl-2-propylradikalen **8** mit α -Methylstyrol **1** oder Anthracen **4**[27]; siehe auch Lit. [19 c] und D. M. Camaiori, S. T. Autrey, T. B. Salinas, J. A. Franz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2013–2022; I. W. C. E. Arends, P. Mulder, *Energy Fuels* **1996**, *10*, 235–242; J. P. Heuts, A. Pross, L. Radon, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 17087–17089.
- [30] a) M. E. Brewster, E. Pop, M.-J. Huang, N. Bodor, *Heterocycles* **1994**, *37*, 1373–1415; b) P. A. Nielsen, S. S. Glad, F. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10577–10583.
- [31] a) Der Isotopeneffekt ist temperaturabhängig; R. W. Hoffmann, *Aufklärung von Reaktionsmechanismen*, Thieme, Stuttgart, **1976**, S. 62, Tabelle 10; die Aktivierungsentropien der Transferhydrierung und der Transferdeuterierung sind annähernd gleich groß (siehe Tabelle 4); b) die Kinetik wurde mit der Ampullenmethode unter Bedingungen pseudo-erster Ordnung ermittelt (mindestens zehnfacher molarer Überschuss an **2** relativ zu **1**), wobei man die thermische Volumenexpansion des Reaktionsmediums berücksichtigte.
- [32] Standardbildungsenthalpien $\Delta H_f^0(g)$ von Radikalen R^\bullet wurden mit Gleichung (b) (Abschnitt 2.2) aus den C-H-Bindungsdissoziationsenthalpien $\Delta H_{\text{diss}}(R-H)$ berechnet, die sich aus der Radikalstabilisierungsenthalpie $RSE(R^\bullet)$ ergeben: $\Delta H_{\text{diss}}(R-H) = \Delta H_{\text{diss}}(\text{Alkyl}-H) - RSE(R)$. Als Referenzwerte von $\Delta H_{\text{diss}}(\text{Alkyl}-H)$ dienten $\Delta H_{\text{diss}}(H-\text{CH}(\text{CH}_3)_2) = 98.6$ [32 a] und $\Delta H_{\text{diss}}(H-\text{C}(\text{CH}_3)_3) = 95.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ [32 b, c]. Damit ist definitionsgemäß bei einfachen Alkyradikalen die Resonanzstabilisierungsenthalpie $RSE = 0$. Die Werte für $RSE(R^\bullet)$ wurden aus experimentell ermittelten $\Delta H_{\text{diss}}(R-C)[1,2]$ abgeleitet; so betrug die RSE beim Benzylradikal 10.7[32 d] und beim Cumylradikal 8.4 kcal mol^{-1} [32 e]. a) J. Berkowitz, G. B. Ellison, D. Gutman, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 2744–2765; b) W. Tsang, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2872–2880, siehe auch [21 c]; c) J. J. Russell, J. A. Seetula, R. S. Timonen, D. Gutman, D. F. Nava, *ibid.* **1985**, *108*, 3084–3091; d) H. Hippel, J. Troe, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 3803–3806; e) G. Kratt, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1748.
- [33] Der ESR-spektroskopische Nachweis der entsprechenden H-Donor-Radikale gelang mit folgenden H-Donor/H-Acceptor-Paaren: Phenalen/ α -Methylstyrol, 7H-Benz[de]anthracen/ α -Methylstyrol sowie 9,10-Dihydroanthracen/C₆₀[27].
- [34] a) C. Herberg, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2065–2072; b) siehe auch Lit. [2 b].
- [35] a) D. Griller, K. U. Ingold, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 317–323; b) R. Hollis, L. Hughes, V. W. Bowry, K. U. Ingold, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4284–4287; c) R. M. Bullock, E. G. Samsel, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6542–6544; d) R. A. Caldwell, L. Zhou, *ibid.* **1994**, *116*, 2271–2275.
- [36] a) M. Gerst, J. Morgensthaler, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 691–696; b) J. Morgensthaler, C. Rüchardt, *Liebigs Ann.* **1996**, 1529–1532; c) J. Morgensthaler, Dissertation, Universität Freiburg, in Vorbereitung.
- [37] M. Newcomb, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 1151–1176.
- [38] F. Keller, Dissertation, Universität Freiburg, **1997**.
