

Bimolekulare Radikalbildung durch H-Transfer, 2<sup>[1]</sup>

## H-Transferreaktionen mit Phenalenen

Matthias Gerst und Christoph Rüdhardt\*

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Freiburg,  
Albertstr. 21, W-7800 Freiburg i. Br.

Eingegangen am 20. November 1992

**Key Words:** Hydrogen transfer / Radical formation, molecule induced / C–H bond dissociation enthalpies, determination of / Catalysis / Coal pyrolysis / PhenaleneBimolecular Formation of Radicals by H-Transfer, 2<sup>[1]</sup>. – H-Transfer Reactions of Phenalene

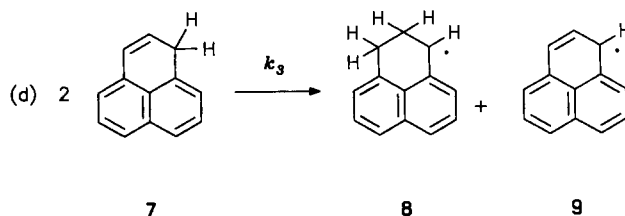
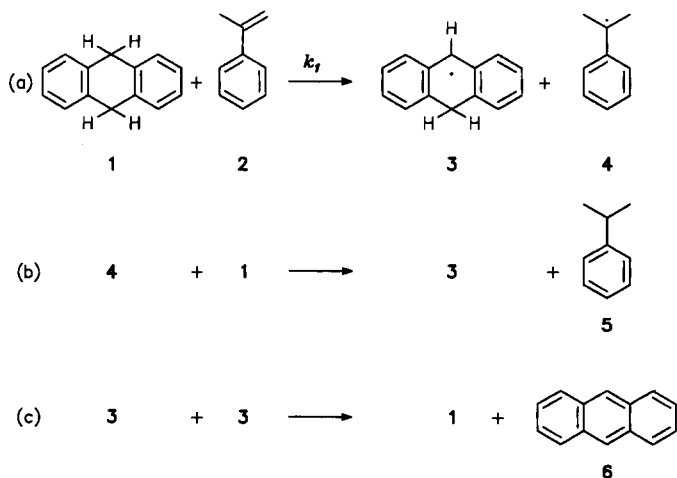
The uncatalysed H transfer from phenalane (**7**) to  $\alpha$ -methylstyrene (**2**) and the selfreaction (d) of phenalene (**7**) are quantitative transformations in the presence of an excess of 9,10-dihydroanthracene (**1**) (DHA) in diphenyl ether at 200–250°C. In this system phenalene (**7**) is consumed only in reaction (d) because the phenalenyl radicals (**9**) are captured by DHA (**1**) to give phenalene (**7**) and 9,10-dihydroanthryl radicals (**3**). The

latter disproportionate rapidly. Accordingly, phenalene (**7**) acts as a catalyst for the hydrogenation of  $\alpha$ -methylstyrene (**2**) by DHA (**1**). The activation parameters of the two reactions (e) and (d) were obtained from kinetic experiments between 200–250°C. They allow the determination of the C–H bond enthalpy  $\Delta H_{\text{diss}}$  of phenalene (**7**) (65.3 kcal mol<sup>-1</sup>) at the methylene position.

Wir haben kürzlich eine bisher kaum beachtete, nur in wenigen Beispielen in der Gasphase bekannte, nichtkatalysierte H-Transferreaktion von H-Donoren auf Alkene beobachtet. Die Reduktion von  $\alpha$ -Methylstyrol (**2**) durch Dihydroanthracen (**1**) (DHA) bzw. Xanthen (**14**) gelingt nahezu quantitativ und stöchiometrisch bei 270–310°C in Diphenylether<sup>[1]</sup>. Kinetische Messungen, ESR- und Isotopenmarkierungs-Experimente zeigten, daß es sich um einen in drei Schritten ablaufenden Radikalmechanismus handelt, dessen geschwindigkeitsbestimmender Schritt (a) eines der seltenen Beispiele einer molekülinduzierten Radikalbildungsreaktion<sup>[2]</sup> ist.

Demnach sollte diese Reaktion mit H-Donormolekülen, deren C–H-Bindungsenthalpie schwächer ist als die von DHA (**1**) (76.3<sup>[4]</sup> bzw. 78.0<sup>[5]</sup> kcal mol<sup>-1</sup>), bei konstanter Aktivierungsentropie schneller, d.h. bei niedrigerer Temperatur als 270°C ablaufen. Deshalb wählten wir Phenalen (**7**)<sup>[6]</sup>, dessen C–H-Bindungsenthalpie der Methylene-Gruppe zu 62 bzw. 64<sup>[7]</sup> kcal mol<sup>-1</sup> gemessen bzw. zu 58.1<sup>[4]</sup> kcal mol<sup>-1</sup> abgeschätzt wurde, als weiteres Beispiel zum Studium der neuen H-Transferreaktion aus.

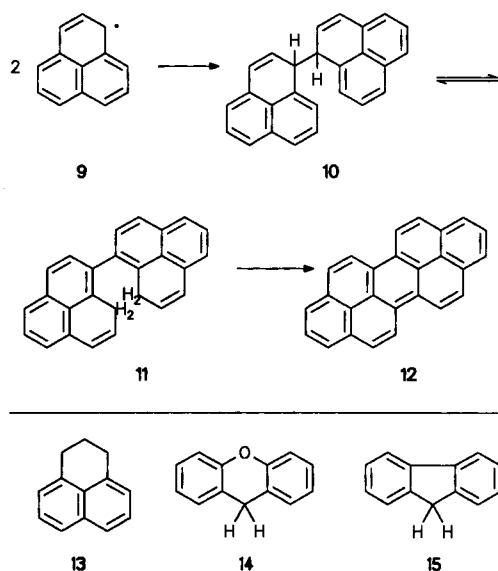
Dabei war allerdings zu erwarten, daß die Doppelbindung vom Styrol-Typ in **7** auch als H-Akzeptor wirken kann, so daß man mit der Bildung des bekannten Phenalenyl-Radikals (**9**)<sup>[6b]</sup> und des Dihydrophenalenyl-Radikals (**8**) rechnen mußte. Die Reaktion nach Gleichung (d) ist vermutlich u. a. für die außerordentlich schnelle Autoxidation von Phenalen (**7**) bei 25°C<sup>[6]</sup> als Startreaktion und für die Thermolabilität von **7** unter Inertgas ab ca. 180°C verantwortlich.



Da Gleichung (a) die Umkehrung einer radikalischen Disproportionierung<sup>[3]</sup> ist, die bekanntlich in einfachen Beispielen wie diesem ohne nennenswerte Aktivierungsbarriere abläuft, erwies sich  $\Delta H^\ddagger$  von Gleichung (a) nahezu gleich mit deren Reaktionsenthalpie  $\Delta H_R$ .

