

Bimolekulare Radikalbildung durch H-Transfer, 7<sup>[1]</sup>

## Katalyse der Transferhydrierung von $\alpha$ -Methylstyrol durch 9,10-Dihydroanthracen mit 7H-Benz[de]anthracen

Matthias Gerst, Jens Morgenthaler und Christoph Rüchardt\*

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Freiburg,  
Albertstraße 21, D-79104 Freiburg, FRG

Eingegangen am 14. Oktober 1993

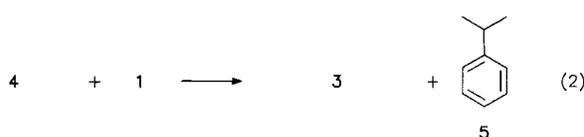
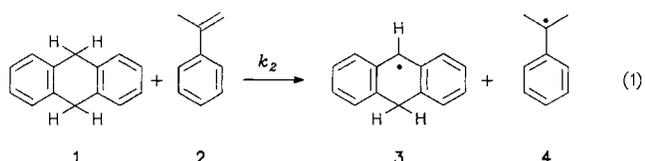
**Key Words:** Molecule-induced radical formation, kinetics of / Catalysis / ESR spectroscopy / Radical clock / Isokinetic relationship

### Bimolecular Formation of Radicals by H-Transfer, 7<sup>[1]</sup>. – Bimolecular Formation of Radicals via H-Transfer with Catalysis by 7H-Benz[de]anthracene

The transfer hydrogenation of  $\alpha$ -methylstyrene (**2**) by 9,10-dihydroanthracene (**1**) (DHA) with 7H-benz[de]anthracene (**8**) as a catalyst proceeds already at 210–260°C. Isotopic labeling, ESR spectroscopy, radical clock experiments, solvents

effects, and thermochemical calculations support the postulated stepwise radical mechanism induced by bimolecular formation of radicals.

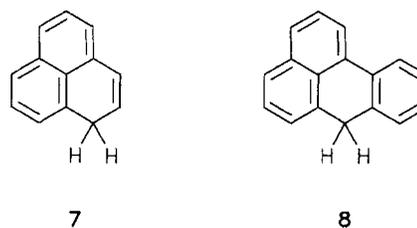
Die Transferhydrierung von  $\alpha$ -Methylstyrol (**2**) mit 9,10-Dihydroanthracen (**1**) (DHA) zu Cumol (**5**) und Anthracen (**6**) bei 270–320°C (Ausbeute >95%) stellt eine in drei Schritten ablaufende stöchiometrische Radikalreaktion dar<sup>[2]</sup>. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt  $k_2$  läßt sich durch Retro-Disproportionierung (molecule-induced radical formation, MIRF) beschreiben, eine bimolekulare Radikalbildung durch H-Transfer.



Mechanistische Studien, wie z.B. kinetische Messungen, Isotopenmarkierungsversuche, ESR, Substituenteneffekte oder thermochemische Rechnungen, belegen den radikalischen Reaktionsverlauf und schließen den Hydridtransfer oder pericyclische Reaktionen als Alternativen aus<sup>[2,3]</sup>.

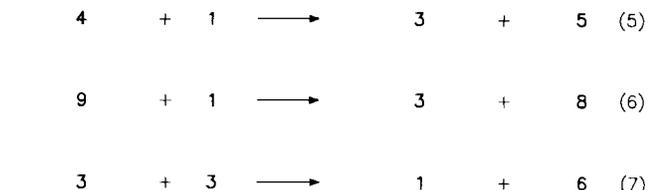
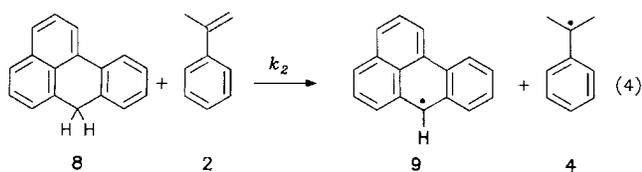
Die Transferhydrierung erlaubt eine breite Variation der H-Donor- und H-Akzeptorkomponenten<sup>[2,4,5]</sup>. Experimentelle Ergebnisse belegen, daß H-Donormoleküle mit schwacher C–H-Bindungsenthalpie  $\Delta H_{\text{diss}}$  besonders reaktiv

sind<sup>[6]</sup>. Dadurch konnten Transferhydrierungen schon bei 180°C durchgeführt werden. Als bisher reaktivster H-Donor wurde Phenalen (**7**) mit  $\Delta H_{\text{diss}}(\text{7}) = 64 \text{ kcal mol}^{-1[7]}$  untersucht<sup>[6]</sup>. Dabei trat allerdings als störende Nebenreaktion Selbsthydrierung der Doppelbindung vom Styroltyp in **7** durch weiteres **7** ein. Wir wählten deshalb 7H-Benz[de]anthracen (**8**) als H-Donor, bei dem die Doppelbindung in **7** in ein aromatisches System inkorporiert wurde und damit einer Selbsthydrierung nicht zugänglich ist. Gleichzeitig sollte sich bei ähnlicher C–H-Bindungsenthalpie  $\Delta H_{\text{diss}}(\text{8}) = 66 \text{ kcal mol}^{-1[7]}$  die Reaktivität kaum ändern.



