

Substituenteneffekte auf die C–C-Bindungsstärke, 12^[1]

Thermolysen aromatischer Pinakol-dimethylether zur Bestimmung der Stabilisierungsenergie von α -Methoxybenzyl-Radikalen^[2]

Hermann Birkhofer^a, Hans-Dieter Beckhaus^a, Karl Peters^b, Hans-Georg von Schnering^b und Christoph Rüchardt^{*a}Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Freiburg^a,
Albertstraße 21, W-7800 Freiburg i.Br.Max-Planck-Institut für Festkörperforschung^b,
Heisenbergstraße 1, W-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 2. Februar 1993

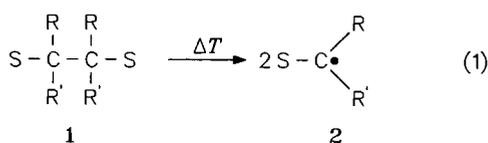
Key Words: C–C Bond homolysis / Thermolysis / Kinetics / Radical stabilisation

Substituent Effects on the C–C Bond Strength, 12^[1]. – Thermolysis of Aromatic Pinacol Dimethyl Ethers and Stabilisation Energies of α -Methoxybenzyl Radicals^[2]

The phenyl-substituted pinacol dimethyl ethers *meso*- and *DL*-**5a–d** have been prepared by reductive dimerisation of the dimethyl acetals **7a–d** of the ketones **8a–d**. ¹H-NMR spectra and GC-retention times are used to distinguish between the diastereomers, and an X-ray structure analysis of *meso*-**5a** confirms these distinctive criteria. The products and the kinetics of the thermolysis reaction of **5a–d** have been studied. A linear correlation between ΔG^\ddagger (300°C) of thermolysis and strain enthalpies H_s of **5**, or its release D_s during the dissoziation into

radicals **6**, is observed. These correlations do not differ from those of the thermolysis of tetraalkyl-diphenylethanes (**1**, R = alkyl, S = phenyl)^[3,20a]. Hence, the methoxy group does not influence the homolysis reaction of the C–C bond in **5** compared to an alkyl group. It is concluded that any stabilisation of the radicals **6** by the alkoxy group^[1] is canceled by an extra stabilisation of **5** by the geminal phenyl/methoxy pairs.

In vorangehenden Arbeiten^[1,3,4] wurde gezeigt, daß sich das Studium der Thermolyse 1,2-disubstituierter Ethane **1** dazu eignet, die Stabilisierungsenergie (H_R oder RSE) der Alkyl-Radikale **2** durch Substituenten S zu bestimmen.



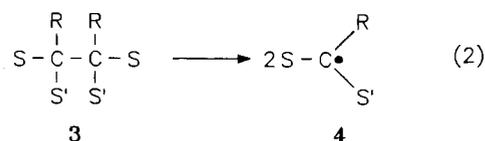
Voraussetzung ist dabei, daß der sterische Effekt auf die Aktivierungsenergie der Reaktionen (1) quantitativ abgeschätzt werden kann. Dies gelang durch Bestimmung der Spannungsenthalpien H_s der Verbindungen **1** und der Radikale **2** durch thermochemische Messung oder Kraftfeldberechnung der Bildungsenthalpien von **1** und den Radikalen **2**. H_s erhält man aus der Differenz der so ermittelten Bildungsenthalpie $\Delta H_f^\circ(\text{g})$ und des mittels Inkrementen berechneten Normwertes $\Delta H_f^{\text{N}}(\text{g})$. Trägt man $\Delta G^\ddagger(\text{1})$ der Thermolysereaktion gegen $H_s(\text{1})$ oder $D_s(\text{1})$ ^[5] auf, so findet man lineare Beziehungen, die es durch Extrapolation auf $H_s(\text{1}) = 0$ oder $D_s(\text{1}) = 0$ gestatten, ΔG^\ddagger oder ΔH^\ddagger des ungespannten Prototyps **1** zu bestimmen. Durch Vergleich mit ΔH^\ddagger des Zerfalls des entsprechenden Kohlenwasserstoffs **1** (S = Alkyl^[3]) läßt sich der Einfluß des Substituenten S auf die Stärke der Bindung ermitteln, der weitgehend der Stabi-

lisierungsenergie („Resonanzenergie“) H_R der Radikale **2** entspricht.

$$\Delta H^\ddagger(\text{S}) - \Delta H^\ddagger(\text{S} = \text{Alkyl}) = H_R(\text{S}) \text{ für } H_s = 0$$

Für S = C₆H₅ wurde $H_R = 8.4$ kcal/mol^[3], für S = OCH₃ $H_R = 2.1 \pm 0.5$ ^[1,3] kcal/mol erhalten.

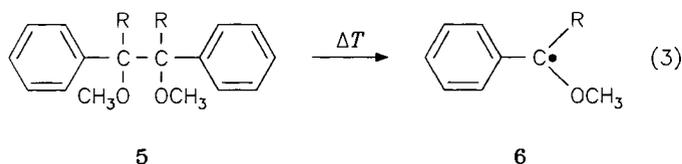
Es ist eine aktuelle Frage, wie sich der Einfluß geminaler Disubstitution auf die Stabilität der Radikale **4** auswirkt^[6–8], additiv, weniger als additiv oder synergetisch verstärkt. Letzteres wird z. B. für capto-dativ, d. h. durch eine Donor- und eine Akzeptorfunktion substituierte Radikale von Viehe^[9,10] gefordert.



Die Analyse der Triebkraft der Reaktion (2) ist gegenüber (1) insofern komplizierter, als auch elektronische geminale Wechselwirkungen der Substituenten S und S' in **3** und in **4** berücksichtigt werden müssen^[6,11]. Das bekannteste Beispiel dieser Art, der anomere Effekt in Acetalen oder Ketalen^[12], führt zu einer starken Erhöhung der Aktivierungsenthalpie des Zerfalls von **3** (S = S' = O-Alkyl) gegen-

über der Erwartung^[11]. Bei der Thermolyse geminaler substituierter Kohlenstoffgerüste **3** haben wir meist additive Wirkung des Substituenten S und S' auf die Stabilisierungsenergie H_R der Radikale **4** festgestellt^[3,13]. Nur bei den am stärksten capto-dativ substituierten α -Amino- α -(methoxycarbonyl)-alkyl-Radikalen $R_2\dot{N}C(R)-CO_2CH_3$ wurde ein synergistischer Effekt von mehreren kcal/mol festgestellt^[14,15].