Da Phenalenyl-Radikale (**9**) bekanntlich zu komplexen Produkten, u. a. zu Dibenzo[*cd,m*]perylen (Peropyren) (**12**)<sup>[6b]</sup> abreagieren, war zu befürchten, daß konkurrierende H-Donoren (z. B. **10** oder **11**) unbekannter Konzentration und Reaktivität entstehen und es nicht gelingt, die H-Transferreaktion von **7** auf  $\alpha$ -Methylstyrol (**2**) ungestört quantitativ kinetisch zu studieren.

Um die befürchteten Störreaktionen zu vermeiden, setzten wir der Reaktion von **7** (0.41 M) mit **2** (0.08 M) bei 200–250 °C in Diphenylether DHA (**1**) im Überschuß (2.06 M) zu, in der Hoffnung, daß DHA (**1**) alle Radikale durch H-Übertragung abfängt und wegen der schnell ablaufenden Disproportionierung nach Gleichung (c) diese dem Reaktionssystem entzieht. DHA (**1**) kann aber als H-Donor prinzipiell auch mit  $\alpha$ -Methylstyrol (**2**) oder Phenalen (**7**) als H-Akzeptoren reagieren. Kinetische Untersuchungen der Transferhydrierung zwischen **1** und **2** belegten, daß die Reaktionsgeschwindigkeit unter den hier angewandten Bedingungen (<250 °C) vernachlässigbar klein ist<sup>[1]</sup>. Durch den Vergleich der Aktivierungsdaten  $\Delta G_{200-250^\circ\text{C}}^\ddagger$  der Transferhydrierung von **2** mit **7** bzw. **7** mit **7** (vgl. Tab. 1) läßt sich die Güte der H-Akzeptoreigenschaften von **2** und **7** für einen bestimmten H-Donor, nämlich **7**, ablesen. Die Ergebnisse aus Tab. 1 bescheinigen im Temperaturintervall von 200–250 °C  $\alpha$ -Methylstyrol (**2**) gleiche H-Akzeptoreigenschaften wie Phenalen (**7**). Extrapoliert man die Resultate auf einen anderen H-Donor, auf DHA (**1**), dann sollte auch die Transferhydrierung zwischen DHA (**1**) und Phenalen (**7**) auszuschließen sein. DHA (**1**) fungiert unter den angewandten Reaktionsbedingungen also ausschließlich als Radikalfänger.



Die Umsatz-Zeit-Kurven in Abb. 1 zeigen, daß  $\alpha$ -Methylstyrol (**2**) und Phenalen (**7**) fast quantitativ zu Cumol (**5**) bzw. Dihydrophenalen (**13**) hydriert werden.

Wir nehmen folgenden Reaktionsablauf an, bei dem die primäre Radikalbildung durch die beiden molekülinduzierten Schritte (d) und (e)<sup>[2]</sup> mit Phenalen (**7**) als H-Donor erfolgt.

Diese Schritte sollten irreversibel verlaufen und damit allein geschwindigkeitsbestimmend sein, wie es für den H-Transfer von DHA (**1**) auf  $\alpha$ -Methylstyrol (**2**) durch Isotopenmarkierung nachgewiesen wurde<sup>[1]</sup>. Der Abfang der Cumyl-Radikale (**4**) und der Dihydrophenalenyl-Radikale (**8**) sollte nämlich in Anwesenheit von Phenalen (**7**) zusätzlich

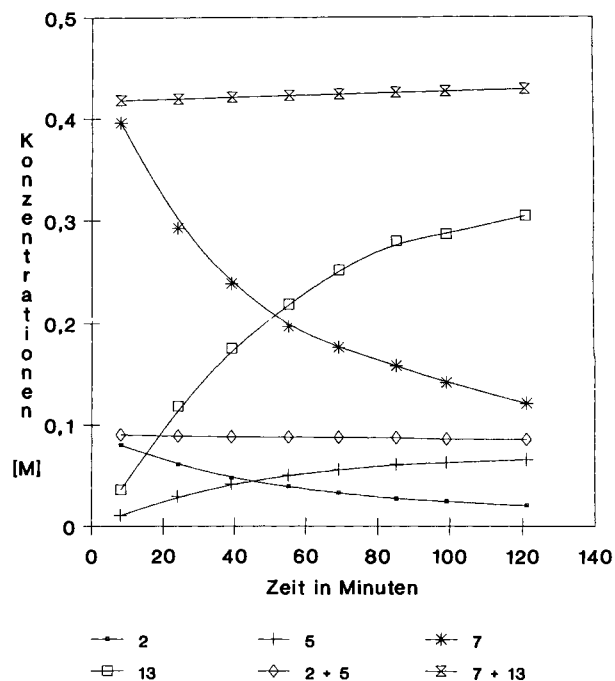
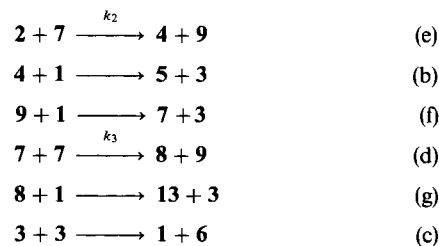


Abb. 1. Umsatz-Zeit-Kurve bei der Reaktion von Phenalen (**7**) mit  $\alpha$ -Methylstyrol (**2**) zu Cumol (**5**) und Dihydrophenalen (**13**) bei 225 °C (Reaktionsbedingungen siehe Tab. 1)



beschleunigt werden, so daß die Rückreaktionen  $v_{-2}$  bzw.  $v_{-3}$  und Konkurrenzreaktionen von **4** bzw. von **8** noch weniger Chance haben.

Man erwartet nach obiger Argumentation außerdem, daß die Geschwindigkeiten  $v_2$  und  $v_3$  größer sind als  $v_1$ , die durch den H-Donor DHA (**1**) bestimmt ist<sup>[1]</sup>. Durch den Überschuß an DHA (**1**) oder äquivalente Reaktionen werden offenbar auch die Phenalenyl-Radikale (**9**) schnell abgefangen, so daß zur Hydrierung von  $\alpha$ -Methylstyrol (**2**) insgesamt kein Phenalen (**7**) verbraucht wird, da es in Reaktion (f) zurückgebildet wird. Phenalen (**7**) übt demnach eine katalytische Funktion aus! Der Phenalen-Verbrauch (siehe Abb. 1) erfolgt also ausschließlich über die Selbstreaktion (d) mit anschließendem Radikalabfang in Reaktion (g).