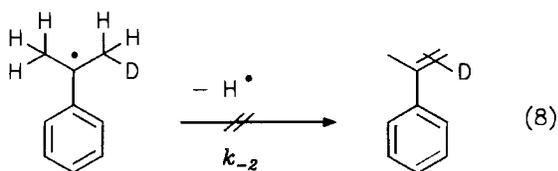
Aus 7H-Benz[de]anthracen (**8**) sollten nach dem H-Transfer 7H-Benz[de]anthryl-Radikale (**9**) entstehen, die nicht durch Disproportionierung verschwinden, wie es 9-Hydroanthryl-Radikale (**3**) möglich ist. Sie reagieren daher vermutlich unter Dimerisierung und Kondensation zu hochmolekularen Sekundärprodukten weiter<sup>[6,8]</sup>. Um diese störenden Nebenreaktionen für eine klare kinetische Studie zu unterdrücken, setzten wir der Reaktion von  $\alpha$ -Methylstyrol (**2**) (0.08 M) mit 7H-Benz[de]anthracen (**8**) (0.43 M) in Diphenylether DHA (**1**) (2.00 M) als Radikalfänger zu, wie es sich beim Studium der H-Transferhydrierung durch Phenalen (**7**) bewährt hatte<sup>[6]</sup>. Kontrollexperimente belegten, daß **1** unter den angewandten Reaktionsbedingungen (200–260°C) ausschließlich als Radikalfänger fungiert und

nicht mit  $\alpha$ -Methylstyrol (**2**) im Sinne einer MIRF reagiert. Die qualitative und quantitative Analyse der Reaktionsmischungen nach der Transferhydrierung (vgl. Abb. 2) führten zu dem Ergebnis, daß ausschließlich Cumol (**5**) und Anthracen (**6**) in Ausbeuten von >95% als Reaktionsprodukte entstanden, die Konzentration von 7H-Benz[de]anthracen (**8**) blieb konstant. Der Reaktionsverlauf läßt sich wie folgt beschreiben:



7H-Benz[de]anthracen (**8**) reagiert mit  $\alpha$ -Methylstyrol (**2**) unter bimolekularer Radikalbildung zum Cumyl-Radikal (**4**) und 7H-Benz[de]anthryl-Radikal (**9**), die beide nach Gleichung (5) und (6) von DHA (**1**) zu Cumol (**5**)<sup>[9]</sup> oder **8** abgefangen werden. Die 9-Hydroanthryl-Radikale (**3**) disproportionieren nach Gleichung (7) zu DHA (**1**) und Anthracen (**6**). Der H-Donor (**8**) wird also nicht verbraucht und wirkt im Gegensatz zu Phenalen (**7**) als stabiler Katalysator. Das Prinzip der Katalyse der Transferhydrierung, das erstmals für **7** entdeckt wurde<sup>[6]</sup>, wird also nun durch einen stabilen Kohlenwasserstoff-Katalysator bestätigt. Damit ist gezeigt, daß es auch bei der pyrolytischen Kohleverflüssigung<sup>[10]</sup> wirksam sein kann.

Isotopenmarkierungsexperimente mit [D<sub>2</sub>]-7H-Benz[de]-anthracen<sup>[11]</sup> und [D<sub>4</sub>]DHA<sup>[11]</sup> bestätigen, daß im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ein H-Atom übertragen wird (Gleichung 4). Mit GC-MS-Analysen der Reaktionsprodukte aus diesen Isotopenmarkierungsexperimenten (Umsatz 77%) wurde ausschließlich [D<sub>2</sub>]Cumol nachgewiesen. Im verbleibenden  $\alpha$ -Methylstyrol (**2**) war der Deuteriumeinbau <0.6% bezogen auf die Anfangskonzentration von **2**. Im Falle einer Rückreaktion  $k_{-2}$  sollten nach Gleichung (8) [D<sub>1</sub>]- $\alpha$ -Methylstyrol und folglich auch [D<sub>3</sub>]Cumol oder noch höher deuterierte Produkte entstehen.



Damit konnte die Irreversibilität der Reaktion nach Gleichung (4) unter den angewendeten Bedingungen experimentell nachgewiesen werden. Offensichtlich werden die Cumyl-Radikale (**4**) durch den hohen Überschuß an H-Donoren (**1** und **8**) schnell dem Gleichgewicht entzogen. Die Reak-

tionsgeschwindigkeitskonstante  $k_2$  ist allein geschwindigkeitsbestimmend. Damit ist eine eindeutige kinetische Analyse gewährleistet.

Der Nachweis des intermediär gebildeten Radikals **4** aus der H-Akzeptor- und des Radikals **9** aus der H-Donorkomponente erfolgte mit unterschiedlichen Methoden. Führt man die Transferhydrierung im ESR-Spektrometer durch, so ließ sich bei Raumtemperatur zunächst kein ESR-Spektrum aufnehmen, beim Aufheizen auf 250°C wurde dann ein ESR-Spektrum in hoher Auflösung und Intensität beobachtet. Bei Abkühlen auf Raumtemperatur konnten wie erwartet keine Radikale mehr nachgewiesen werden. Die Aufheiz- und Abkühlzyklen ließen sich mehrmals wiederholen. In unabhängigen Versuchen wurde aus 7H-Benz[de]anthracen (**8**) das gleiche ESR-Spektrum aufgenommen<sup>[12]</sup>, folglich handelte es sich bei dem ESR-Spektrum der Transferhydrierung um das des 7H-Benz[de]anthryl-Radikals (**9**).

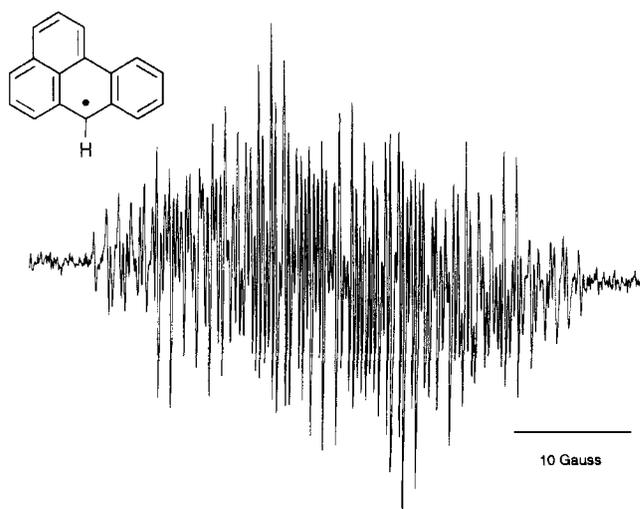
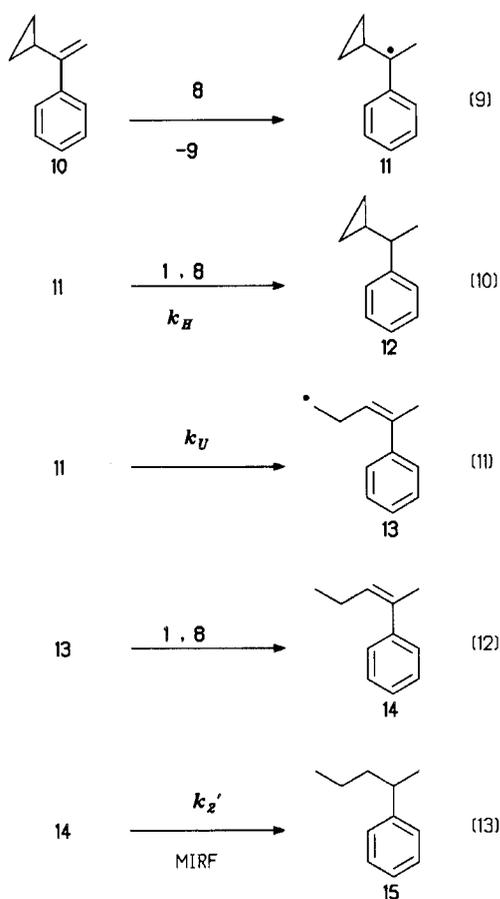