- [39] a) H. Friebolin, C. Rüchardt, *Liebigs Ann.* **1995**, 1339–1341 und unveröffentlichte Ergebnisse; b) M. Gerst, C. Rüchardt, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 7733–7736; c) H. Friebolin, R. Roers, J. Ebenhoch, M. Gerst, C. Rüchardt, *Liebigs Ann.* **1997**, 385–389.
- [40] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2. Aufl., VCH, Weinheim **1988**, S. 365–371; siehe auch J. J. Gagowski, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 219–225.
- [41] H. Mayr, M. Patz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 990–1010; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 788–789.
- [42] siehe Lit. [12 c], S. 278.
- [43] R. A. Jackson, *Nato ASI Ser. Ser. C* **1986**, *189*, 325–328.
- [44] Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik* (Hrsg.: K. H. Hellwege, A. H. Hellwege), 6. Aufl., Springer, Berlin, **1959**, Bd. II, Teil 6, S. 618.
- [45] siehe Lit. [40, 44]: Diphenylether: $\epsilon(30^\circ\text{C}) = 3.7$, $E_T(25^\circ\text{C}) = 35.3 \text{ kcal mol}^{-1}$; *N*-Methylacetamid: $\epsilon(30^\circ\text{C}) = 175.7$, $\epsilon(250^\circ\text{C}) = 34.7$, $E_T(25^\circ\text{C}) = 54.1 \text{ kcal mol}^{-1}$; *tert*-Butylbenzol: $\epsilon(30^\circ\text{C}) = 2.3$, $E_T(25^\circ\text{C}) = 33.7 \text{ kcal mol}^{-1}$; Benzonitril: $\epsilon(25^\circ\text{C}) = 25.2$, $E_T(25^\circ\text{C}) = 42 \text{ kcal mol}^{-1}$; *o*-Dichlorbenzol: $\epsilon(25^\circ\text{C}) = 9.82$, $E_T(25^\circ\text{C}) = 38.1 \text{ kcal mol}^{-1}$.
- [46] Folgende Werte in kcal mol^{-1} wurden für die Bildungsenthalpie verwendet: $\Delta H_f^0(g)[\text{H}^\bullet] = 52.1$, $\Delta H_f^0(g)[\text{I}] = 28.5$ [47] und $\Delta H_f^0(g)[\text{Z}] = 38.2$ [32] kcal mol^{-1} .
- [47] siehe Tabelle 5, Fußnote[d].
- [48] a) M. Gerst, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1039–1045; b) siehe auch W. R. Roth, C. Unger, T. Wasser, *Liebigs Ann.* **1996**, 2155–2169.
- [49] Siehe Lit. [31 b]. Zum Teil wurden auch spezielle Auswertungsverfahren verwendet[3, 27]. Die Aktivierungsparameter wurden in einem Temperaturintervall von mindestens 40 K gemessen.
- [50] 1,4-Cyclohexadien und 1,3-Cyclohexadien konnten ebenfalls als H-Donoren mit α -Methylstyrol **1** eingesetzt werden. Hinderlich für quantitative Untersuchungen waren bei 1,4-Cyclohexadien die Thermolabilität und Isomerisierung zum 1,3-Isomer sowie bei 1,3-Cyclohexadien die Retrodisproportionierung zweier Moleküle unter Bildung mehrerer nicht näher identifizierter Nebenprodukte. S. W. Benson, R. Shaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5351–5354; G. R. DeMaré, G. Huybrechts, M. Toth, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1972**, 1256–1258; D. K. Agrafiotis, H. S. Rzepa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 902–904; G. Huybrechts, B. V. Mele, *Int. J. Chem. Kin.* **1985**, *17*, 709–711.
- [51] a) I. Murate, *Top. Nonbenzenoid Aromat. Chem.* **1973**, *1*, 159–190; b) D. H. Reid, *Quart. Rev.* **1965**, *19*, 274–302; c) W. Broser, H. Kurreck, S. Oestreich-Janzen, G. Schlömp, H.-J. Fey, B. Kirste, *Tetrahedron* **1979**, *35*, 1159–1166; d) J. E. Bennett, *Proc. Chem. Soc.* **1961**, 144–145; e) P. B. Sogo, M. Nakazaki, M. Calvin, *J. Chem. Phys.* **1957**, *26*, 1343–1345.