Die als Zwischenstufe formulierten Phenalenyl-Radikale (**9**) ließen sich während der Reaktion von  $\alpha$ -Methylstyrol (**2**) mit Phenalen (**7**) und DHA (**1**) bei 200 °C ESR-spektroskopisch nachweisen<sup>[6]</sup>. Nach dem Abkühlen der Probe auf Raumtemperatur verblieb das typische ESR-Spektrum von **9** in guter Auflösung und Intensität erhalten, obwohl die Bildung von **9** über Reaktion (d) bzw. (e) bei diesen Temperaturen nicht auftreten sollte und DHA (**1**) weiterhin im Überschuß vorhanden war. Wir interpretieren dieses Er-

gebnis als Resultat der Bildung von Dimeren **10** aus den Phenalenyl-Radikalen (**9**). DHA (**1**) fängt offensichtlich während des Abkühlens der Probe (<200 °C) die Radikale **9** nicht mehr quantitativ ab, so daß Dimere **10** entstehen, die bereits bei Raumtemperatur homolytisch in **9** zerfallen können<sup>[4]</sup>. Sauerstoff kann als Ursache für das Auftreten von Phenalenyl-Radikalen (**9**)<sup>[6]</sup> ausgeschlossen werden, weil die Probe vor der ESR-spektroskopischen Untersuchung (im sorgfältig entgasten, zugeschmolzenen ESR-Röhrchen) 30 Minuten bei 220 °C (25% Umsatz bezogen auf **2**) thermolysiert wurde. Dadurch sollten verbleibende Spuren an Sauerstoff chemisch gebunden und störende Radikale durch DHA (**1**) quantitativ abgefangen worden sein.

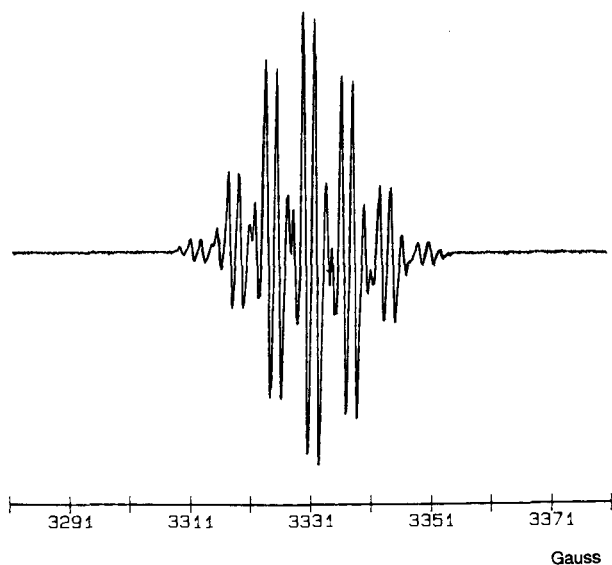


Abb. 2. ESR-Spektrum des Phenalenyl-Radikals (**9**)<sup>[6]</sup>

<sup>[6]</sup> Zusammensetzung der Reaktionslösung:  $\alpha$ -Methylstyrol (**2**) (0.08 M), Phenalen (**7**) (0.41 M), DHA (**1**) (2.06 M) in Diphenylether; die Probe wurde vor der ESR-spektroskopischen Untersuchung 30 min bei 220 °C (siehe oben) erhitzt und auf Raumtemperatur abgekühlt; Meßbedingungen: Feldmitte 3322 Gauss, Modulation 0.16 Gauss, Mikrowellenfrequenz 9.3286 GHz, 20 mW Leistung, Verstärkung 3200.

Mit der klaren Produktbilanz waren die Voraussetzungen für eine kinetische Studie gegeben, wobei die Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  und  $k_3$  bzw. die Aktivierungsparameter der Reaktionen (e) und (d) bestimmt werden sollten.

Die Kinetik wurde durch Erhitzen der standardisierten Reaktionslösungen in entgasten Ampullen über definierte Zeiten, Abkühlen und anschließende GC-Analyse der Produkte verfolgt<sup>[8]</sup>. Es konnten unter allen Bedingungen fast quantitative Umsatz-Zeit-Kurven wie in Abb. 1 erhalten werden.

Nach dem oben diskutierten Reaktionsschema sollte die Abnahme der Konzentration von Phenalen (**7**) und die Zunahme von Dihydrophenalen (**13**) nur durch die Selbstreaktion (d) von Phenalen (**7**) zustande kommen, und daher Geschwindigkeitsgesetz (h) folgen.

$$-\frac{d[7]}{dt} = \frac{d[13]}{dt} = k_3[7]^2 \quad (\text{h})$$

Durch graphische oder rechnerische Auswertung der integrierten Form (i)<sup>[9]</sup> ließen sich die Geschwindigkeitskonstanten  $k_3$  für den Temperaturbereich 200–250 °C bestimmen, die in Tab. 1 zusammen mit den daraus ermittelten Aktivierungsparametern aufgeführt sind.

$$\frac{1}{[7]_t} - \frac{1}{[7]_0} = k_3 t \quad (\text{i})$$

Tab. 1. Kinetik der Transferhydrierung von  $\alpha$ -Methylstyrol (**2**) und Phenalen (**7**) durch Phenalen (**7**) in Diphenylether bei 200–250 °C<sup>[6]</sup>

| T [°C]  | $10^4 k_2 \pm \sigma^{[b]}$ | $10^4 k_2' \pm \sigma^{[b]}$ | $10^4 k_3 \pm \sigma^{[b]}$ |
|---|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| 200.0   | 3.12 5.5                    | 3.06 5.8                     | 3.51 4.3                    |
| 214.0   | 5.85 5.3                    | 5.84 4.5                     | 6.39 4.2                    |
| 220.0   | 8.73 4.4                    | 9.05 5.4                     | 8.16 2.9                    |
| 227.0   | 12.09 2.2                   | 12.74 2.6                    | 9.99 1.2                    |
| 237.0   | 18.56 5.4                   | 18.56 6.0                    | 16.20 4.9                   |
| 250.0   | 26.90 4.0                   | 28.61 5.1                    | 24.05 2.7                   |
| 213.0 <sup>[f]</sup>                            | 8.78 3.8                    | 8.75 4.1                     | 6.71 3.7                    |
| $\Delta H^{[c,e]}$                              | $21.24 \pm 1.32$            | $21.83 \pm 1.55$             | $17.49 \pm 0.58$            |
| $\Delta S^{[d,e]}$                              | $-30.43 \pm 2.66$           | $-29.45 \pm 3.12$            | $-38.16 \pm 1.18$           |
| $\Delta G^\ddagger_{200^\circ\text{C}}^{[c,e]}$ | $35.64 \pm 1.35$            | $35.76 \pm 1.57$             | $35.55 \pm 0.59$            |
| $\Delta G^\ddagger_{250^\circ\text{C}}^{[c,e]}$ | $37.16 \pm 1.35$            | $37.23 \pm 1.57$             | $37.46 \pm 0.59$            |

<sup>[a]</sup>  $\alpha$ -Methylstyrol (**2**) (0.08 M), Dodecan (0.13 M), Phenalen (**7**) (0.41 M), DHA (**1**) (2.06 M) in Diphenylether. — <sup>[b]</sup>  $k_2$  und  $k_3$  in  $[\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}]$ ,  $\sigma$  in %,  $k$ : Abnahme von **2** bzw. **7** verfolgt,  $k'$ : Zunahme von **5** verfolgt. — <sup>[c]</sup> In  $[\text{kcal mol}^{-1}]$ . — <sup>[d]</sup> In  $[\text{e.u.}]$ . — <sup>[e]</sup> Die Aktivierungsdaten wurden aus dem Eyring-Plot unter Berücksichtigung der entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in Diphenylether berechnet. — <sup>[f]</sup> Lösungsmittel *o*-Dichlorbenzol.