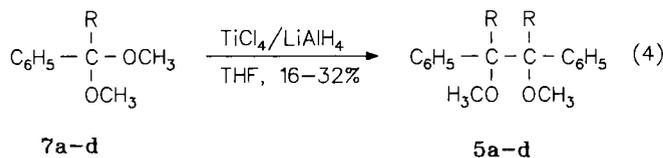
In dieser Arbeit beschreiben wir den kombinierten Einfluß von $S = C_6H_5$ und $S' = CH_3O$ in **3** auf die C-C-Bindungsstärke anhand der Thermolyse der aromatischen Pinakoldimethylether **5** und deren Spannungsenthalpien H_s .



	R
a	CH ₃
b	C ₂ H ₅
c	2-C ₃ H ₇
d	CH ₂ CH(CH ₃) ₂

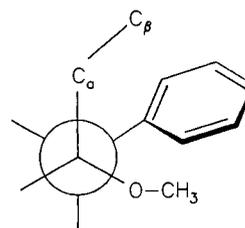
Synthesen und Strukturen

Von den verschiedenen in der Literatur beschriebenen Verfahren^[1,16,17] zur Synthese der aromatischen Pinakoldimethylether **5** erwies sich die mit 30–65% Ausbeute verlaufende reduktive Kupplung der Arylalkyl-Ketale **7** mit $TiCl_4/LiAlH_4$ in THF^[18] als bestes Verfahren^[2a].



Es entstanden dabei Gemische der *meso*- und DL-Diastereomere **5**. Die gut kristallisierenden *meso*-Diastereomere (s. u.) konnten in allen Fällen rein isoliert werden, DL-**5b** und -**5d** erhielt man durch Destillation in $\geq 80\%$ Reinheit.

Die Zuordnung der Diastereomere zur *meso*- und DL-Reihe erfolgte nach drei auch in anderen Reihen von Diphenylethanen^[19,20] bewährten Kriterien. *meso*-Diastereomere besitzen in der Regel einen bis zu 60°C höheren Schmelzpunkt und eine geringere Löslichkeit in Ethanol, Petrolether und Ether. Die ¹H-NMR Spektren der *meso*-Isomere zeichnen sich bei den Signalen der α -Protonen der R-Gruppen in **5** durch eine Hochfeldverschiebung gegenüber der DL-Form aus (s. Tab. 1). Abgeschwächt stellt man auch eine Hochfeldverschiebung der Signale der Methoxyprotonen der *meso*-Form fest. Dafür wird der Anisotropieeffekt der Phenylsubstituenten verantwortlich gemacht. Nach der Konformationsanalyse durch Kraftfeldrechnungen (s. u.) liegen die *meso*-Diastereomere in der *anti*-Form vor (Abb. 1), in der die α -Protonen der R-Gruppen sich besonders stark im abschirmenden Bereich über den Phenylgruppen der anderen Molekülhälfte befinden. Das gleiche gilt abgeschwächt aber symmetrisch auch für die Methoxy-substituenten.



Aufgrund des fehlenden Anisotropieeffektes in den Spektren der DL-Form darf man annehmen, daß diese entweder in der *anti*- oder der *gauche*-1-Konformation mit jeweils *gauche*-ständigen Phenylresten vorliegt (s. Abb. 1). Der gegenseitige Anisotropieeffekt der *gauche*-ständigen Phenylreste führt zu dem erwarteten komplexen Multiplett der aromatischen Protonen im Gegensatz zu den scharfen Signalen der Phenylprotonen der *meso*-Diastereomere.

Bei den α -Methylenprotonen von **5b** und **5d** stellt man einen großen Diastereotopieeffekt fest^[21]. Durch die benachbarten Chiralitätszentren sind die beiden Protonen der CH_2 -Gruppen nicht mehr magnetisch äquivalent und daher durch geminale Kopplung zusätzlich aufgespalten. Das gleiche gilt für die Methylgruppe in **5c**, für die zwei Signale

Tab. 1. Physikalische Eigenschaften und ¹H-NMR-chemische Verschiebungen δ der Glykol-dimethylether **5** $C_6H_5R(OCH_3)C-C(OCH_3)RC_6H_5$ in $CDCl_3$ (250 MHz)

	R	Schmp.(Sdp) °C	¹ H-NMR				
			C ₆ H ₅	CH ₃ O	CH ₃	CH ₂	CH
<i>meso</i> - 5a	CH ₃	168 - 170	7.10[a]	2.90	1.30	-	-
DL- 5a	CH ₃	109 - 110	6.80 - 6.40[a]	3.00	1.60	-	-
<i>meso</i> - 5b	CH ₂ CH ₃	130 - 132	7.20	3.06	0.50	1.66/2.23	-
DL- 5b	CH ₂ CH ₃	(90 - 99/0.1)	7.06 - 7.98	3.38	0.90	1.82/2.41	-
<i>meso</i> - 5c	CH(CH ₃) ₂	146 - 148	7.20 - 7.40	3.20	0.33/0.88	-	2.70
<i>meso</i> - 5d	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	115 - 117	7.20 - 7.30	3.17	0.61 - 0.67	1.69/2.07	1.40
DL- 5d	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	(130 - 132/1.2)	6.76 - 7.23	3.45	0.66 - 1.00	1.68/2.27	1.86

[a] In CCl_4 , 90 MHz.

unterschiedlicher chemischer Verschiebung festgestellt werden (s. Tab. 1).

Die Struktur des triklin kristallisierenden *meso*-**5a** wurde durch Kristallstrukturanalyse mit Direkten Methoden unter Verwendung von 1501 Reflexen bestimmt. Die Elementarzelle entspricht der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Moleküle liegen in der *anti*-Konformation mit C_i -Symmetrie vor (Abb. 2). In