- [52] Streng genommen kann die Promotorfunktion als Katalyse bezeichnet werden. Diese Funktion kann vermutlich auch von anderen Verbindungen mit kleinen C-H-Bindungsenthalpien ΔH_{diss} erfüllt werden oder z. B. von Übergangsmetallwasserstoffverbindungen. Letztere spielen bei der übergangsmetallkatalysierten Transferhydrierung eine Rolle. a) T. E. Nalesnik, J. H. Freudenberger, M. Orchin, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *221*, 193–197; b) R. Sweany, S. C. Butler, J. Halpern, *ibid.* **1981**, *213*, 487–492; c) R. L. Sweany, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8335–8337; d) J. Halpern, *Pure Appl. Chem.* **1979**, *51*, 2171–2182; siehe auch Lit. [20, 35 c].
- [53] Durch GC-MS-Analyse wurde der Deuteriumeinbau in **1** quantitativ in Abhängigkeit vom Umsatz untersucht; hierdurch konnte der prozentuale Anteil der Rückreaktion (mit der Geschwindigkeitskonstanten k_{-32}) der entstandenen 2-Phenyl-2-propylradikale **8** mit einem Computerprogramm berechnet werden[27]. Aus diesen Messungen stammt der eingeführte Korrekturfaktor F , mit dem die experimentell gemessenen Geschwindigkeitskonstanten k'_{32} multipliziert wurden, um die tatsächliche, etwas größere Geschwindigkeitskonstante k_{32} zu erhalten[27]. Der Effekt der Disproportionierung (z. B. v_{-32}) tritt auch bei anderen H-Donören auf und ist meist gering, so daß sich die Geschwindigkeitskonstanten der Retrodisproportionierung und insbesondere die Aktivierungsparameter nur geringfügig ändern (siehe Tabelle 4).
- [54] M. J. Bausch, R. Gostowski, G. Jirkka, D. Selmarthen, G. Winter, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5805–5806.
- [55] a) S. E. Stein, R. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 787–793; b) siehe z. B. J. Pajak, K. R. Brower, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2210–2216 und Lit. [13]; c) T. Dockner, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 699–702; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 679–682.
- [56] F. Wurche, Diplomarbeit, Universität Freiburg, **1997**.
- [57] G. B. Gill, S. Hawkins, P. H. Gore, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 742–743.
- [58] A. Heessing, W. Müller, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 9–18, 19–23, 24–35.
- [59] D. T. Allen, G. R. Gavalas, *Int. J. Chem. Kin.* **1983**, *15*, 219–233.
- [60] T. Gerres, A. Heessing, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1439–1447.
- [61] H.-H. King, L. M. Stock, *Fuel* **1981**, *60*, 748–749.
- [62] J. Fleming, *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, 1. Aufl., **1979**, S. 217.
- [63] Für die Bildungsenthalpien $\Delta H_f^0(g)$ [32] wurden folgende Werte verwendet: [2]: 38.2[65], [8]: 36.3[3], [9]: 69.1, siehe Lit. [64 a, 34 a], [10]: 11.6[65], [11]: 40.2[64 a, 34 b], $\Delta H_f^0(g)[9\text{-Hydroacridylradikal} - \mathbf{23}] = 24.9$ [39], $\Delta H_f^0(g)[25 - 24] = 29.5$ [39], [28]: 41.8[34 b], [9-Fluorenylradikal]: 72.3[64 a, 34 b], $\Delta H_f^0(g)[34 - 29] = 12.5$ [64 b], $\Delta H_f^0(g)[7H\text{-Benz}[de]\text{anthracenyliadikal} - \mathbf{30}] = 14.5$ [64 b], [1-Hydronaphthylradikal]: 63.8[64 c], [31]: 32.9[27], [32]: 29.9[27], [33]: 35.3[64 d], [9-Hydrophenanthrylradikal]: 72.8 kcal mol^{-1} [64 a].