Die Geschwindigkeit der Transferhydrierung von  $\alpha$ -Methylstyrol (**2**) wird durch Reaktion (e) bestimmt. Sie folgt formal der 1. Ordnung in  $\alpha$ -Methylstyrol (**2**) und der 0. Ordnung in Phenalen (**7**), weil dieses ja durch Reaktion (f) zurückgebildet wird. Um den Phenalen-Verbrauch durch die parallel stattfindende Selbstreaktion (d) zu berücksichtigen, wurde folgende kinetische Analyse vorgenommen:

$$-\frac{d[2]}{dt} = \frac{d[5]}{dt} = k_2[7]_t[2]_t \quad (\text{k})$$

mit  $-d[2] = d[5] = d[X]$  und  $[2]_t = [2]_0 - [X]_t$  ergibt sich

$$\frac{d[X]}{dt} = k_2[7]_t([2]_0 - [X]_t) \quad (\text{l})$$

und nach Integration<sup>[9]</sup>

$$\ln \frac{[2]_0}{[2]_t} = k_2 \int_0^t [7]_t dt \quad (\text{m})$$

Die Zeitabhängigkeit der Phenalen-Konzentration  $[7]_t$  kann man Gleichung (i) entnehmen

$$[7]_t = \frac{1}{k_3 t + (1/[7]_0)} \quad (\text{n})$$

und in Gleichung (m) einsetzen

$$\ln \frac{[2]_0}{[2]_t} = k_2 \int_0^t \frac{dt}{k_3 t + (1/[7]_0)} \quad (o)$$

Gleichung (o) läßt sich umformen zu<sup>[9]</sup>

$$\ln \frac{[2]_0}{[2]_t} = \frac{k_2}{k_3} \ln(1 + [7]_0 k_3 t) \quad (p)$$

Graphisch oder rechnerisch können  $k_2/k_3$  bzw., da  $k_3$  unabhängig bestimmt wurde,  $k_2$  ermittelt werden. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 1 zusammen mit den aus der Temperaturabhängigkeit ermittelten Aktivierungsparametern.

Der vorgeschlagene, der kinetischen Analyse zugrundegelegte Mechanismus fand durch Isotopenversuche unter Verwendung von 9,9',10,10'-Tetradeuteriodihydroanthracen<sup>[10]</sup> eine überzeugende Bestätigung { $\alpha$ -Methylstyrol (2) (0.08 M), Phenalen (7) (0.40 M), [D<sub>4</sub>]DHA<sup>[10]</sup> (2.00 M) in Diphenylether bei 248 °C}. Im gebildeten Cumol (5) war nur ein Deuterium-Atom inkorporiert worden, im Gegensatz zur Bildung von [D<sub>2</sub>]Cumol ohne Phenalen-Zusatz<sup>[11]</sup>. Die Monodeuterierung stimmt mit den Schritten (e) und (b) überein und schließt eine direkte D-Übertragung von [D<sub>4</sub>]DHA auf  $\alpha$ -Methylstyrol (2) aus, weil dann [D<sub>2</sub>]-5 entstehen müßte<sup>[11]</sup>. Erstaunlich ist, daß auch gegen Ende der Umsetzung [90% bezogen auf  $\alpha$ -Methylstyrol (2)], wenn 7 stark deuteriert vorliegt, kein [D<sub>2</sub>]-5 entsteht. Dies liegt vermutlich an dem noch nicht genügenden Umsatz und damit Deuterierungsgrad von 7 und an der Wirkung des kinetischen Isotopeneffekts<sup>[11]</sup>. In  $\alpha$ -Methylstyrol (2) wird während der ganzen Reaktionszeit keine detektierbare Menge Deuterium eingebaut, womit die Irreversibilität der Reaktion bestätigt wird.

Aus Phenalen (7) entsteht im Zuge dieser Reaktion ein Gemisch von [D<sub>0</sub>-D<sub>6</sub>]-7 bzw. [D<sub>0</sub>-D<sub>6</sub>]Dihydrophenalen (13)<sup>[11]</sup>, wodurch der oben postulierte Abfang der hochstabilisierten Phenalenyl-Radikale durch [D<sub>4</sub>]DHA belegt ist. Der Deuterierungsgrad von Phenalen (7) [und entsprechend von Dihydrophenalen (13)] nimmt mit der Reaktionsdauer zu, weil mit jedem Cyclus der Schritte (e) bzw. (d) und (f) ein Deuterium-Atom eingebaut wird. Wegen der Symmetrie der sechs Methin-Einheiten neben den Brückenköpfen im Phenalenyl-Radikal (9) können auf diesem Weg maximal [D<sub>7</sub>]-7 bzw. [D<sub>9</sub>]-13 entstehen. Experimentell nachgewiesen wurden [D<sub>0</sub>-D<sub>3</sub>]-7 und [D<sub>0</sub>-D<sub>3</sub>]-13 nach 12 min [ca. 30% Umsatz an  $\alpha$ -Methylstyrol (2)] bzw. [D<sub>0</sub>-D<sub>6</sub>]-7 und [D<sub>0</sub>-D<sub>6</sub>]-13 nach 120 min [ca. 90% Umsatz an  $\alpha$ -Methylstyrol (2)] bei 248 °C<sup>[11]</sup>.

Der geringe Einfluß der Solvenspolarität auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_2$  (Faktor 1.5) und  $k_3$  (Faktor 1.05) bei 213 °C beim Wechsel von Diphenylether ( $E_T$ -Wert = 35.3<sup>[12]</sup>) auf *o*-Dichlorbenzol ( $E_T$ -Wert = 38.1<sup>[12]</sup>) schließt das Auftreten von Ionen und Zwitterionen aus und untermauert den radikalischen Reaktionsverlauf<sup>[1,13]</sup>.