Abb. 1. ESR-Spektrum des 7H-Benz[de]anthryl-Radikals (**9**). Zusammensetzung der Reaktionsmischung:  $\alpha$ -Methylstyrol (**2**) ( $c = 0.08$  M), 7H-Benz[de]anthracen (**8**) ( $c = 0.43$  M), DHA (**1**) ( $c = 2.00$  M) in Diphenylether, bei ca. 250°C. — ESR-Meßbedingungen: Feldmitte 3330 Gauss, Modulation 0.16 Gauss, Mikrowellenfrequenz 9.323 GHz, 20 mW Leistung. Kopplungskonstanten siehe Lit.<sup>[12]</sup>

Die Cumyl-Radikale (**4**) und die 9-Hydroanthryl-Radikale (**3**) sind unter den angewandten Reaktionsbedingungen ESR-spektroskopisch nicht nachzuweisen, sie unterliegen einer schnellen H-Übertragung (Radikale **4**) oder einer Disproportionierung (Radikale **3**)<sup>[13]</sup>.

Die korrespondierenden Radikale des H-Akzeptors wurden indirekt mit einer Radical Clock nachgewiesen<sup>[14]</sup>. Dazu wählten wir  $\alpha$ -Cyclopropylstyrol (**10**) als Modellverbindung für  $\alpha$ -Methylstyrol (**2**) in der Hoffnung, die Folgeprodukte **14** und **15** der radikalischen Umlagerung gaschromatographisch nachzuweisen. Für die Transferhydrierung wird der in den Gleichungen (9)–(13) angegebene Reaktionsverlauf erwartet.

Die Transferhydrierung von **10** durch 7H-Benz[de]anthracen (**8**) führt zum  $\alpha$ -Cyclopropylstyryl-Radikal (**11**), welches entweder durch H-Übertragung ( $k_H$ ) zu 1-Cyclopropyl-1-phenylethan (**12**) (Gl. 10) oder unter Umlagerung ( $k_U$ ) zum Radikal **13** weiterreagiert (Gl. 11). Das umgelagerte Radikal **13** führt nun durch H-Übertragung zum Al-



ken **14** oder nach weiterer Transferhydrierung seiner Doppelbindung zu 2-Phenylpentan (**15**) (Gl. 12 und 13).

Für diese Experimente wurde das Alken **10** ( $c = 0.08$  M) mit 7*H*-Benz[de]anthracen (**8**) ( $c = 0.08$ – $1.60$  M) und DHA (**1**) ( $c = 2.00$  M) in Diphenylether 15 h bei  $200^\circ\text{C}$  zur Reaktion gebracht. Kontrollversuche ohne Zusatz von **8** belegten die thermische Stabilität von **10** bei  $200^\circ\text{C}$ , erst ab  $230^\circ\text{C}$  stellten wir thermische Instabilität fest. Im Reaktionsgemisch ließ sich nach der Transferhydrierung von **10** das typische Umlagerungsprodukt **15** der radikalischen Zwischenstufe **13** nachweisen (siehe Exp. Teil). Eine quantitative Bestimmung von  $k_H$  war nicht möglich, weil die radikalische Umlagerung nach Gleichung (11) reversibel ist<sup>[15]</sup>.

Die Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  der Transferhydrierung von  $\alpha$ -Methylstyrol (**2**) durch 7*H*-Benz[de]anthracen (**8**) im Temperaturbereich  $220$ – $260^\circ\text{C}$  wurden mit Hilfe der Ampullentechnik und anschließender GC-Analyse bestimmt<sup>[6]</sup>. Ein typischer Verlauf der Zeit-Umsatz-Kurve ist in Abb. 2 dargestellt. Die konstante Massenbilanz von **2** + **5** beweist den einheitlichen Reaktionsverlauf.

Nach dem obigen Reaktionsschema (Gl. 4–7) wurde  $k_2$  nach einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo 1. Ordnung bestimmt.