- [64] a) $\Delta H_{\text{diss}}(\text{C}-\text{H})[\mathbf{2}] = \Delta H_{\text{diss}}(\text{C}-\text{H})(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{H} - RSE[\mathbf{9}] = 98.6$ [32 b] – 15.6[34] = 83.0; $\Delta H_{\text{diss}}(\text{C}-\text{H})[\mathbf{10}] = 98.6$ [32 b] – 17.9[34 a] = 80.7; $\Delta H_{\text{diss}}(\text{C}-\text{H})[\mathbf{28}] = 98.6$ [32 b] – 16.0[34 b] = 82.6; $\Delta H_{\text{diss}}(\text{C}-\text{H})[\mathbf{33}] = 98.6$ [32 b] – 9.0[64 d] = 89.6; b) siehe Lit. [54]; $\Delta H_{\text{diss}}(\text{C}-\text{H})[\mathbf{29}] = 74.0$ (AM1/RHF-Cl-Rechnungen)[66]; $\Delta H_{\text{diss}}(\text{C}-\text{H})[\mathbf{30}] = \Delta H_{\text{diss}}(\text{C}-\text{H})(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{H} - RSE[\mathbf{9}] = 76.0 \text{ kcal mol}^{-1}$; c) für 1,4-Dihydronaphthalin **31** und 9,10-Dihydroanthracen **2** wurden die gleichen, aber zu niedrigen C-H-Bindungsenthalpien von $\Delta H_{\text{diss}}(\text{C}-\text{H}) = 71 \text{ kcal mol}^{-1}$ angegeben: D. G. Hendry, D. Schuetzle, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 7123–7127. d) definitionsgemäß wurde für $\Delta H_{\text{diss}}(\text{C}-\text{H})$ von 1,4-

- Dihydronaphthalin **31** der Wert von 9,10-Dihydroanthracen **2** mit $\Delta H_{\text{dis}}(\text{C}-\text{H}) = 83.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ übernommen.
- [65] J. B. Pedley, R. D. Naylor, S. P. Kirby, *Thermochemical Data of Organic Compounds*, 2. Aufl., Chapman and Hall, London, 1986, S. 460.
- [66] Mit dem Programm Mopac 6.0 (QCPE) mit AM1/RHF-CI wurde $\Delta H_{\text{dis}}(\text{C}-\text{H})$ für DHA **2** zu $80.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ errechnet; der experimentell ermittelte Wert betrug $83.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ [2b]. Alle Rechnergebnisse für substituierte Dihydroanthracene sowie Acridane (siehe Tabelle 4) wurden entsprechend kalibriert.
- [67] G. B. Gill, S. Hawkins, P. H. Gore, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 742–743.
- [68] C. Choi, L. M. Stock, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 2871–2875.
- [69] a) M. Cöllen, Diplomarbeit, Universität Freiburg, 1994; b) M. Cöllen, C. Rüchardt, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 564–567; c) M. Cöllen, Dissertation, Universität Freiburg, in Vorbereitung.
- [70] J. Ebenhoch, Dissertation, Universität Freiburg, 1996.
- [71] J. A. Franz, D. M. Camaiori, R. R. Beishline, D. K. Dallins, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3563–3570; siehe Lit. [20d].
- [72] D. G. Hendry, D. Schuetzle, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 7123–7127; siehe Lit. [64c].
- [73] Y. R. Loo, J. L. Holmes, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *228*, 329–333.
- [74] Das unsubstituierte 1-Methylenindan **52** isomerisiert unter den Reaktionsbedingungen der Transferhydrierung thermisch zu 1-Methylinden, so daß hier keine kinetischen Daten erhalten werden konnten. Das gleiche gilt für die monosubstituierten 2-Alkyl-1-methylenindane.
- [75] Ergebnisse aus Berechnungen mit dem Programm MM2-82 ergänzt mit Radikalparametern nach Lit. [24]; N. L. Allinger, H. L. Flanagan, *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 399.
- [76] E. D. Bergmann, *Chem. Rev.* **1968**, *68*, 41–84.
- [77] B. Giese, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 771–782, zit. Lit.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 753–764, zit. Lit.
- [78] C. Herberg, A. Peyman, M. Nölke, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Liebigs Ann. Chem.* **1995**, 881–884.
- [79] S. E. Stein, L. L. Griffith, R. Billmers, R. H. Chen, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 1582–1591.
- [80] L. T. Scott, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 52–58; siehe auch F. Keller, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Liebigs Ann.*, 1997, eingereicht.
- [81] a) C. Rüchardt, M. Gerst, J. Ebenhoch, H.-D. Beckhaus, E. E. B. Campbell, R. Tellmann, H. Schwarz, T. Weiske, S. Pitter, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 609–611; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 584–586; b) E. E. B. Campbell, R. Tellmann, C. Rüchardt, M. Gerst, J. Ebenhoch, H.-D. Beckhaus in *Physics & Chemistry of Fullerenes* (Hrsg.: K. Prassiders), Kluwer, Academic Publishers, 1994, 27–40; c) M. Gerst, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, E. E. B. Campbell, R. Tellmann, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 7729–7732; M. Bühl, W. Thiel, U. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4623–4627; S. H. Wang, S. A. Jansen, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 8556–8561; R. V. Bensasson, T. Hill, E. J. Land, S. Leach, D. McGarvey, T. G. Truscott, J. Ebenhoch, M. Gerst, C. Rüchardt, *Chem. Phys.* **1997**, *215*, 111–124.