### Diskussion der Ergebnisse

Die kinetischen Daten lassen sich am besten im Vergleich zu den bekannten H-Transferdaten von DHA (1), Xanthen

(14) und Fluoren (15)<sup>[14]</sup> auf  $\alpha$ -Methylstyrol (2) und im Zusammenhang mit den Bindungsenthalpien ( $\Delta H_{\text{diss}}$ ) der beteiligten H-Donoren diskutieren. Eine Zusammenfassung findet sich in Tab. 2.

Tab. 2. Aktivierungsenthalpien  $\Delta H^\ddagger$  und Bindungsdissoziationsenthalpien  $\Delta H_{\text{diss}}$

| H-Donor         | $\Delta H_{\text{diss}}$ [a,c] | H-Akzep. | $\Delta G^\ddagger_{300^\circ\text{C}}$ [a] | $\Delta H^\ddagger$ [a] | $\Delta S^\ddagger$ [b] |
|-----------------|--------------------------------|----------|---|-------------------------|-------------------------|
| <b>15</b> [4,5] | 80.1, <i>80.0</i>              | <b>2</b> | 46.6±2.2                                    | 37.2±2.2                | -16.6±3.7               |
| <b>1</b> [4,5]  | 76.3, <i>78.0</i>              | <b>2</b> | 44.7±1.4                                    | 33.5±1.4                | -19.3±2.5               |
| <b>14</b> [4,5] | 74.2, <i>75.5</i>              | <b>2</b> | 44.2±2.4                                    | 31.4±2.4                | -22.3±4.3               |
| <b>7</b> [4,7]  | 58.1, <i>64.0</i>              | <b>2</b> | 38.7±1.4                                    | 21.5±1.4                | -29.9±2.9               |
| <b>7</b> [4,7]  | 58.1, <i>64.0</i>              | <b>7</b> | 39.4±0.6                                    | 17.5±0.6                | -38.2±1.2               |

[a] In [kcal mol<sup>-1</sup>]. — [b] In [e.u.]. — [c] Kursive Werte wurden zur Auswertung verwendet.

Es fällt sogleich auf, daß man zur Interpretation der Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen nicht die  $k$ -Werte oder die freien Aktivierungsenthalpien diskutieren darf, sondern die Aktivierungsenthalpien  $\Delta H^\ddagger$  heranziehen muß, weil parallel mit  $\Delta H^\ddagger$  auch  $\Delta S^\ddagger$  sehr stark abgesenkt wird.

Offensichtlich variiert mit  $\Delta H^\ddagger$  auch die Ordnung des Übergangszustandes. Dieser entspricht dem Übergangszustand der Rückreaktion der Disproportionierung, der zwar enthalpisch den freien Radikalen ähnelt, aber als bimolekularer Stoßkomplex gegenüber den Radikalen eine deutlich abgesenkte Entropie besitzt<sup>[13]</sup>. Insofern wundert es nicht, daß stark negative Aktivierungsentropien festgestellt werden, wie man sie sonst bei pericyclischen Reaktionen erwartet.

Der Vergleich der Bindungsenthalpien und der Aktivierungsenthalpien bestätigt dieses Bild. In der Reihe Fluoren (15) — DHA (1) — Xanthen (14) — Phenalen (7) nimmt  $\Delta H_{\text{diss}}$  um 2, 2.5 bzw. 11.5 kcal mol<sup>-1</sup> ab, wenn man jeweils den kursiv gedruckten Wert aus Tab. 2 auswählt.  $\Delta H^\ddagger$  fällt parallel um 3.7, 2.1 bzw. 9.9 kcal mol<sup>-1</sup> ab. Unter Berücksichtigung der Fehlerbreite (bei den Literaturwerten  $\pm 2$  kcal mol<sup>-1</sup>) spricht dies dafür, daß die Aktivierungsenthalpien dieser Reaktionen durch die Abstufung der Bindungsenthalpien  $\Delta H_{\text{diss}}$  der H-Donoren bestimmt und voraussagbar sind. Die hier untersuchte Reaktion ist daher eine neue Methode zur Bestimmung von C—H-Bindungsenthalpien.

Absolutwerte erhält man, wenn ein Standardwert eingeführt ist. Dabei gilt folgende Beziehung zwischen der gesuchten Größe  $\Delta H_{\text{diss}}$  und den bekannten Werten  $\Delta H_{\text{diss(Ref.)}}$  bzw.  $\Delta H^\ddagger_{\text{(Ref.)}}$  der Referenz und der experimentell bestimmbareren Aktivierungsenthalpie  $\Delta H^\ddagger$ .

$$\Delta H_{\text{diss}} = \Delta H_{\text{diss(Ref.)}} - (\Delta H^\ddagger_{\text{(Ref.)}} - \Delta H^\ddagger) \quad (q)$$

In Tab. 3 sind die nach Gleichung (q) berechneten  $\Delta H_{\text{diss}}$ -Werte für Phenalen (7) mit Fluoren (15), DHA (1) und Xanthen (14) als Referenzwerte zusammengefaßt.

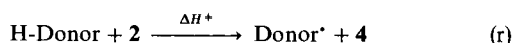
Die C—H-Bindungsenthalpien  $\Delta H_{\text{diss}}$  lassen sich auch nach thermodynamischen Überlegungen ableiten. Unter der Annahme, daß die Rückreaktion des H-Transfers, also die

Tab. 3. Berechnete  $\Delta H_{\text{diss}}$ -Werte von Phenalen (7) mit verschiedenen Referenzwerten

| Referenz [a] | $\Delta H_{\text{diss}}$ -Werte für 7 [b] |
|--------------|---|
| 15           | 64.3                                      |
| 1            | 66.0                                      |
| 14           | 65.6                                      |

[a]  $\Delta H_{\text{diss(Ref.)}}$  und  $\Delta H_{\text{(Ref.)}}^{\ddagger}$ -Werte vgl. Tab. 2. — [b] In  $[\text{kcal mol}^{-1}]$ , Berechnung nach Gleichung (q).

Disproportionierung ohne Aktivierungsenthalpie verläuft, entspricht die Reaktionsenthalpie  $\Delta H_{\text{R}}$  der Aktivierungsenthalpie  $\Delta H^{\ddagger}$ . Für die Berechnung der Bindungsenthalpie  $\Delta H_{\text{diss}}$  gilt dann folgender Zusammenhang<sup>[15]</sup>.



Die Kombination der Gleichungen (r) und (s) führt zu Gleichung (t).

$$\Delta H_{\text{diss}} = \Delta H_{\text{fg}}^{\circ}(\text{H}^{\cdot}) + \Delta H^{\ddagger} - \Delta H_{\text{fg}}^{\circ}(4) + \Delta H_{\text{fg}}^{\circ}(2) \quad (\text{t})$$

In Tab. 4 sind die nach Gleichung (t) berechneten  $\Delta H_{\text{diss}}$ -Werte von Fluoren (15), DHA (1), Xanthen (14) und Phenalen (7) aufgeführt.