$$-\frac{d[2]}{dt} = k_2 [2]_t [8]_0 \quad (14)$$

$$\ln \frac{[2]_0}{[2]_t} = k_2 [8]_0 t \quad (15)$$

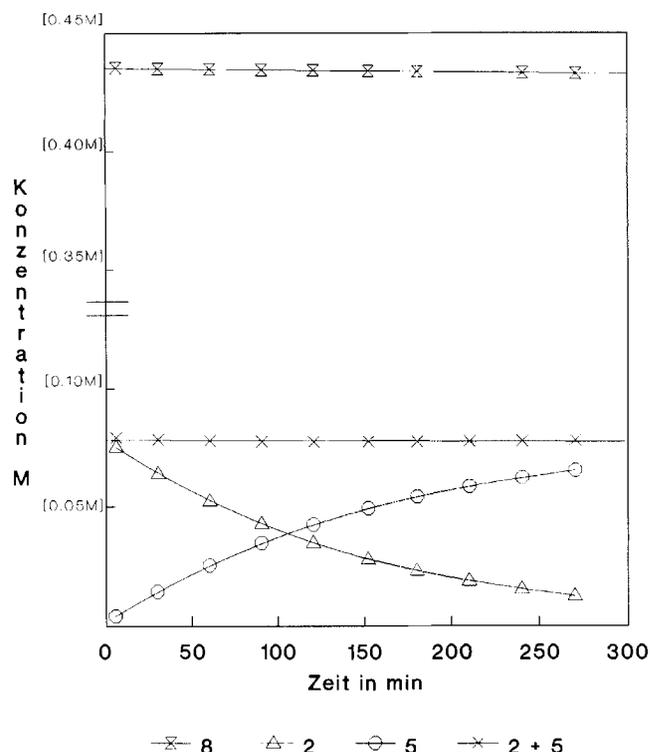


Abb. 2. Zeit-Umsatz-Kurve der Transferhydrierung von  $\alpha$ -Methylstyrol (**2**) ( $c = 0.08$  M) durch DHA (**1**) ( $c = 2.00$  M) mit 7*H*-Benz[de]anthracen (**8**) ( $c = 0.43$  M) als Katalysator bei  $230.0^\circ\text{C}$  in Diphenylether

Tab. 1. Kinetische Daten der Transferhydrierung von  $\alpha$ -Methylstyrol (**2**) ( $c = 0.08$  M) durch DHA (**1**) ( $c = 2.00$  M) mit 7*H*-Benz[de]anthracen (**8**) ( $c = 0.43$  M) als Katalysator in Diphenylether

T [ $^\circ\text{C}$ ] <sup>[a]</sup>	$k_2 \cdot 10^4$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	$\alpha$ [%]	Umsatz ( <b>2</b> ) [%] <sup>[b]</sup>
220.3	$1.98 \pm 0.04$	2.2	75
230.0	$3.11 \pm 0.10$	3.3	82
240.2	$5.27 \pm 0.08$	1.5	82
251.0	$9.57 \pm 0.19$	2.0	88
251.0 <sup>[c]</sup>	$3.59 \pm 0.04$	1.1	77
251.0 <sup>[d]</sup>	$11.40 \pm 0.32$	2.8	91
251.0 <sup>[e]</sup>	$10.74 \pm 0.15$	1.4	78
259.0	$12.45 \pm 0.08$	0.7	93
	$\Delta H^\ddagger = 23.77 \pm 0.94$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]		
	$\Delta S^\ddagger = -28.23 \pm 1.84$ [cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]		
	$\Delta G^\ddagger_{300^\circ\text{C}} = 39.95 \pm 0.97$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]		

<sup>[a]</sup>  $T \pm 0.5^\circ\text{C}$ . – <sup>[b]</sup> Meßbereich, die Umsetzung von **2** ist bis  $>95\%$  möglich. – <sup>[c]</sup>  $\alpha$ -Methylstyrol (**2**) ( $c = 0.08$  M), [D<sub>2</sub>]-7*H*-Benz[de]anthracen<sup>[11]</sup> ( $c = 0.43$  M) und [D<sub>4</sub>]DHA<sup>[11]</sup> ( $c = 2.00$  M) in Diphenylether. – <sup>[d]</sup> Lösungsmittel *o*-Dichlorbenzol. – <sup>[e]</sup> Lösungsmittel *N*-Methylacetamid.

Durch rechnerische oder graphische Auswertung mit der integrierten Formel (15) wurden bei fünf Temperaturen die Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  in Diphenylether ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 mit den berechneten Eyring-Parametern zusammengefaßt.

Die Ergebnisse bestätigen die Annahme, daß 7*H*-Benz[de]anthracen (**8**) als reaktiver H-Donor bei der radikalischen Transferhydrierung von  $\alpha$ -Methylstyrol (**2**) fungiert. Der primäre kinetische Isotopeneffekt belief sich bei  $250^\circ\text{C}$

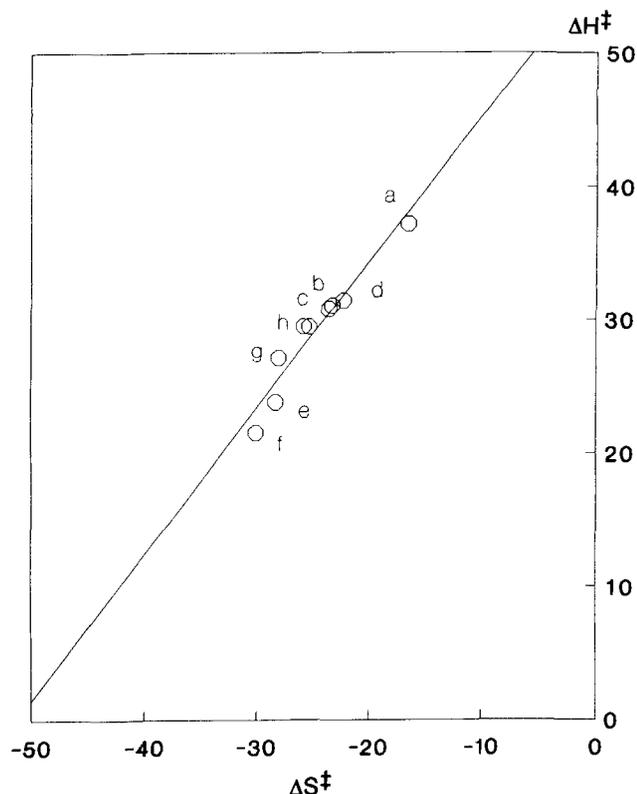


Abb. 3. Korrelation von  $\Delta H^\ddagger$  vs.  $\Delta S^\ddagger$ .  $\Delta H^\ddagger$  in [kcal mol<sup>-1</sup>],  $\Delta S^\ddagger$  in [cal mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>]. -  $\alpha(X)$  =  $\alpha$ -Methylstyrol mit *p*-Substituent X; a = Fluoren/ $\alpha$ (H); b = DHA/ $\alpha$ (H); c = DHA/ $\alpha$ (*tert*-Butyl), DHA/ $\alpha$ (OCH<sub>3</sub>) und [D<sub>4</sub>]DHA/ $\alpha$ (H); d = Xanthen/ $\alpha$ (H); e = 7*H*-Benz[*de*]anthracen/ $\alpha$ (H); f = Phenalen/ $\alpha$ (H); g = DHA/ $\alpha$ (CN); h = DHA/ $\alpha$ (Cl)

in Diphenylether auf  $k_{11}/k_{1D} = 2.66$ , wobei die Größenordnung mit bekannten Werten übereinstimmt<sup>[2]</sup>. Der Einfluß der Solvenspolarität beim Wechsel von Diphenylether ( $\epsilon_{30^\circ\text{C}} = 3.7$ ) zu *o*-Dichlorbenzol ( $\epsilon_{30^\circ\text{C}} = 9.8$ ) oder *N*-Methylacetamid ( $\epsilon_{30^\circ\text{C}} = 175.7$ ,  $\epsilon_{250^\circ\text{C}} = 34.7$ )<sup>[16]</sup> war sehr gering (Faktor 1.19 bzw. 1.12) und schließt das Auftreten von Ionen und Zwitterionen im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt aus.