- [82] R. M. Baum, *Chem. Eng. News* **1993**, *22*, Nov. 8–18.
- [83] a) O. Exner, *Coll. Czech. Commun.* **1964**, *29*, 1094; b) N. S. Isaacs, *Physical Organic Chemistry*, 1. Aufl., Longman, 1987, S. 102.
- [84] K. A. Conners, *Chemical Kinetics*, VCH, Weinheim, 1990, S. 368; R. C. Peterson, J. H. Markgraf, S. D. Ross, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3819–3823; R. C. Peterson, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 3133–3135; O. Exner, *Prog. Phys. Org. Chem.* **1973**, *10*, 411–483.
- [85] K. Héberger, S. Kemény, T. Vidóczy, *Int. J. Chem. Kin.* **1987**, *19*, 171–181; K. Héberger, A. Lopata, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 91–96; K. Héberger, *J. Phys. Org. Chem.* **1994**, *7*, 244–250.
- [86] a) K. N. Houk, N. G. Rondon, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4293–4294; C. Doubleday, R. N. Camp, H. F. King, J. W. Melver, D. Mullally, M. Page, *ibid.* **1984**, *106*, 447–448.
- [87] Bei der Reaktion von Fluoren mit **2** entstanden Fluoren und Fluorenol in ca. äquimolaren Mengen, wobei die Abnahme von Fluoren keine Reaktion erster Ordnung war wie bei den H-Aczeptoren mit C-C-Doppelbindungen (siehe Abschnitt 2.2.2).
- [88] W. Bradley, L. J. Watkinson, *J. Chem. Soc.* **1956**, 319–327; die Autoren beschreiben die Hydrierung von Azobenzol **85a** durch Anthron unter Bildung von Hydrazobenzol und Anilin.
- [89] G. Koga, N. Koga, J.-P. Anselme in *The Chemistry of Hydrazo-, Azo- and Azoxygroups* (Hrsg.: S. Patai), 1. Aufl., 1975, Bd. 1, Teil 2, S. 921–922.
- [90] Die thermochemischen Berechnungen basieren auf folgenden Standardbildungsenthalpien $\Delta H_f^\circ(\text{g})$ [in kcal mol^{-1}]: Azobenzol **85a**: 96.6[65], 1,2-Diphenylhydrazylradikal: 98.9, siehe S. Ingemann, R. H. Fokkens, N. M. M. Nibbering, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 607–612; DHA **2**: 38.2[65], [9]: 69.1, siehe Lit. [64a, 34a].
- [91] a) D. Barton, W. D. Ollis in *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 7 (Hrsg.: B. M. Trost, J. Fleming, S. V. Ley), Pergamon, Oxford, 1991, S. 135; b) siehe auch S. 81–98; c) L. Golser, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. 1952, Vol. 4/1b, 1975, S. 963–987; d) T. Burger, *ibid.* Bd. 4/1b, 1975, S. 953–963.
- [92] Im Unterschied zur früheren Aussage [69a, b]; siehe auch L. Blatt in *The Chemistry of Functional Groups* (Hrsg.: S. Patai), 1. Aufl., Wiley, New York, Suppl. F, Part 1, 1982, S. 434; b) P. Kapferer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [93] a) D. Walker, J. D. Hieber, *Chem. Rev.* **1967**, *67*, 153–195; b) P. P. Fu, R. G. Harvey, *ibid.* **1978**, *78*, 317–361; c) H.-D. Becker, A. B. Turner, *The Chemistry of Quinoid Compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), 1988, 1352–1384.
- [94] C. Höfler, C. Rüchardt, *Liebigs Ann.* **1996**, 183–188; b) C. Höfler, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [95] Wir danken PD M. Goez und Prof. Dr. A. G. Davies (London) für die Durchführung dieser Experimente.
- [96] a) M. E. Brewster, E. Pop, M.-J. Huang, N. Bodor, *Heterocycles* **1994**, *37*, 1373–1415; b) W. Adam, M. Heil, R. Hutterer, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4491–4495; c) J. Gebicki, A. Marcinek, J. Adamus, P. Paneth, J. Rogowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 691–697.