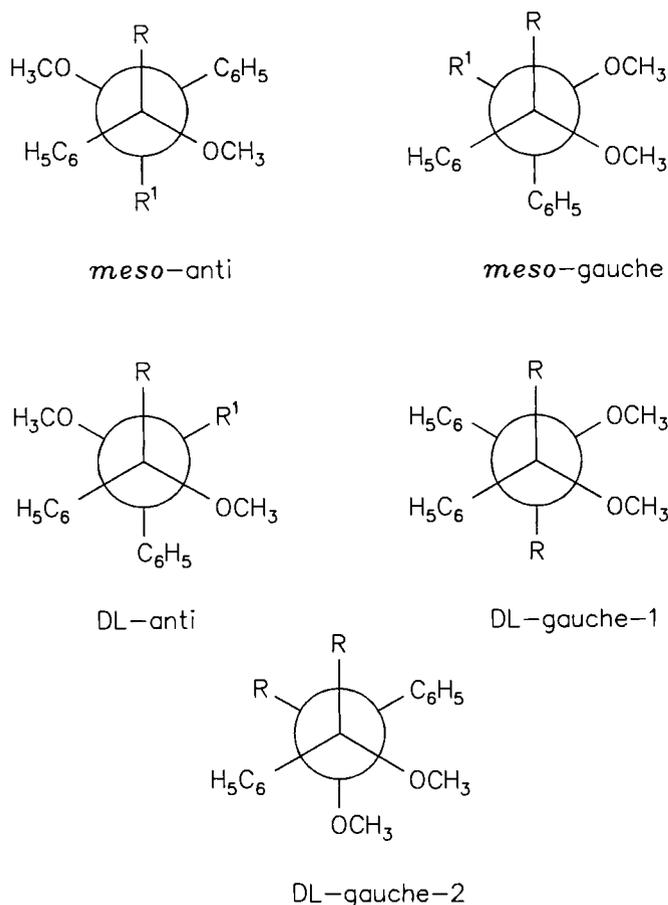


Abb. 1. Konformationen der *meso*- und DL-Diastereomere der Pinakol-dimethylether **5**

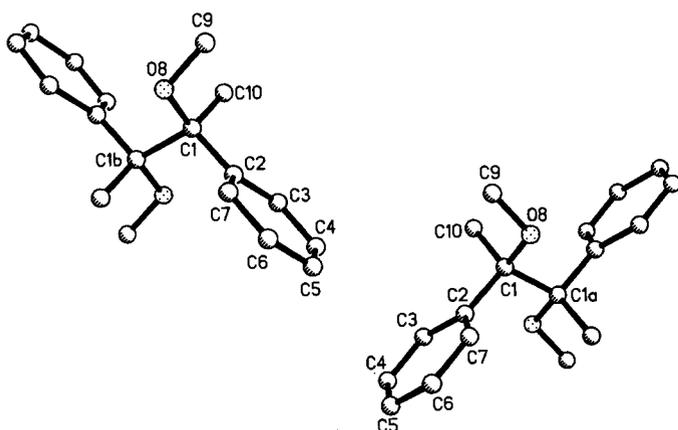


Abb. 2. Stereographische Projektion von *meso*-**5a** mit der Benennung der Atome

der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei nahezu identische Moleküle (Tab. 2, I und II).

Bis auf die gedehnte zentrale C–C-Bindung mit $C1-C1' = 158.0$ bzw. 158.7 pm sind keine strukturellen Besonderheiten zu erkennen. Die Struktur von *meso*-**5a** ordnet sich damit ein in das bekannte Muster^[19] der Struktur der Diphenyltetraalkylethane^[20]. Durch Kraftfeldrechnung mit dem MM2-Verfahren^[22,23] errechneten wir ganz ähnliche Strukturdaten (s. Tab. 2) mit $C1-C1' = 158.3$ pm. Die Dehnung der zentralen Bindung ist danach im wesentlichen eine Folge der sterischen Abstoßung zwischen den Molekülhälften und nicht etwa die Folge einer spezifischen Through-Bond-Wechselwirkung^[24], die bekanntlich im MM2-Verfahren nicht enthalten ist.

Die Kraftfeldrechnung ergab für alle Pinakolether **5** die gleichen Vorzugskonformationen *meso-anti* und DL-*gauche-1* (s. Tab. 3). Die zentrale Bindung nimmt gegenüber **5a** mit zunehmendem Raumanspruch von R zu bis auf 163.4 pm bei *meso*-**5c** ($R = iC_3H_7$). Um aus den sterischen Energien (s. Tab. 3) nach dem üblichen Verfahren^[22,23] die Standardbildungsenthalpie $\Delta H_f^0(g)$ zu errechnen, wurden Bindungs- und Verzweigungsinkremente verwendet, die durch multilineare Korrelation aller uns bei der Ausführung dieser Arbeit^[2a] bekannten $\Delta H_f^0(g)$ -Werte von Ethern und Pinakolethern^[25] errechnet wurden (s. Exp. Teil). Insbesondere ging der $\Delta H_f^0(g)$ -Wert von DL-**5a**^[26] in die Regressionsrechnung mit ein.

Die errechneten Bildungsenthalpien besitzen deshalb die für das empirische Verfahren bestmögliche Verlässlichkeit. Die Spannungsenthalpie H_s errechneten wir nach dem Gruppeninkrementeverfahren^[23], das wir durchwegs bei allen Kohlenwasserstoffen angewandt haben, um den Vergleich mit den Diphenylethanen^[20] zu ermöglichen (Zahlenwerte der Gruppeninkremente s. Exp. Teil). H_s steigt stark mit dem Raumanspruch von R von *meso*-**5a** ($H_s = 6.6$ kcal) bis *meso*-**5c** ($H_s = 28.6$ kcal) an. Um Erkenntnisse über Struktur und Energie der Radikale **6** zu gewinnen, wurden ebenfalls Kraftfeldrechnungen nach dem früher bewährten Verfahren^[27,1] durchgeführt (Tab. 3). Es errechneten sich Strukturen mit nahezu planarer Geometrie des Radikalzentrums (Out-of-plane-Deformation $< 3^\circ$). Zur Berechnung der Spannungsenthalpie der Radikale wurden **6a** ($R = CH_3$) willkürlich als Bezugspunkt mit $H_s \equiv 0$ gewählt. Nach dieser Berechnung steigt H_s von **6** mit der Gruppengröße von R leicht an, bleibt aber deutlich unter 1 kcal/mol (Tab. 3).

Thermolysen

Zur Bestimmung der Produkte der Thermolysen der Glykol-dimethylether **5a–d** wurden 0.05 – 0.1 M Lösungen von **5** in Mesitylen in kleinen Ampullen unter N_2 zehn Halbwertszeiten erhitzt und quantitativ gaschromatographisch analysiert. Als Hauptprodukte entstanden mit 64 – 80% Ausbeute die Ketone **8** (s. Tab. 4) durch Zerfall der primär gebildeten α -Methoxybenzyl-Radikale (s. Gl. 5). In allen Ansätzen wurde auch die Bildung von α,α' -Bimesityl festgestellt, das aus der Rekombination der aus dem Solvens bei der H-Übertragung entstehenden 3,5-Dimethylbenzyl-Radikale hervorgeht.