Aus  $\Delta H^\ddagger$  läßt sich nach der früher abgeleiteten Gleichung (16) die C-H-Bindungsenthalpie  $\Delta H_{\text{diss}}$  von **8** zu 69.4 kcal mol<sup>-1</sup> bestimmen<sup>[6,17]</sup>.

$$\Delta H_{\text{diss}} = \Delta H_{\text{f,g}}^0(\text{H}^\bullet) + \Delta H^\ddagger - \Delta H_{\text{f,g}}^0(\mathbf{4}) + \Delta H_{\text{f,g}}^0(\mathbf{2}) \quad (16)$$

Dieser Wert ist im Vergleich zum Literaturwert [ $\Delta H_{\text{diss}}(\mathbf{8}) = 66.0$  kcal mol<sup>-1</sup>]<sup>[7]</sup> um 3.4 kcal mol<sup>-1</sup> zu hoch. Allerdings waren die aus der Korrelation von Gleichung (16) berechneten  $\Delta H_{\text{diss}}$ -Werte von vier weiteren H-Donoren ebenfalls systematisch um 1–3 kcal mol<sup>-1</sup> größer als die entsprechenden Literaturwerte<sup>[18]</sup>. Damit reiht sich auch 7*H*-Benz[*de*]anthracen (**8**) in die Korrelation von  $\Delta H_{\text{diss}}$  (Literaturwert) vs.  $\Delta H^\ddagger$  ein<sup>[6]</sup>.

Die für Transferhydrierung typische Beobachtung, daß parallel mit  $\Delta H^\ddagger$  auch  $\Delta S^\ddagger$  abgesenkt wird, bestätigte sich auch beim H-Donor **8**. In Abb. 3 ist die Korrelation von  $\Delta H^\ddagger$  vs.  $\Delta S^\ddagger$  der Transferhydrierung von verschiedenen H-Donoren mit  $\alpha$ -Methylstyrol (**2**) bzw. DHA mit *p*-substituierten  $\alpha$ -Methylstyrolen aufgetragen<sup>[19]</sup>.

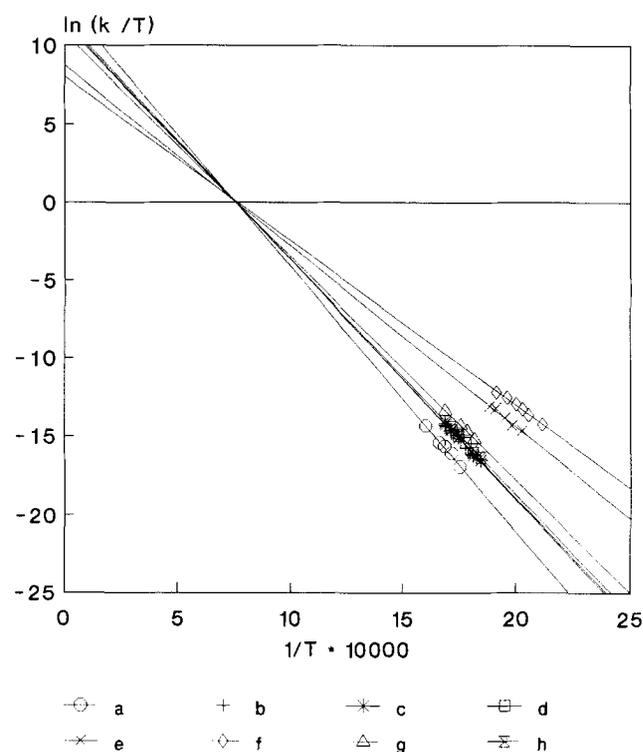


Abb. 4. Isokinetische Korrelation.  $T$  in [K]. -  $\alpha(X)$  =  $\alpha$ -Methylstyrol mit *p*-Substituent X; a = Fluoren/ $\alpha$ (H); b = DHA/ $\alpha$ (H); c = DHA/ $\alpha$ (*tert*-Butyl), DHA/ $\alpha$ (OCH<sub>3</sub>) und [D<sub>4</sub>]DHA/ $\alpha$ (H); d = Xanthen/ $\alpha$ (H); e = 7*H*-Benz[*de*]anthracen/ $\alpha$ (H); f = Phenalen/ $\alpha$ (H); g = DHA/ $\alpha$ (CN); h = DHA/ $\alpha$ (Cl)

Die lineare Beziehung zwischen  $\Delta H^\ddagger$  und  $\Delta S^\ddagger$  in einer Serie verwandter Reaktionen wird als isokinetische Beziehung bezeichnet, die Steigung  $\beta$  mit der Einheit [K] isokinetische Temperatur<sup>[19]</sup>.

$$\Delta H^\ddagger = \Delta H_0^\ddagger + \beta \Delta S^\ddagger \quad (17)$$

$\beta$  repräsentiert die Temperatur, bei der alle Reaktionen einer Serie mit der gleichen Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  verlaufen sollten. Die isokinetische Beziehung kann auch aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  der verschiedenen H-Transferreaktionen von Abb. 3 abgeleitet werden. Im Diagramm  $\ln(k_2/T)$  vs.  $1/T$  (Eyringdiagramm) schneiden sich die resultierenden Geraden annähernd in einem Punkt mit dem Abszissenwert  $1/\beta$ <sup>[19]</sup>.