- [97] a) R. B. Silverman, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 335–342; S. Ottoboni, P. Caldera, A. Trevov, N. Castagnoli, Jr., *J. Biol. Chem.* **1989**, *264*, 13684–13688; b) J. Andres, V. Moliner, V. S. Safont, L. R. Domingo, M. T. Picher, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7777–7783; c) I.-S. H. Lee, E. H. Jeoung, M. M. Kreevoy, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2722–2728; d) Berechnungen des Übergangszustandes durch J. W. Verhoeven, W. van Gerresheim, F. M. Martens, S. M. Van der Kerk, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 975–992 ordnen dem Wasserstoff im Übergangszustand ca. 10% positive Ladung zu! Dies trifft aber auch bei entsprechenden Protonenübertragungen zwischen C-Atomen (C. F. Bernasconi, J. P. Wenzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10494–10504) und Hydridübertragungen von allylischem Wasserstoff auf Carbeniumionen zu (Mitteilung von G. Lang und H. Mayr, Universität München, 1997), siehe auch Lit. [97b]; e) N. Moyseyev, J. Ruckev, M. H. Glickmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3853–3867.
- [98] D. H. Reid, M. Fraser, B. B. Molloy, H. A. S. Payne, R. G. Sutherland, *Tetrahedron Lett.* **1961**, 530–535.
- [99] a) C. Höfler, H. Friebolin, unveröffentlichte Ergebnisse; siehe auch G. Saito, A. K. Colter, *Tetrahedron Lett.* **1977**, *38*, 3325–3328; b) N. Nishimura, T. Motoyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 1013–1018; K. M. Zaman, N. Nishimura, S. Yamamoto, Y. Sueishi, *J. Phys. Org. Chem.* **1994**, *7*, 309–315.
- [100] a) siehe auch Lit. [6]; b) K. C. Nicolaou, A. L. Smith, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 497–503; J. W. Grissom, T. L. Calkins, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5422–5427, zit. Lit.; c) P. Chen, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1584–1586; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1478–1480.
- [101] a) 9,10-Dihydronaphthalen (H-Donor)/Anthracen (H-Acceptor): R. Billmers, R. L. Brown, S. E. Stein, *J. Chem. Kinet.* **1989**, *21*, 375–386; b) 9,10-Dihydronaphthalin (H-Donor)/Cyclohexadien (H-Acceptor): W. von E. Doering, J. W. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4534–4535; c) 1,2-Dihydronaphthalin (H-Donor)/1,2-Dihydronaphthalin (H-Acceptor): siehe Lit. [13b, 58–61]; d) 1,2-Dihydronaphthalin (H-Donor)/Anthracen und Phenanthren (H-Acceptor): siehe Lit. [13a]; e) 1,4-Dihydronaphthalin (H-Donor)/Aren (H-Acceptor) siehe auch c); f) Tetralin (H-Donor) mit Inden, Cyclohexen, trans-Stilben als H-Acceptor: siehe Lit. [13a]; g) Tetralin (H-Donor) mit Kohle (H-Acceptor): siehe Lit. [55b]; K. R. Brower, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 1889–1893; h) Tetralin (H-Donor) mit Furan-, Indol- und Thiophenderivaten (H-Acceptor): siehe f); i) Tetralin (H-Donor) mit Ketonen, Aldehyden als H-Acceptor: siehe f) und B. M. Benjamin, V. F. Raaen, P. H. Maupin, L. L. Brown, C. J. Collins, *Fuel* **1978**, *57*, 269–272; j) Tetralin (H-Donor) mit Chinonen (9,10-Phenanthrendion, 9,10-Anthrachinon): siehe f) und Lit. [55b]; k) Tetralin (H-Donor) mit Nitrosoderivaten und Maleinsäureester als H-Acceptor: siehe j); l) Cyclohexan (H-Donor)/Olefine, Alkine oder Carbonylderivate als H-Acceptor: siehe f); m) 2-Propanol (H-Donor)/Carbonylderivate (H-Acceptor): D. Malwitz, J. O. Metzger, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 3558–3575; n) o- und p-Isotoluol (H-Donor und zugleich H-Acceptor): Lit. [18a]; W. J. Bailey, R. A. Baylouny, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 3476–3478; D. Hasselmann, K. Loosen, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 641–642; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 606–608; Y. W. Andemichael, K. K. Wang, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 796–798; p) Dimethylaminoethylacrylat (H-Donor und zugleich H-Acceptor): siehe Lit. [14c]; q) Peroxide oder Halogene mit Alkenen: siehe Lit. [17].