Tab. 2. Bindungslängen [pm] und -winkel [grad] von *meso*-5a nach Röntgenstrukturanalyse^[a] und Kraftfeldrechnung^[b] (Atomnumerierung s. Abb. 2)

	[a]	II[a]	I	II	I	II
C(1)-C(1')	158.0	158.7 (158.3)	C(2)-C(3)	138.9 139.1 (140.1)	C(4)-C(5)	136.8 136.3 (139.2)
C(1)-C(2)	152.9	152.6 (153.8)	C(2)-C(7)	138.4 139.0 (140.0)	C(5)-C(6)	137.7 137.8 (139.2)
C(1)-O(8)	143.5	143.4 (143.6)	C(3)-C(4)	138.7 139.4 (139.4)	C(6)-C(7)	138.6 138.6 (139.5)
C(1)-O(10)	152.4	152.1 (155.0)			O(8)-C(9)	142.7 143.1 (142.3)
	I	II	-	I	II	
C(1')-C(1)-C(2)	110.4	110.6 (109.1)	C(1)-C(2)-C(3)	120.9	121.6 (121.4)	
C(1')-C(1)-O(8)	103.3	103.0 (106.6)	C(1)-C(2)-C(7)	121.2	120.8 (121.7)	
C(1')-C(1)-O(10)	110.9	110.3 (110.5)	C(3)-C(2)-C(7)	117.9	117.6 (117.0)	
C(2)-C(1)-O(8)	109.8	110.0 (111.5)	C(2)-C(3)-C(4)	120.6	120.5 (121.8)	
C(2)-C(1)-O(10)	111.4	111.6 (111.1)	C(3)-C(4)-C(5)	120.5	120.7 (120.1)	
O(8)-C(1)-O(10)	110.9	110.9 (108.0)	C(4)-C(5)-C(6)	119.9	119.8 (119.1)	
C(5)-C(6)-O(7)	119.7	119.8 (120.2)	C(2)-C(7)-C(6)	121.4	121.5 (121.8)	
C(1)-C(8)-O(9)	116.2	115.6 (115.6)				

^[a] Im Kristall wurden zwei Moleküle (I bzw. II) gleicher Konformation gefunden. — ^[b] Resultate der MM2-Rechnung in Klammer.

Tab. 3. Resultate der Kraftfeldrechnung von 5 und 6

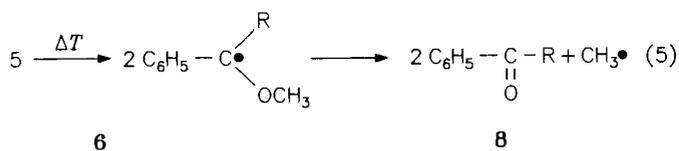
	R	Konformation ^[a]	C _q -C _q ^[b] [pm]	OOPL ^[c] [°]	SE ^[d] [mol/mol]	^[e] n Rot	ΔH _f ^o (g) [kcal/mol]	H _s
<i>meso</i> -5a	CH ₃	anti	158.0 (158.0/158.7) ^[f]	-	28.54	5	-45.3	6.6
DL-5a	CH ₃	gauche	158.3	-	29.12	5	-44.3	7.6
6a	CH ₃	-	-	2.5	9.07	1	-43.9	≡0
<i>meso</i> -5b	C ₂ H ₅	anti	160.0	-	39.33	7	-46.5	15.6
DL-5b	C ₂ H ₅	gauche	159.3	-	40.94	7	-44.9	17.2
6b	C ₂ H ₅	-	-	2.1	10.11	2	-	0.1
<i>meso</i> -5c	CH(CH ₃) ₂	anti	163.4	-	54.58	4	-48.9	28.6
6c	CH(CH ₃) ₂	-	-	1.1	11.58	2	-	0.8
<i>meso</i> -5d	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	anti	162.5	-	48.95	6	-66.1	21.1
6d	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	-	-	1.8	12.26	3	-	0.6

^[a] Konformation der zentralen Bindung. — ^[b] Länge der zentralen Bindung. — ^[c] Abbeugung des Radikalzentrums aus der Ebene. — ^[d] Sterische Energie. — ^[e] Zahl der addierten Rotationsinkremente^[22a]. — ^[f] Röntgenstrukturanalyse s. Tab. 2. — ^[g] Thermochemische Messung, Lit.^[26].

Tab. 4. Produkte und Aktivierungsparameter der Thermolysen der Glykol-dimethylether 5 in Mesitylen (0.05–0.10 mol/l) und Spannungsenthalpien

	% 8	n ^[a]	ΔT ^[b] [°C]	ΔG [‡] (300°C) [kcal/mol]	ΔH [‡] ± σ	ΔS [‡] ± σ [e.u.]	H _s ^[c] [kcal/mol]	D _s ^[d] [kcal/mol]
<i>meso</i> -5a	64	5 ^[e]	215-265	39.2	46.2 ± 0.5	12.3 ± 0.9	6.6	6.6
DL-5a	77	5 ^[e]	215-260	39.0	47.3 ± 0.3	14.5 ± 0.6	7.6 ^[f]	7.6
<i>meso</i> -5b	68	4 ^[e]	170-220	34.5	44.0 ± 0.5	16.6 ± 1.0	15.6	15.4
<i>meso</i> -5c	80	3 ^[g]		26.0	40.0 ± 0.4	24.4 ± 1.2	28.6	27.0
<i>meso</i> -5d	71	4 ^[g]		27.6	38.0 ± 0.8	18.2 ± 1.8	21.1	19.9

^[a] Anzahl unabhängiger kinetischer Versuche. — ^[b] Temperaturbereich der kinetischen Messungen. — ^[c] Spannungsenthalpien von 5 nach Kraftfeldrechnung (s. Tab. 3). — ^[d] Dissoziationsspannung nach Kraftfeldrechnung $D_s = H_s(5) - 2H_s(6)$. — ^[e] GC-Methode der kinetischen Messung. — ^[f] Exp. Wert 7.9 (± 1.5) kcal/mol^[26]. — ^[g] DSC-Methode der kinetischen Messungen.



Die Kinetik der Thermolysen wurde über einen Temperaturbereich von mindestens 50 °C durch gaschromatographische Verfolgung der Konzentrationsabnahme von **5** mit der Ampullentechnik^[28] oder durch Messung des Wärmeflusses während der Reaktion in einem Differential-Leistungs-Scanning-Kalorimeter (DSC) gemessen, wie früher bereits beschrieben^[27]. Sämtliche Messungen wurden unter Ausschluß von Sauerstoff und Zusatz von 10 Mol-Äquivalenten eines Abfängers (1,1-Diphenylethylen oder 2-Cyanpyridin) durchgeführt. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 4.