Die aus Abb. 3 und 4 bestimmte isokinetische Temperatur  $\beta$  beläuft sich auf  $>1000$  K.

Die Gültigkeit der Korrelation von  $\Delta H_{\text{diss}}$  (Literaturwert) vs.  $\Delta H^\ddagger$  spricht dafür, daß die  $\Delta H^\ddagger/\Delta S^\ddagger$  Beziehung signifikant ist und nicht durch Meßungenauigkeit verursacht ist. Das Phänomen der isokinetischen Beziehung bedarf noch der mechanistischen Interpretation durch ein geeignetes Modell des Übergangszustandes.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung. M.G. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Stipendium.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: nicht korrigiert, Apparatur 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: BER-420 mit B-H15-Feldregelung und ER 048R-Mikrowellenbrücke, Fa. Bruker. – Thermolysen: Ultrathermostat NB-315 (Ölfüllung) mit elektronischer Regeleinheit R10, R20, R30, Fa. Lauda; Zinnschmelzthermostat (Eigenbau)<sup>[20]</sup> mit elektronischer Regeleinheit DTC 2/CK 01, Fa. Oxford Electronic Instruments; Platinwiderstandsthermometer Pt 100/S 1220, Fa. Systemtechnik AB. – GC: Fraktometer GC 6000, Vega-Serie 2, Fa. Carlo-Erba; Autosampler A200S, Fisons Instruments; Kapillarsäulen SE 30/25 m mit Innendurchmesser 0.32 mm, Filmdicke 0.25 µm; N<sub>2</sub>-Fluß 2 ml min<sup>-1</sup>; Flammenionisationsdetektor, Probenauftragung: 0.5 µl, split 1:20, Injektortemperatur 250°C; Temperaturprogramm 60°C für 5 min isotherm, Aufheizrate 10°C min<sup>-1</sup> bis auf 250°C, dann 25 min isotherm; Retentionszeiten in min: Cumol (**5**) (5.6),  $\alpha$ -Methylstyrol (**2**) (7.0), Dodecan (12.1), Diphenylether (15.0), DHA (**1**) (18.7), Anthracen (**6**) (20.0), 7H-Benz[de]anthracen (**8**) (25.0); elektronischer Integrator 3392 A, Fa. Hewlett-Packard.

*Durchführung der Kinetik:* siehe Lit.<sup>[6]</sup> – Verwendete Chemikalien: Diphenylether (p.a.): Fa. Janssen, GC-Reinheit >99%. – DHA (**1**): Fa. Janssen, techn. 90%, dreimal aus wasserfreiem Ethanol unter Schutzgas umkristallisiert, Schmp. 106–107°C, GC-Reinheit >99%. – Dodecan: interner GC-Standard, GC-Reinheit >99%. – [D<sub>4</sub>]DHA: siehe Lit.<sup>[6]</sup>, Deuterierungsgrad der Methylenprotonen 98.5%. –  $\alpha$ -Methylstyrol (**2**): Fa. Janssen, GC-Reinheit >99%.

*Radical-Clock-Experimente:*  $\alpha$ -Cyclopropylstyrol (**10**) ( $c = 0.08$  M) wurde mit 7H-Benz[de]anthracen (**8**) (zehn verschiedene Konzentrationen zwischen  $c = 0.08$  und 1.60 M) und DHA (**1**) ( $c = 2.00$  M) in Diphenylether 15 h bei 200°C in einer abgeschmolzenen Ampulle erhitzt<sup>[6]</sup>. 2-Phenylpentan (**15**) erschien nach der Reaktion als zusätzlicher Peak im GC mit einer Retentionszeit  $t_{\text{ret}} = 7.42$  min (GC-Bedingungen siehe oben, Temperaturprogramm: 80°C isotherm für 5 min, Aufheizrate 10°C min<sup>-1</sup> bis auf 250°C, dann 15 min isotherm). Die Identifizierung erfolgte durch den Vergleich von  $t_{\text{ret}}$  mit unabhängig synthetisiertem **15** ( $t_{\text{ret}} = 7.42$  min) und durch GC-MS (M<sup>+</sup>-Peak bei  $m/z = 148$ ). Die Ausbeute belief sich je nach Konzentration von **8** auf 20–50%. Unverbrauchtes  $\alpha$ -Cyclopropylstyrol (**10**) ( $m/z = 144$ ) und eine zweite Substanz mit einem M<sup>+</sup>-Peak von  $m/z = 146$  wurden bei gleicher Retentionszeit  $t_{\text{ret}} = 9.38$  min eluiert. Durch den M<sup>+</sup>-Peak von  $m/z = 146$  und der gleichen Retentionszeit von unabhängig synthetisierten 2-Phenyl-2-penten (**14**) ( $t_{\text{ret}} = 9.38$  min) handelte es sich bei der zweiten Substanz vermutlich um **14**. 1-Cyclopropyl-1-phenylethan (**12**) konnte als zusätzlicher Peak im GC nicht nachgewiesen werden, möglicherweise wird **12** zusammen mit **10** und **14** bei  $t_{\text{ret}} = 9.38$  min eluiert.

### Synthesen

7H-Benz[de]anthracen (**8**)<sup>[21]</sup>: 25.00 g (0.11 mol) Benzanthron (Fa. Janssen, GC-Reinheit >99%) wurden mit 7.20 g (0.19 mol) LiAlH<sub>4</sub> und 50.40 g (0.38 mol) AlCl<sub>3</sub> in 500 ml Diethylether reduziert. Das Rohprodukt wurde an Kieselgel mit Cyclohexan/Dichlormethan (2:1) chromatographiert ( $R_f = 0.7$ ) und unter Schutzgas in Ethanol gelöst. Nach Dekantieren von unlöslichen Anteilen kristallisierte bei Raumtemp. hellgelbes **8** aus, Ausb. 14.70 g (63%) (Lit.<sup>[20]</sup> 82.5%), GC-Reinheit >99%, Schmp. (Ethanol) 81.5°C (Lit.<sup>[20]</sup> 83.5–84.5°C). – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta = 4.53$  (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.23–7.36 (m, 4H, 6,8,9,10-H), 7.41 (t, 1H,  $J = 7.5$  Hz, 5-H), 7.44 (t, 1H,  $J = 7.5$  Hz, 2-H), 7.64 (dd, 1H,  $J = 7.5$