Tab. 4. Berechnete  $\Delta H_{\text{diss}}$ -Werte von 15, 1, 13 und 7 nach Gleichung (t)<sup>[17]</sup>

| H-Donor | berechnete $\Delta H_{\text{diss}}$ <sup>[a]</sup> | Literaturwert <sup>[a,b]</sup> | Differenz $\Delta$ <sup>[a,c]</sup> |
|---------|--|--------------------------------|-------------------------------------|
| 15      | 82.8   | 80.0                           | 2.8                                 |
| 1       | 79.1   | 78.0                           | 1.1                                 |
| 14      | 77.0   | 75.5                           | 1.5                                 |
| 7       | 67.1   | 64.0                           | 3.1                                 |

[a] In  $[\text{kcal mol}^{-1}]$ . — [b] Lit.<sup>[4,5,7]</sup>. — [c] Differenz  $\Delta = (\text{berechnete } \Delta H_{\text{diss}}) - (\text{Literaturwert})$ .

Die berechneten Werte von  $\Delta H_{\text{diss}}$  der verschiedenen H-Donoren 15, 1, 14, und 7 sind systematisch um 1–3 kcal mol<sup>-1</sup> größer als die entsprechenden Literaturwerte. Die Abweichungen könnten durch die Kombination der  $\Delta H_{\text{fg}}^{\circ}$ -Werte von 2 und 4 (Gasphase) mit den in Lösung gemessenen und nicht auf Standardbedingungen korrigierten  $\Delta H^{\ddagger}$ -Werte begründet sein. Zusätzlich bleibt zu berücksichtigen, daß im Falle einer kleinen Aktivierungsenthalpie  $\Delta H^{\ddagger}$  der Rückreaktion der Disproportionierung zu große  $\Delta H_{\text{diss}}$ -Werte berechnet werden.

Ein wichtiges in dieser Arbeit quantitativ erfaßtes Phänomen ist das der Katalyse des H-Transfers von DHA (1) auf  $\alpha$ -Methylstyrol (2) durch den Kohlenwasserstoff Phenalen (7), dessen geringe C–H-Bindungsenthalpie für die Reaktionsbeschleunigung verantwortlich ist. In Kohle treten Phenalen-Strukturelemente auf<sup>[18]</sup>, und in den Rückständen

deren pyrolytischer Verflüssigung findet man ESR-spektroskopisch Signale von Phenalenyl-Radikalen (9). Diese Strukturelemente entscheiden wahrscheinlich durch Katalyse, bei welchen Temperaturen die H-Transferreaktionen in diesen Prozessen stattfinden. Allerdings darf in den starren Kohleskeletten der Entropieeffekt für die Reaktivität nicht vernachlässigt werden. Die außerordentlich stark negative Aktivierungsentropie der Selbstreaktion von Phenalen (7) sollte diesem eine enthalpisch nicht erwartete lange Lebensdauer sichern. Wir prüfen zur Zeit, ob auch andere, z.B. capto-dativ-substituierte H-Donoren, die H-Transferreaktion katalysieren können<sup>[14]</sup>.

Die Anwendungsbreite der hier beschriebenen H-Transferreaktion erweist sich als wesentlich größer als ursprünglich erwartet. Nicht nur 2'- sowie *para*-substituierte Styrole, Stilben und 1,1'-Diphenylethylen sind ihr zugänglich<sup>[19]</sup> sondern auch andere funktionelle Gruppen enthaltende Verbindungen<sup>[20]</sup>. Besonderes Interesse kommt dem Befund zu, daß Buckminsterfulleren C<sub>60</sub> in glatter Reaktion verschiedene einheitliche Hydrierungsprodukte liefert<sup>[21]</sup>.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für finanzielle Unterstützung, Herrn Dr. *H.-D. Beckhaus* für wertvolle Diskussionen und Frau cand. chem. *S. Wichmann* für präparative Arbeiten.

## Experimenteller Teil

*Verwendete Geräte:* Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Apparat nach Dr. Tottoli, Fa. Büchi. — <sup>1</sup>H-NMR: Bruker WM 250 (250 MHz); interner Standard TMS. — MS: Finnigan MAT 44 S; Einlaßsystem GC Varian 3700. — ESR: Bruker BER-420 mit Feldreglung B-H15 und Mikrowellenbrücke ER 048R. — Thermolysen: Ultrathermostat NB-315 (Ölfüllung) mit elektronischer Regeleinheit R10, R20, R30, Fa. Lauda; Zinnschmelzthermostat (Eigenbau)<sup>[22]</sup> mit elektronischer Regeleinheit DTC 2/CK 01, Fa. Oxford Electronic Instruments; Platinwiderstandsthermometer Pt 100/S 1220, Fa. Systemtechnik AB. — GC: Carlo-Erba Fraktometer GC 6000, Vega-Serie 2, Carlo-Erba Autosampler CTC-A 200; Kapillarsäulen SE 30/25 m mit Innendurchmesser 0.32 mm, Filmdicke 0.25  $\mu\text{m}$ ; N<sub>2</sub>-Flow 2 ml min<sup>-1</sup>; Retentionszeiten [min]: Cumol (8.20),  $\alpha$ -Methylstyrol (9.56), Dodecan (14.17), Diphenylether (17.84), Dihydrophenalen (22.11), Phenalen (23.29), DHA (24.36), Anthracen (26.32).

*Verwendete Chemikalien:* Diphenylether p.a.: Fa. Janssen, GC-Reinheit >99%. — DHA (1): Fa. Janssen, techn. 90%, 3mal in wasserfreiem Ethanol unter Schutzgas umkristallisiert, Schmp. 106–107°C, GC-Reinheit >99%. — Dodecan: Interner GC-Standard, GC-Reinheit >99%. — [D<sub>4</sub>] DHA: In 60 ml Ethan[D]ol wurden 1.63 g (70.9 mmol) Natrium unter Schutzgas aufgelöst. Zu dieser klaren Lösung gab man 3.00 g (16.7 mmol) 9,10-Dihydroanthracen und erhitze 10 h unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur kristallisierte das deuterierte Produkt mit Natriumethanolat zu einem Kristallbrei aus. Man versetzte mit 2 ml D<sub>2</sub>O und rührte 5 min, anschließend wurde mit Hilfe einer Schlenk-Fritte der Feststoff abgesaugt und zweimal mit ca. 2 ml Ethan[D]ol gewaschen. Der verbleibende Rückstand wurde in ca. 20 ml Ethan[D]ol unter Schutzgas umkristallisiert. Die langen, farblosen Kristalle wurden wieder mit Hilfe einer Schlenk-Fritte isoliert und bei Raumtemperatur im Hochvakuum (0.2 Torr) getrocknet; Ausb. 2.80 g (94%), Deuterierungsgrad 95% (aus <sup>1</sup>H-NMR-Daten bestimmt); Schmp. 107.5°C; Reinheit nach GC