In allen Messungen konnte die Reaktion eindeutig als Reaktion erster Ordnung charakterisiert werden. Die Aktivierungsdaten sprechen ebenfalls für den postulierten Mechanismus; sie folgen den früher für die Thermolyse hexasubstituierter Ethane^[3,20a] gefundenen Regeln. Weniger gespannte Ethane (*meso*-**5a** und *DL*-**5a**) zerfallen mit einer Aktivierungsentropie von $\Delta S \approx 12 - 14$ e.u. Bei höher gespannten Ethanen kommt es zu strukturspezifischen Behinderungen der Rotation von Seitenketten, die bei der Thermolyse nachlassen. Erhöhte ΔS -Werte von 18 (*meso*-**5d**) bzw. 24.4 e.u. (*meso*-**5c**) sind die Folge. Wir haben keinen Anlaß zu der Annahme, daß die in Tab. 4 erkennbare Korrelation von ΔS^\ddagger mit ΔH^\ddagger durch Meßungenauigkeit entscheidend verursacht ist^[29]. Typisch ist auch die Abnahme von ΔH^\ddagger und ΔG^\ddagger mit der Zunahme von H_s infolge sterischer Beschleunigung der Thermolyse.

Diskussion

Der sterische Einfluß auf die Thermolyse^[3] ergibt sich durch Korrelation der freien Aktivierungsenthalpien bei einer Vergleichstemperatur mit der errechneten Dissoziationsspannungen^[5] (Tab. 4). Es errechnet sich für die fünf thermolysierten Pinakoether **5**

$$\Delta G^\ddagger(300^\circ\text{C}) = 44.1 (\pm 1.7) - 0.71 (\pm 0.10) D_s(\mathbf{5}) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (6)$$

mit einem Korrelationskoeffizient $r = -0.94$. Die analoge Korrelation der Tetraalkyldiphenylethane^[3,20a] (**1**, S = Phenyl) lautet

$$\Delta G^\ddagger(300^\circ\text{C}) = 44.2 (\pm 2.1) - 0.77 (\pm 0.11) D_s(\mathbf{1}, \text{S} = \text{Phenyl}) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (7)$$

Die beiden Korrelationen (6) und (7) unterscheiden sich nicht signifikant, wenn man ihre Streubreiten berücksichtigt. Man könnte sie zusammenfassen in einer gemeinsamen Korrelationsrechnung. Mithin läßt sich aus den Aktivierungsdaten der Thermolyse allein kein spezifischer Einfluß der Methoxygruppe auf die Stabilität einer C_q–C_q-Bindung erkennen. Alkyl- und Methoxygruppen verhalten sich nicht signifikant unterschiedlich, wenn man den sterischen Effekt eliminiert hat. Eine große Stabilisierungsenergie der Radi-

kale **6** durch die Methoxygruppe ist damit wohl auszuschließen. Die bei der Thermolyse von Tetraalkyldimethoxyethan aufgezeigte Stabilisierung von Alkylradikalen durch Methoxygruppen von 1.5 kcal/mol kann jedoch auch in der Reihe der aromatischen Pinakoether wirken, denn wir vermuten, daß geminale Phenyl- und Alkoxygruppen an einem quartären C-Atom (s. u.) in **5** und allgemein in tertiären Benzylethern eine schwache synergetische Stabilisierung im Grundzustand bewirken^[6,11]. Dieser stabilisierende Grundzustandseffekt^[11] auf die CC-Bindungsstärke kompensiert womöglich gerade die radikalstabilisierende Wirkung der Methoxygruppe. Thermochemische Messungen zur Bestimmung der Bildungsenthalpie $\Delta H_f^0(\text{g})$ von verschiedenen alkylierten Benzylethern werden derzeit durchgeführt.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und dem *Land Baden-Württemberg* für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

¹H-NMR: 90 MHz, Varian EM 390; 250 MHz, Bruker WM 250. – ¹³C-NMR: 20.15 MHz, Bruker WP 80; interner Standard TMS. – MS: Finnigan MAT 44S. – DSC: Kalorimeter DSC-2C, Perkin Elmer in Verbindung mit PC. – Gaschromatogramme: Fraktometer F 20, FID-Detektor, mit Kieselgel gepackte Stahlsäulen, N₂-Strom 27 ml min⁻¹, Fa. Perkin Elmer mit Integratoren 3390 A, Fa. Hewlett-Packard.

meso- und *DL*-2,3-Dimethoxy-2,3-diphenylbutan (**5a**)^[18]: Zu 0.3 l wasserfreiem THF wurden unter Ar und Rühren bei Raumtemp. innerhalb von 0.5 h 25 g (0.13 mol) frisch destilliertes TiCl₄ getropft, wobei sich die Mischung zunächst rot, dann gelb verfärbte. Dann wurde eine Suspension von 4.9 g (0.13 mol) LiAlH₄ in 0.2 l THF innerhalb von 0.5 h zugegeben, was zu einer Verfärbung über grün und braun nach schwarz führte. Anschließend wurde unter Rühren bei Raumtemp. eine Lösung von 15 g (90 mmol) Acetophenon-dimethylacetal (**7a**) in 0.1 l THF innerhalb von 0.5 h zugetropft. Nach weiteren 20 h wurden 0.3 l einer 10proz. Kaliumcarbonatlösung zugegeben. Der schwarze Niederschlag wurde abfiltriert, die organische Phase abgetrennt, die wäßrige Phase viermal mit Ether extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer verblieb ein weißer Feststoff. Dieser wurde aus ca. 0.1 l Ethanol umkristallisiert. Zusammen mit einem zweiten Kristallisat, das nach Einengen der Mutterlauge auf ca. 1/3 des Volumens ausfiel, wurde zweimal aus Petrolether (30–50 °C) umkristallisiert. Ausb. 4.2 g (35%) *meso*-**5a**, Schmp. 168–170 °C (Lit.^[18] 171–173 °C). GC: SE 30, 1%, 2 m, Ofentemp. 160 °C, Retentionszeit 8.5 min, Reinheit ca. 99%. – ¹H-NMR (90 MHz, CCl₄): $\delta = 1.30$ (s, 6H, CH₃), 2.90 (s, 6H, OCH₃), 7.10 (mc, 5H, ar-H).