1 Hz, 4-H), 7.69 (d, 1H,  $J = 7.5$  Hz, 3-H), 7.97 (d, 1H,  $J = 7.5$  Hz, 1-H), 8.01 (d, 1H,  $J = 7.5$  Hz, 11-H).

7,7-Dideuterio-[7H]-benz[de]anthracen: In 50 ml Ethan-[D]ol (Fa. Janssen, 99.5% D) wurden 0.1 g (4.3 mmol) Natrium unter Schutzgas aufgelöst. Nach Zugabe von 541.0 mg (2.5 mmol) 7H-Benz[de]anthracen (**8**) erhitze man 6 h unter Rückfluß. Aus der gelben Lösung fiel ein weißer Niederschlag aus. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer (Schwarzfärbung) wurde mit 5 ml D<sub>2</sub>O und 50 ml Diethylether extrahiert, die organische Phase abgetrennt, getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der bräunliche Rückstand wurde sublimiert (Ölbadtemp. 100°C, 0.2 Torr), Ausb. 388 mg hellgelbe Kristalle (71%), Schmp. 77–78°C, GC Reinheit >99%. – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): Wie **8**, die Signale der Methylenprotonen waren fast verschwunden, berechneter Deuterierungsgrad >97%. Durch Mesomerie des Anions wurden auch die Positionen 1,3,4,6,8 und 10 von **8** partiell deuteriert. – MS (EI, 70 eV),  $m/z$  (%): 218 (100) [M<sup>+</sup>].

### $\alpha$ -Cyclopropylstyrol (**10**)

a) 1-Cyclopropyl-1-phenylethanol: Es wurden 10.0 g (411 mmol) Mg in 100 ml Diethylether gegeben, und unter Rühren wurde eine Lösung von 4.9 g (31 mmol) Brombenzol in 100 ml Diethylether zugegeben. Anschließend rührte man 1 h und versetzte mit 12.0 g (150 mmol) Cyclopropylmethylketon (Fa. Aldrich, GC-Reinheit >99%). Nach Beendigung der Zugabe wurde die Lösung schlagartig weiß. Man erhitze 2 h unter Rückfluß und arbeitete hydrolytisch auf. Das Rohprodukt wurde i. Vak. destilliert (126°C/35 Torr) und anschließend an Kieselgel mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> chromatographiert ( $R_f = 0.23$ ), Ausb. 11.5 g (47%), GC-Reinheit >97%. – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta = 0.52$  (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.31 (quint, 1H, CH), 1.54 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.17 (s, 1H, OH), 7.20–7.45 (m, 3H, Ar-H), 7.50–7.70 (m, 2H, Ar-H). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3600$ –3200 cm<sup>-1</sup> (s, OH), 3060, 3040 (m, Cyclopropyl-H), 2980, 2960, 2910 (m, C–H), 1590 (w, Ar-H), 760, 700 (s, Ar-H).

b) Dehydratisierung zu **10**: 3.0 g (18.5 mmol) 1-Cyclopropyl-1-phenylethanol wurden mit 1.2 g (8.8 mmol) KHSO<sub>4</sub> 1 h bei 130°C erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde an Kieselgel mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> chromatographiert ( $R_f = 0.86$ ). Die Hauptfraktion enthielt 1.55 g (10.7 mmol) **10** mit einer Reinheit von 95%, welches sich durch Spaltrohrdestillation weiter reinigen ließ (99%). – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta = 0.65$  (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.70 (quint, 1H, CH), 4.99 (s, 1H, C=CH), 5.33 (s, 1H, C=CH), 7.25–7.45 (m, 3H, Ar-H), 7.65 (m, 2H, Ar-H). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3030$  cm<sup>-1</sup> (m, Cyclopropyl-H), 2990, 2850 (m, C–H), 1610 (s, C=C), 770, 700 (s, Ar-H).

### 2-Phenyl-2-penten (**14**) und 2-Phenylpentan<sup>[22]</sup> (**15**)

a) 2-Phenyl-2-pentanol: 6.0 g (25 mmol) Mg in 25 ml Diethylether wurden mit 30.8 g (250 mmol) 1-Brompropan zur Reaktion gebracht. Zu dem Grignardreagenz tropfte man innerhalb 30 min eine Lösung von 26.5 g (220 mmol) Acetophenon in 50 ml Diethylether und erhitze 2 h unter Rückfluß. Nach hydrolytischer Aufarbeitung erhielt man 31.3 g Rohprodukt, welches durch Destillation (69–71°C/1.5 Torr) gereinigt wurde. Ausb. 21.2 g (60%), GC Reinheit >99%. – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta = 0.85$  (t,  $J = 7$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.00–1.40 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.51 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.65–1.85 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.10 (s, 1H, OH), 7.25–7.45 (m, 5H, Ar-H).

b) Dehydratisierung zu 2-Phenyl-1-penten und 2-Phenyl-2-penten (**14**): 15.2 g (94 mmol) des Alkohols wurden mit 4.5 g (54 mmol) NaHCO<sub>3</sub> 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach destillativer Reinigung (45–48°C/2 Torr) wurden 10.3 g (70 mmol) Alkengemisch (2-Phenyl-1-penten:2-Phenyl-2-penten ca. 1:2.4) isoliert. Ausb. 10.3 g

(75%). – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS) von 2-Phenyl-1-penten: δ = 0.91 (t, *J* = 7 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.47 (tq, *J* = 7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.47 (t, *J* = 7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 5.04 (s, 1H, C=CH), 5.26 (s, 1H, C=CH), 7.10–7.42 (m, 5H, Ar-H). – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS) von **14**: δ = 1.05 (t, *J* = 7 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.00 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.20 (dq, *J* = 7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 5.77 (t, *J* = 7 Hz, 1H, C=CH), 7.10–7.42 (m, 5H, Ar-H).

c) *Hydrierung des Alkengemischs zu 15*: 4.26 g (29 mmol) des Alkengemischs wurden in 50 ml Ethanol aufgenommen und an Raney-Nickel bei 25°C und 1 bar H<sub>2</sub>-Druck hydriert. Es wurden 720 ml H<sub>2</sub> verbraucht. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Filtrieren über Kieselgur wurde bei Normaldruck das Ethanol abdestilliert, dann bei 58°C/2 Torr **15**. Ausb. 0.78 g (18%), GC Reinheit > 99%. – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 1.00 (t, *J* = 6 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.38 (m, 5H, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 1.70 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.84 (tq, *J* = 6 Hz, 1H, CH), 7.20–7.50 (m, 5H, Ar-H).