>99%; IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3060 \text{ cm}^{-1}$ , 3030 (Aryl-H), 2090 (C-D), 1475, 1450 (C=C);  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.95$  (br. s, 0.2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.22 (m, 4H, Aryl-H), 7.34 (m, 4H, Aryl-H); MS [EI,  $m/z$  (%): 185 (11), 184 (80), 183 (100), 182 (81), 181 (52), 180 (26), 92 (12), 91 (43), 90 (27), 78 (12), 77 (29). —  $\alpha$ -Methylstyrol (2): Fa. BASF; vor Versuchen frisch umkondensiert, GC-Reinheit >99%. — 1-Phenalen-on: Synthese nach Lit.<sup>[23]</sup>, sublimiert bei 110°C/0.2 Torr, Schmp. 154°C, GC-Reinheit >99%. — Phenalen (7): Synthese analog Lit.<sup>[24]</sup>, Chromatographie bei -20°C, Fraktionen durch Umkondensieren vom Lösungsmittel befreit,  $^1\text{H-NMR}$ -Daten in Übereinstimmung mit denen in Lit.<sup>[24]</sup>, Schmp. 81–82°C, GC-Reinheit >99%.

**Kinetische Messungen.** Für die kinetischen Untersuchungen wurden zwei Stammlösungen angesetzt (alle Arbeiten unter Ar (99.998%), Lösungsmittel 10 min mit Ar entgast). Stammlösung für die kinetischen Untersuchungen:  $\alpha$ -Methylstyrol (2) (0.08 M), Dodecan (0.13 M), Phenalen (7) (0.41 M), DHA (1) (2.06 M) in Diphenylether. Stammlösung für die Isotopen-Experimente:  $\alpha$ -Methylstyrol (2) (0.08 M), Phenalen (7) (0.40 M), [ $\text{D}_4$ ]DHA<sup>[10]</sup> (2.00 M) in Diphenylether. Es wurden unter Schutzgas je 75  $\mu\text{l}$  der entsprechenden Stammlösung in 10–15 dünne Glasampullen (Innendurchmesser 4 mm, Wandstärke 1 mm) pipettiert. An einem Dreiweghahn, der wahlweise durch eine Ölpumpe evakuiert oder mit  $\text{N}_2$  belüftet werden konnte, fror man die Proben in flüssigem  $\text{N}_2$  ein, evakuierte, taute auf und wiederholte den Vorgang noch zweimal. Die Ampullen wurden ca. 2–3 cm oberhalb der gefrorenen Stammlösung bei Normaldruck und unter  $\text{N}_2$  zugeschmolzen, die Gesamtlänge der Ampullen betrug ca. 5 cm. Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  bzw.  $k_3$  wurde jede dieser gefüllten und zugeschmolzenen Ampullen über einen definierten Zeitraum hinweg in einem Ölbad oder in einer Zinn-Schmelze aufbewahrt. Die Temperaturen betragen zwischen 200 und 250°C. Die Probe mit der längsten Thermolysezeit verblieb länger als drei Halbwertszeiten, die mit der kürzesten Thermolysedauer (sogenannte Nullprobe) nur 5 min im Zinn-Bad. Letztere diente bei der Auswertung zur Korrektur der Aufheizrate. Die Temperatur wurde ständig durch ein Platin-Widerstandsthermometer kontrolliert und auf  $\pm 0.1$ – $0.3$ °C konstant gehalten. Nach der Entnahme der Ampullen kühlte man sie auf Raumtemperatur ab und notierte die exakten Thermolysezeiten. Die Produkte der Thermolysen wurden über GC/MS-Analysen (qualitativ) und über die Methode des inneren Standards (quantitativ) bestimmt. Von jeder Probe wurden dazu nach dem Öffnen der Ampullen unter Schutzgas 50  $\mu\text{l}$  in 550  $\mu\text{l}$   $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pipettiert und mehrere Gaschromatogramme angefertigt, wobei die Flächen der Signale der Edukte und Produkte und für den von vornherein zugemischten Standard elektronisch integriert wurden. Das Verhältnis der Edukte bzw. der Produkte zur Standardfläche war den entsprechenden Konzentrationen in der untersuchten Probe proportional. Die quantitative Bestimmung erfolgte durch den Flächenkorrekturfaktor  $f$ , der die stoffspezifischen Unterschiede der einzelnen Verbindungen bei der Empfindlichkeit der Detektoren berücksichtigt. Es gilt folgende Gleichung.

$$f = (m_x/m_s) \cdot (F_s/F_x) \quad (\text{u})$$

$m_x$ : Einwaagen von  $x$ , wobei  $x$  entweder  $\alpha$ -Methylstyrol (2), Cumol (5) bzw. Phenalen (7) ist;  $F_s$  bzw.  $F_x$ : elektronisch integrierte Flächen der Gaschromatogramme des Standards  $n$ -Dodecan bzw. von  $x$ . Von drei Lösungen mit verschiedenen, genau bekannten Einwaagen von  $x$  und dem Standard  $n$ -Dodecan wurden je drei Gaschromatogramme angefertigt, aus denen ein mittleres  $f$  berechnet wurde. Es wurden folgende Werte bestimmt.

|                             |                       |
|-----------------------------|-----------------------|
| $\alpha$ -Methylstyrol (2): | 0.885                 |
| Cumol (5):                  | 0.866                 |
| Phenalen (7):               | 1.205                 |
| Dihydrophenalen (13):       | 1.205 <sup>[25]</sup> |

Mit Hilfe des Flächenkorrekturfaktors  $f$  konnten die jeweiligen  $x$ -Konzentrationen von jeder Thermolyselösung berechnet und ausgewertet werden. Jede Thermolysereihe, bestehend aus 10–15 Proben, wurde nach den Gleichungen (i) bzw. (p) ausgewertet.