Die ethanolische Mutterlauge wurde nochmals auf 1/3 eingeeengt, worauf sich bei –5 °C weitere Kristalle abschieden, die ebenfalls aus Petrolether umkristallisiert wurden. Ausb. 3.5 g (29%) *DL*-**5a**, Schmp. 109–110 °C. – GC: SE 30, 1%, 2 m, Ofentemp. 160 °C, Retentionszeit 6.8 min, Reinheit ca. 95%, Rest *meso*-**5a**. – ¹H-NMR (90 MHz, CCl₄): $\delta = 1.60$ (s, 6H, CH₃), 3.00 (s, 6H, OCH₃), 6.80–6.40 (m, 5H, ar-H).

meso- und *DL*-3,4-Dimethoxy-3,4-diphenylhexan (**5b**): Wie für **5a** beschrieben, wurden 18 g (0.09 mol) TiCl₄ in 0.2 l THF mit 3.4 g (0.09 mol) LiAlH₄ in 0.1 l THF reduziert, eine Lösung von 10 g (56 mmol) Propiophenon-dimethylacetal (**7b**) in 70 ml THF wurde zu-

getropft und 20 h bei Raumtemp. gerührt. Das nach der für **5a** beschriebenen Aufarbeitung erhaltene ölige Rohprodukt wurde mit Ethanol zur Kristallisation gebracht. Die erhaltenen Kristallisate wurden nochmals aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 4.1 g (50%) *meso-5b*, Schmp. 130–132°C. – GC: SE 30, 1%, 0.5 m, Ofentemp. 120°C, Retentionszeit 10.7 min, Reinheit ca. 99%. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.50 (t, 6H, CH₃), 2.23 und 1.66 (2 q, *J*_{gem} = 8.6, *J*_{vic} = 6.9 Hz, 4H, CH₂), 3.06 (s, 6H, OCH₃), 7.20 (m, 5H, ar-H). – ¹³C-NMR (20.15 MHz, CDCl₃): δ = 9.98 (q, CH₃), 24.32 (t, CH₂), 52.50 (q, OCH₃), 86.49 (s, C_q), 126.15 (d, C_p), 126.71 (d, C_m), 129.46 (d, C_o), 141.67 (s, C_s). – C₂₀H₃₀O₂ (302.5): ber. C 80.50, H 8.78; gef. C 80.68, H 8.99.

Die Mutterlauge wurde eingedampft, und i. Vak. wurden Ausgangsmaterial und niedrigsiedende Reaktionsprodukte abdestilliert. Der ölige Rückstand wurde im Ölpumpenvakuum destilliert. Im Siedebereich von 90–94°C bei 0.1 Torr wurden 2.1 g (14%) einer 4:1-Mischung (GC) von DL-**5b** und *meso-5b* erhalten.

DL-**5b**: GC SE 30, 1%, 0.5 m, Ofentemp. 120°C, Retentionszeit 12.1 min. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.90 (t, 6H, CH₃), 1.82 und 2.41 (2 q, *J*_{gem} = 17.7, *J*_{vic} = 6.9 Hz, 4H, CH₂), 3.38 (s, 6H, OCH₃), 7.06–7.98 (m, 10H, ar-H).

meso-3,4-Dimethoxy-2,5-dimethyl-3,4-diphenylhexan (5c): Wie für **5a** beschrieben, wurden 10 g (0.05 mol) TiCl₄ in 0.15 l THF mit 2.0 g (0.05 mol) LiAlH₄, suspendiert in 100 ml THF, versetzt, und eine Lösung von 5.0 g (26 mmol) Isobutyrophenon-dimethylacetal (**7c**) in 50 ml THF wurde zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 24 h unter Rückfluß und dann 30 h bei 20°C gerührt. Nach der Aufarbeitung (s. **5a**) wurden durch Erhitzen des Rohproduktes im Wasserstrahlvakuum die niedersiedenden Anteile abgedampft. Der Rückstand wurde aus Ethanol und anschließend aus Petrolether (30–50°C) umkristallisiert. In den Mutterlauge konnte mit DC, GC und ¹H-NMR kein DL-**5c** nachgewiesen werden. Ausb. 1.2 g (31%), Schmp. 146–148°C. – GC: SE 30, 1%, 0.5 m, Ofentemp. 130°C, Retentionszeit 17.6 min. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.38 und 0.88 (2 d, 12H, CH₃), 2.70 (sept., 2H, CH), 3.32 (s, 6H, OCH₃), 7.20–7.40 (m, 10H, ar-H). – ¹³C-NMR (20.15 MHz, CDCl₃): δ = 19.88 und 23.24 (2 q, CH₃), 31.14 (d, CH), 53.85 (q, OCH₃), 89.92 (s, C_q), 126.13 (d, C_p), 126.40 (d, C_m), 130.62 (d, C_o), 142.11 (s, C_s). – C₂₂H₃₀O₂ (326.5): ber. C 80.98, H 9.20; gef. C 81.15, H 9.60.

meso- und DL-4,5-Dimethoxy-2,7-dimethyl-4,5-diphenyloctan (5d): Wie für **5a** beschrieben, wurden 8.0 g (0.04 mol) TiCl₄ in 150 ml THF mit 1.6 g (0.04 mol) LiAlH₄, suspendiert in 100 ml THF, und mit 5.0 g (24 mmol) 3-Methyl-1-phenyl-1-butanon-dimethylacetal (**7d**) in 50 ml THF versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 48 h bei Raumtemp. gerührt und wie für **5a** beschrieben aufgearbeitet. Durch Umkristallisation aus Ethanol und Petrolether wurde die kristalline *meso*-Form isoliert. Ausb. 2.05 g (48%), Schmp. 115–117°C. – GC: SE 30, 1%, 0.5 m, Ofentemp. 120°C, Retentionszeit 26.9 min. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.61 und 0.75 (2 d, 12H, CH₃), 1.40 (sept., 2H, CH), 2.07 (dd, *J*_{gem} = 13.9, *J*_{vic} = 6.9 Hz, 4H, CH₂), 1.69 (dd, *J*_{gem} = 13.9, *J*_{vic} = 3.5 Hz, 4H, CH₂), 3.17 (s, 6H, OCH₃), 7.20–7.30 (m, 10H, ar-H). – ¹³C-NMR (20.15 MHz, CDCl₃): δ = 25.03 und 25.27 (2 q, CH₃), 24.24 (t, CH₂), 40.93 (d, CH), 53.29 (q, OCH₃), 88.27 (s, C_q), 126.27 (d, C_p), 126.47 (d, C_m), 129.53 (d, C_o), 142.34 (s, C_s). – C₂₄H₃₄O₂ (354.6): ber. C 81.31, H 9.67; gef. C 81.51, H 10.02.

Aus der eingegangenen Mutterlauge wurden durch Destillation 0.3 g einer Mischung von DL- und *meso-5d* isoliert (5:1, ¹H-NMR). Sdp. 130–132°C/1.2 Torr.