- [1] 6. Mitteilung: Lit.<sup>[4]</sup>; 5. Mitteilung: M. Gerst, C. Rüchardt, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 7733–7736.  
 [2] C. Rüchardt, M. Gerst, M. Nölke, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1516; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1523–1525; 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; M. Gerst, C. Rüchardt, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 7733–7736.  
 [3] Ein pericyclischer H-Transfer ist als thermische Reaktion symmetrieverboten. Zusätzlich konnte mittels folgender Kontrollexperimente ein radikalischer Verlauf unterstützt werden: Bei der Transferhydrierung von α-Methylstyrol (**2**) mit DHA (**1**) entsteht Cumol (**5**), mit [D<sub>4</sub>]DHA [D<sub>2</sub>]Cumol und mit einer 1:1-Mischung aus **1** und [D<sub>4</sub>]DHA eine Mischung von [D<sub>0,1,2</sub>]Cumol. Die Bildung von [D<sub>1</sub>]Cumol ist mit einem pericyclischen Reaktionsverlauf nicht erklärbar, wohl aber mit einem radikalischen.  
 [4] Reduktion von Fluorverbindungen: F. Schaffer, H.-D. Beckhaus, H.-J. Rieger, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 557–563.  
 [5] Variation der Akzeptorkomponente: J. Ebenhoch, Diplomarbeit, Universität Freiburg, **1993**.  
 [6] M. Gerst, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1039–1045.  
 [7] J. Bausch, R. Gostowski, G. Jirka, D. Selmarten, G. Winter, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5805–5806.  
 [8] D. Reid, *Q. Rev., Chem. Soc.* **1965**, *19*, 274–302.

- [9] Die Cumyl-Radikale (**4**) können auch durch 7*H*-Benz[de]anthracen (**8**) abgefangen werden.  
 [10] S. E. Stein, *A Fundamental Chemical Kinetics Approach to Coal Conversion*, ACS Symposium Series 169, American Chemical Society, Washington, D.C. **1981**, Chapter 7; L. Petrakis, D. W. Grandy, *Free Radicals in Coal and Synthetic Fuels*, Elsevier, Amsterdam, **1983**.  
 [11] Deuterierungsgrad der Methylenprotonen von [9,9',10,10'-D<sub>4</sub>]DHA betrug 98.5%, der von [7,7-D<sub>2</sub>]-7*H*-Benz[de]anthracen >97%.  
 [12] Das in Abb. 1 abgebildete ESR-Spektrum konnte durch verschiedene Kontrollexperimente reproduziert werden: Thermisch aus 7*H*-Benz[de]anthracen (**8**) in Diphenylether (200–275°C), thermisch durch bimolekulare Radikalbildung von **8** mit α-Methylstyrol (**2**) (200°C) und 1-Adamantylfluordiphenylmethan (200°C)<sup>[4]</sup>, thermisch aus **8** mit AIBN (200°C) und Di-*tert*-butylhyponitrit (200°C), photolytisch aus Di-*tert*-butylperoxid bei 25°C. Folglich handelt es sich um das 7*H*-Benz[de]anthryl-Radikal (**9**). I. C. Lewis und L. S. Singer, *Magn. Reson. Chem.* **1985**, *23*, 698–704, bestimmten mittels ENDOR-Technik die Kopplungskonstanten, mit denen das ESR-Spektrum aus Abb. 1 simuliert werden konnte<sup>[14]</sup>.  
 [13] Die Cumyl-Radikale (**4**) disproportionieren nicht und gehen keine Metathesereaktion ein (z. B. mit Anthracen **6**), denn in diesen Fällen sollte bei den Isotopenmarkierungsexperimenten auch [D<sub>1</sub>]-α-Methylstyrol oder [D<sub>3</sub>]Cumol entstehen.  
 [14] D. Griller, K. U. Ingold, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 317–323.  
 [15] R. Hollis, L. Hughes, V. W. Bowry, K. U. Ingold, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4284–4287; dennoch wurde diese radikal clock von R. M. Bullock, E. G. Samsel, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6542–6544, zur Berechnung von *k*<sub>H</sub> verwendet.  
 [16] H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 807 bis 808; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 770–771, Lit.<sup>[7-9]</sup>.  
 [17] Vgl. Lit.<sup>[6]</sup>: Δ*H*<sub>f(g)</sub><sup>0</sup> (**2**) = 28.5 kcal mol<sup>-1</sup>, Δ*H*<sub>f(g)</sub><sup>0</sup> (**4**) = 35.0 kcal mol<sup>-1</sup>, Δ*H*<sub>f(g)</sub><sup>0</sup> (H<sup>•</sup>) = 52.1 kcal mol<sup>-1</sup>.  
 [18] Zur Korrelation wurden die Δ*H*<sub>diss</sub>-Werte von Lit.<sup>[6]</sup> verwendet.  
 [19] K. A. Conners, *Chemical Kinetics*, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York, Cambridge, **1990**, 368; R. C. Peterson, J. H. Markgraf, S. D. Ross, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3819 bis 3823; R. C. Peterson, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 3133–3135; O. Exner, *Prog. Phys. Org. Chem.* **1973**, *10*, 411–483.  
 [20] H.-D. Beckhaus, Dissertation, Universität Freiburg, **1975**; H.-D. Beckhaus, J. Schoch, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 1369–1383.  
 [21] B. R. Brown, A. M. S. White, *J. Chem. Soc.* **1957**, *3*, 3755 bis 3757.  
 [22] E. Berliner, F. Berliner, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 221–228.  
 [23] *Methoden Org. Chemie (Houben-Weyl)* **4. Aufl.** **1970**, Bd. 5.1a, S. 408.

[344/93]