- [1] 1. Mitteilung: C. Rüdhardt, M. Gerst, M. Nölke, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1516–1518; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1523–1525.
- [2] W. A. Pryor, *Organic Free Radicals, ACS Symposium Series 69*, American Chemical Society, Washington, D. C., **1978**, S. 33–62. — [2b] J. O. Metzger, *Methoden Org. Chem. (Houben Weyl)*, 4. Aufl., Bd. E19a, S. 60. — [2c] J. A. K. Harmony, *Methods Free-Radical Chem.* **1974**, *5*, 101–176. — [2d] R. Billmers, L. L. Griffith, S. E. Stein, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 517–523.
- [3] [3a] J. Halpern, *Pure Appl. Chem.* **1979**, *51*, 2171–2182. — [3b] S. E. Stein, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 350–356.
- [4] S. E. Stein, R. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 787–793.
- [5] F. G. Bordwell, J.-P. Cheng, G.-Z. Ji, A. V. Satish, X Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9790–9795.
- [6] [6a] I. Murate, *Top. Nonbenzenoid Aromat. Chem.* **1973**, *1*, 159–190. — [6b] D. Reid, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1965**, *19*, 274–302. — [6c] W. Broser, H. Kurreck, S. Oestreich-Janzen, G. Schlömp, H.-J. Fey, B. Kirste, *Tetrahedron* **1979**, *35*, 1159–1166. — [6d] J. E. Bennett, *Proc. Chem. Soc.* **1961**, 144–145. — [6e] P. B. Sogo, M. Nakazaki, M. Calvin, *J. Chem. Phys.* **1957**, *26*, 1343–1345.
- [7] J. Bausch, R. Gostowski, G. Jirka, D. Selmarten, G. Winter, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5805–5806.
- [8] C. Herberg, Dissertation, Universität Freiburg, **1992**.
- [9] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1985**.
- [10] Deuterierungsgrad der Methylen-Protonen 95%.
- [11] Die höher deuterierten Dihydrophenalene (13) liegen unterhalb der Nachweisgrenze.
- [12]  $E_T$ -Werte sind empirische Parameter der Solvenspolarität: C. Reichart, K. Dimroth, *Fortschr. Chem. Forsch.* **1968**, *11*, 1–23.
- [13] Ähnliche Resultate werden auch bei der homolytischen C–C-Spaltung, der Umkehrreaktion der Radikalrekombination, gefunden. — [13a] A. C. J. Beckwith, D. Griller, J. P. Corand, *Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen in Naturwissenschaft und Technik*, Gr. II, Bd. 13 (Kinetische Konstanten von Radikalreaktionen in Flüssigkeiten), Teilbd. a (Kohlenstoff-Radikale) (Hrsg.: H. Fischer) Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokio, **1984**. — [13b] C. Rüdhardt, H.-D. Beckhaus, *Top. Curr. Chem.* **1986**, *130*, 1–22. — [13c] M. Zamkanej, J. H. Kaiser, H. Birkhofer, H.-D. Beckhaus, C. Rüdhardt, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3216–3224.
- [14] C. Rüdhardt, M. Gerst, nicht publizierte Ergebnisse.
- [15] [15a]  $\Delta H_{(g)}^0$  (4) = 35.0 kcal mol<sup>-1</sup>; M. Meot-Ner, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5–10;  $\Delta H_{(g)}^0$  (4) = 33.2 kcal mol<sup>-1</sup>; D. F. McMillen, D. M. Golden, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1982**, *33*, 493–531;  $\Delta H_{(g)}^0$  (4) = 33.8 kcal mol<sup>-1</sup> (ERW-Kraftfeldberechnungen mit Parametersatz aus): W. von E. Doering, W. R. Roth, F. Bauer, R. Beckmann, T. Ebbrecht, M. Herbold, R. Schmidt, H.-W. Cennark, D. Lenoir, R. Boese, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1263–1275. — [15b]  $\Delta H_{(g)}^0$  (2) = 28.7 kcal mol<sup>-1</sup> (ERW-Kraftfeldberechnungen s. o.);  $\Delta H_{(g)}^0$  (2) = 28.3 kcal mol<sup>-1</sup> {durch Abschätzungen mit  $\Delta H_{(g)}^0$  (2),  $\Delta H_{(g)}^0$  (Styrol),  $\Delta H_{(g)}^0$  (Styrol) und mit dem Inkrement  $\Delta H_v$  für die Verdampfungsenthalpie bei der Substitution des  $\alpha$ -H-Atoms von Styrol durch eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe<sup>[16]</sup>; es gilt:  $\Delta H_{(g)}^0$  (2) =  $\Delta H_{(g)}^0$  (2) + [ $\Delta H_{(g)}^0$  (Styrol) –  $\Delta H_{(g)}^0$  (Styrol)] +  $\Delta H_v$  = 16.84 + (35.54 – 25.04) + 0.98 = 28.32 kcal mol<sup>-1</sup>; J. D. Cox, G. L. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London, **1970**. — [15c]  $\Delta H_{(g)}^0$  (H\*) = 52.1 kcal mol<sup>-1</sup>.
- [16] Inkrement  $\Delta H_v$  der Verdampfungsenthalpie für die Substitution des  $\alpha$ -H-Atoms von Styrol durch eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe: 1.35 kcal mol<sup>-1</sup>; für die Substitution einer C–H-Bindung durch eine C–C-Bindung: –0.37 kcal mol<sup>-1</sup>;  $\Delta H_v$  = 1.35 – 0.37 = 0.98 kcal mol<sup>-1</sup>; M. Ducros, J. F. Gruson, H. Sautier, *Thermochim. Acta* **1980**, *36*, 39–65.

- <sup>[17]</sup> Zur Berechnung der C–H-Dissoziationswerte wurden folgende Bildungsenthalpien für **2** bzw. **4** verwendet:  $\Delta H_{(g)}^0(\mathbf{2}) = 28.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ <sup>[15]</sup>,  $\Delta H_{(g)}^0(\mathbf{4}) = 35.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ <sup>[15]</sup> und  $\Delta H_{(g)}^0(\text{H}\cdot) = 52.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ .
- <sup>[18]</sup> <sup>[18a]</sup> S. E. Stein, *ACS Symp. Ser.* **1981**, *169*, 97–130. – <sup>[18b]</sup> L. P. Trakis, D. W. Grandy, *Free Radicals in Coal and Synthetic Fuels*, Elsevier, Amsterdam, **1983**.
- <sup>[19]</sup> C. Rüchardt, M. Gerst, J. Ebenhoch, nicht publizierte Ergebnisse.
- <sup>[20]</sup> C. Rüchardt, et. al., nicht publizierte Ergebnisse.
- <sup>[21]</sup> C. Rüchardt, M. Gerst, J. Ebenhoch, *Angew. Chem.*, im Druck.
- <sup>[22]</sup> <sup>[22a]</sup> H.-D. Beckhaus, Dissertation, Universität Freiburg, **1975**.  
– <sup>[22b]</sup> H.-D. Beckhaus, J. Schoch, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 1369–1383.
- <sup>[23]</sup> L. F. Fieser, E. B. Hershberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 1658–1665.
- <sup>[24]</sup> P. Boudjouk, P. D. Johnson, *J. Org. Chem.* **1978**, *20*, 3979–1380.
- <sup>[25]</sup> Abgeschätzt aus dem Wert von Phenalen (7).

[426/92]