DL-**5d**: GC: SE 30, 1%, 0.5 m, Ofentemp. 120°C, Retentionszeit 26.9 min (identisch mit *meso-5d*). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.66 und 1.00 (2 d, 12H, CH₃), 1.62 (dd, *J*_{gem} = 14, *J*_{vic} = 6.9 Hz,

4H, CH₂), 1.68 (dd, *J*_{gem} = 14, *J*_{vic} = 6.9 Hz, 4H, CH₂), 2.27 (dd, *J*_{gem} = 14, *J*_{vic} = 4.2 Hz, 4H, CH₂), 2.34 (dd, *J*_{gem} = 14, *J*_{vic} = 4.2 Hz, 4H, CH₂), 1.86 (s, 2H, CH), 3.45 (s, 6H, OCH₃), 6.76–7.23 (m, 10H, ar-H).

Kinetische Untersuchungen: Die Geschwindigkeiten des thermischen Zerfalls der Verbindungen *meso-5a*, DL-**5a** und *meso-5b* wurden isotherm in Mesitylen als Solvens unter Zusatz von 10 mol-Äquiv. 1,1-Diphenylethen unter N₂ mit der Ampullentechnik^[28] und gaschromatographischer Verfolgung der Eduktabnahme gemessen (interner Standard, GC-Bedingungen siehe Synthese). Verfolgt wurde die Reaktion über mindestens 2.5 Halbwertszeiten mit 8–10 Einzelproben. Die Eduktabnahme erfolgte streng nach 1. Ordnung. Es ergaben sich folgende Geschwindigkeitskonstanten (in 10⁴ s⁻¹, Meßtemperatur in °C in Klammern): *k* (*meso-5a*) = 0.098 ± 0.005 (215.3), 0.265 ± 0.007 (225.1), 2.408 ± 0.057 (249.0), 4.58 ± 0.18 (257.5) und 9.13 ± 0.19 (265.0). – *k* (DL-**5a**) = 0.100 ± 0.002 (215.3), 0.321 ± 0.004 (226.5), 1.154 ± 0.029 (240.0), 4.09 ± 0.12 (254.0) und 6.540 ± 0.088 (260.0). – *k* (*meso-5b*) = 0.075 ± 0.005 (170.0), 0.2350 ± 0.008 (180.0), 4.96 ± 0.14 (210.0) und 13.99 ± 0.32 (220.0). Aus diesen Geschwindigkeitskonstanten, statistisch gewichtet nach ihrer Varianz^[29,1], wurden die in Tab. 4 aufgeführten Aktivierungsparameter errechnet.

Die Geschwindigkeiten des Zerfalls von *meso-5c* und *meso-5d* wurden mit der DSC-Methode^[27] bestimmt. Es wurden 20 µl einer 10proz. Lösung in Mesitylen/Thiophenol (8:2) in die verschraubbaren Hochdruckpfännchen aus Werkzeugstahl mit eingelegten Aluminiumpfännchen und zusätzlicher Silberdichtung^[27] im Differential-Scanning-Kalorimeter kontinuierlich aufgeheizt (1.25 K min⁻¹) und die Reaktion am auftretenden Wärmefluß verfolgt. Die Auswertung^[27] der durch drei- bzw. viermal wiederholte Einzelmessungen erhaltenen Peaks mit Flächen von 60–80 (*meso-5c*) bzw. 30–60 mcal (*meso-5d*) mit Maxima bei 145–147 (*meso-5c*) bzw. 150–152°C (*meso-5d*) und mit für eine Reaktion 1. Ordnung charakteristischen Faktoren^[27] der Teilflächen von 0.65–0.67 ergaben folgende Aktivierungsdaten: *meso-5c* Δ*H*[‡] = 40.7 ± 0.2, 39.2 ± 0.3 und 40.2 ± 0.2 kcal mol⁻¹, Δ*S*[‡] = 26.1 ± 0.5, 22.1 ± 0.8 und 24.9 ± 0.5 e.u.; *meso-5d* Δ*H*[‡] = 39.5 ± 0.3, 36.5 ± 0.3, 36.8 ± 0.2 und 39.2 ± 0.4 kcal mol⁻¹, Δ*S*[‡] = 21.8 ± 0.8, 14.8 ± 0.6, 15.3 ± 0.5 und 21.0 ± 0.9 e.u. Die Mittelwerte aus den Einzelmessungen finden sich in Tab. 4.

Quantitative Produktanalyse mit GC: Proben von 0.15 ml der 0.05–0.08 M Stammlösungen in Mesitylen unter Zusatz eines 10 M Überschusses an Diphenylethylen und einem *n*-Alkan als internem GC-Standard wurden unter N₂ in Ampullen eingeschmolzen und 8 h auf 250°C erhitzt. Nach GC-Analyse entstanden neben 10–13% Bimesitylen die Ketone **8**. Die Ausbeute an **8** wurde mit zuvor bestimmten Flächenkorrekturfaktoren mit dem internen Standard aus drei bis vier Einzelmessungen ermittelt: 1.28 ± 0.08 mol Acetophenon (**8a**)/*meso-5a*, 1.54 ± 0.04 mol **8a**/mol DL-**5a**, 1.36 ± 0.07 mol Propiophenon (**8b**)/mol *meso-5b*, 1.60 ± 0.05 mol Isobutyrophenon (**8c**)/mol *meso-5c* und 1.42 ± 0.05 mol Isobutylphenylketon (**8d**)/mol *meso-5d*.

Kraftfeldberechnungen: Die Konformationsanalyse mit dem MM2-Programm^[30], ergänzt mit den Parametern aus Lit.^[22,23], ergab für *meso-5a–d* Vorzugskonformationen mit *anti*-ständigen Phenylringen (s. Abb. 1, *meso-anti*), für DL-**5a** und DL-**5b** jedoch solche mit *gauche*-ständigen Phenylen (s. Abb. 1, DL-*gauche*-1). Die Seitenketten waren dabei erwartungsgemäß *anti*-ständig orientiert. Die nach der energetischen Abfolge nächst höheren Rotamere besaßen durchweg eine um 3–4 kcal mol⁻¹ höhere Energie.

Zur Berechnung von Δ*H*_f⁰(g)-Werten wurden zunächst die Inkremente optimiert durch Anpassung (multilineare Regression) an die

experimentellen $\Delta H_f^0(\text{g})$ -Werte^[25,26] von Dimethylether, Ethylmethylether, Diethylether, Isopropylmethylether, Diisopropylether, *tert*-Butylisopropylether, Di-*tert*-Butylether, *tert*-Butylmethylether, 1,2-Diethoxyethan und DL-5a. Es ergaben sich für die C–O-Bindung $-16.75 \text{ kcal mol}^{-1}$ und für die Verzweigungsinkremente^[30] O-Methyl -1.11 , O-Iso -3.17 und O-Neo $4.60 \text{ kcal mol}^{-1}$. Die Zahl der Bindungen mit freier Rotation, für die jeweils ein Beitrag von $0.36 \text{ kcal mol}^{-1}$ addiert werden muß, um $\Delta H_f^0(\text{g})$ zu erhalten, sind in Tab. 3 angegeben. Die Strukturen der Radikale 6 ergaben sich mit dem MM2-Programm unter Verwendung der in Lit.^[27] angegebenen Parameter für die Berechnung von Benzyl- und Alkylradikalen, ergänzt mit denen für α -Alkoxy-Radikale nach Lit.^[11]. Die Spannungsenthalpie H_s wurde nicht nach Allingers Verfahren^[22,30], sondern mit spannungsfreien Gruppeninkrementen^[12,23] errechnet.

Röntgenstrukturanalyse von meso-5a: Kristallgröße $0.15 \times 0.15 \times 0.3 \text{ mm}$; Summenformel $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$, Molmasse 270.37; $a = 719.0(2)$, $b = 1693.9(5)$, $c = 655.6(2) \text{ pm}$, $\alpha = 93.93(2)$, $\beta = 109.25(2)$, $\gamma = 90.39(2)^\circ$, $V = 751.7(8) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 2$, die asymmetrische Einheit besteht aus zwei halben Molekülen *meso*-5a, $d_{\text{ber}} = 1.194 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; Kristallsystem triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$. Diffraktometer: SynTex P3, Strahlung: Mo- K_{α} , Monochromator: Graphit. Meßmethode: ω -Scan, Meßbereich $[\Theta]$: $1.75 - 27.5^\circ$. Ausschnitt reziprokes Gitter: $h = -9 \rightarrow 8$, $k = -22 \rightarrow 21$, $l = 0 \rightarrow 8$. Anzahl unabhängiger Reflexe 1501, Anzahl Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$ 1494. Linearer Absorptionskoeffizient 0.07 mm^{-1} . Absorptionskorrektur ψ -Scan. Auswertung: SHELXTL^[31]; Verhältnis von Parametern/ $F_0 = 6.05$. $R = 0.036$, $R_w = 0.035$. Die relative Anordnung der Atome zeigt Abb. 2^[32].

^[11] 11. Mitteilung: H. Birkhofer, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1023–1030.

^[2] ^[2a] Aus der Dissertation H. Birkhofer, Universität Freiburg, **1986**. – ^[2b] Teilweise vorveröffentlicht: H. Birkhofer, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt in *Substituent Effects in Radical Chemistry* (Hrsg.: H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Merenyi), NATO ASI, **1986**, Serie C, Bd. 189, S. 199–218; H. Birkhofer, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *1*, 185–188.

^[3] C. Rüchardt, H.-D. Beckhaus, *Top. Curr. Chem.* **1985**, *130*, 1–22.

^[4] C. Rüchardt, *Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie der Wissenschaften Math.-nat. Klasse* **1984**, 3–23.

^[5] Die Dissoziationsspannung $D_s = H_s(1) - H_s(2)$ ist die bei der Dissoziation von 1 freiwerdende Spannungsenthalpie.

^[6] G. Leroy, M. Sana, C. Wilante, *Mol. Struc.* **1991**, *234*, 303.

^[7] D. J. Pasto, R. Krasnansky, C. Zercher, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3062–3072.

^[8] F. G. Bordwell, T. Gallagher, X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3495–3497.

^[9a] H. G. Viehe, R. Merenyi, L. Stella, Z. Janousek, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 982–997; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 917.

– ^[9b] H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Merenyi, L. Stella, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 148–154.

^[10] R. Sustmann, H. G. Korth, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1990**, *26*, 131–178.

^[11] H. Birkhofer, J. Hädrich, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 592–594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 573.

^[12] H.-D. Beckhaus, B. Dogan, S. Verevkin, J. Hädrich, C. Rüchardt, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 313–314; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 320 und dort zitierte Literatur.

^[13] Siehe z. B. J. Pakusch, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1191–1198; M. Zamkanej, J. H. Kaiser, H. Birkhofer, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3216–3234.

^[14] R. Schulze, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *J. Prakt. Chem.* **1990**, *332*, 325–330.

^[15] R. Schulze, Dissertation, Universität Freiburg, **1992**.

^[16] G. E. Hartzell, C. J. Bredeweg, B. Loy, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 3119–3121.

^[17] C. A. Brown, D. Barton, *Synthesis* **1974**, *1*, 434–436.

^[18] H. Ishikawa, T. Mukaiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 2059–2063.

^[19] s. C. Rüchardt, H.-D. Beckhaus, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 531–540; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 529 und dort zitierte Literatur.

^[20] ^[20a] G. Kratt, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1748–1764. – ^[20b] H.-D. Beckhaus, K. J. McCullough, H. Fritz, C. Rüchardt, B. Kitschke, H.-J. Lindner, D. A. Dougherty, K. Mislow, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 1867–1883.

^[21] K. Mislow, M. Raban, *Top. Stereochem.* **1967**, *1*, 1.

^[22] ^[22a] N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8127–8134. – ^[22b] H. Dodziuk, H. von Voithenberg, N. L. Allinger, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 2811–2819. – ^[22c] L. Noerslov-Lauritzen, N. L. Allinger, *J. Comp. Chem.* **1984**, *5*, 326.

^[23] H.-D. Beckhaus, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 86–96.

^[24] Zur Diskussion der Elongation von C–C-Bindungen durch vicinale Phenyl- und Ethergruppen durch Through-Bond-Orbitalwechselwirkungen: E. Osawa, K. Kanematsu, *Molecular Structure and Energetics*, VCH Publishers, Inc. Deerfield Beach, Florida, **1986**, Bd. 3, Kap. 7; J. Ohkanda, Y. Mori, K. Maeda, E. Osawa, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1992**, *2*, 59–63.

^[25] J. D. Cox, G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London, **1970**.

^[26] B. Dogan, H.-D. Beckhaus, H. Birkhofer, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1365–1368.

^[27] A. Peyman, E. Hickl, H.-D. Beckhaus, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 713–725.

^[28] H.-D. Beckhaus, J. Schoch, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 1369–1383.

^[29] ^[29a] R. J. Cvetanovič, D. L. Singleton, G. Paraskevopoulos, *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 50. – ^[29b] K. Héberger, S. Kemény, T. Vidóczy, *Int. J. Chem. Kinetics* **1987**, *19*, 171–181.

^[30] N. L. Allinger, H. L. Flanagan, *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 399.

^[31] Sheldrick, G. M., *SHELXTL-System Rev. 3.0*, **1982**.

^[32] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56892, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.