

Zur Energiedelle von Diradikalen, V^[1]**1,3,5-Cyclohexatrien-1,4-diyl und 2,4-Cyclohexadien-1,4-diyl**Wolfgang R. Roth^{*a}, Henning Hopf^{*b}, and Carina Horn^bFakultät für Chemie der Universität Bochum^a,
Postfach 102148, D-44780 Bochum, GermanyInstitut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig^b,
Hagenring 30, D-38106 Braunschweig, Germany

Eingegangen am 9. März 1994

Key Words: Diradicals / NO and O₂ trapping / Heat of formation / Energy well / Rearrangements / Bergman cyclisation**The Energy Well of Diradicals, V^[1]. – 1,3,5-Cyclohexatriene-1,4-diyl and 2,4-Cyclohexadiene-1,4-diyl**

The energy profile of the Bergman rearrangement of (*Z*)-3-hexene-1,5-diyne (**4**) has been established from the NO and oxygen dependence of the trapping rate of the intermediate diradical **1** which leads to a heat of formation for 1,4-didehydrobenzene (**1**) of $\Delta H_f^\circ = 138.0 \pm 1.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. By the

same technique the heat of formation of 1,2,4-cyclohexatriene (**2**), generated by thermolysis of (*Z*)-1,3-hexadien-5-yne (**10**), gives $\Delta H_f^\circ = 105.1 \pm 1.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ which indicates a high diradical character for **2**.

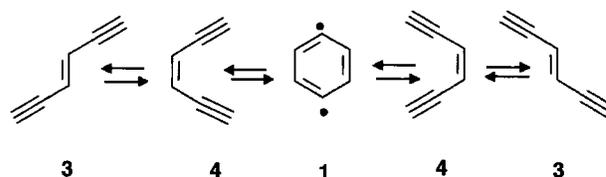
Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind zwei Diradikale, 1,3,5-Cyclohexatrien-1,4-diyl (**1**) und 1,3-Cyclohexadien-4,5-diyl (**2**), bei denen die Wechselwirkung zwischen den halbbesetzten Orbitalen aufgrund der orthogonalen Anordnung weitgehend unterbunden ist, und die durch die Allen-Diradikal-Grenzstrukturen **1a** ↔ **1b** bzw. **2a** ↔ **2b** beschrieben werden. Beide Diradikale haben weite mechanistische^[2], theoretische^[3,4] und synthetische^[5] Aufmerksamkeit gefunden, ohne daß bisher abgesicherte^[3] experimentelle Werte für ihre Bildungsenthalpien oder ihre Enthalpien bestimmt wurden.



In vorausgehenden Arbeiten in dieser Serie^[1] haben wir gezeigt, daß mit der Sauerstoff-Abfang-Technik die Energiedellen auch kurzlebiger Diradikale bestimmt werden können. Mit dieser Methode sollen nun die Dellen der Diradikale **1** und **2** vermessen und die Bildungsenthalpien dieser Diradikale abgeleitet werden. Durch Vergleich der so zugänglichen experimentellen Bildungsenthalpien mit Rechenwerten für die nichtwechselwirkenden Diradikale **1b** und **2b** soll der Diradikal-Charakter der Intermediate **1** und **2** abgeschätzt werden.

1. Bildungsenthalpie von 1**1.1 Dimeren-Bildung**

Wie von Bergman^[6] gezeigt wurde, wird **1** bei der entarteten Umlagerung von *cis*-3-Hexen-1,5-diin (**4**) durchlaufen.



Wir haben diese Reaktion für die Bestimmung der Bildungsenthalpie von **1** herangezogen. Thermolyse von **4** in der Gasphase führt bei Temperaturen > 150°C zu einer Abnahme des Substrats, deren Geschwindigkeit durch die Reaktion des Diradikals **1** mit dem Substrat **4** oder dem bei höheren Temperaturen sich bildenden geometrischen Isomeren **3**^[7] beschrieben werden kann. Diese Abfangreaktion durch das Substrat zeigt, wie die später beschriebenen Abfang-Reaktionen mit Sauerstoff oder NO eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Stoßpartner-Konzentration (SF₆),

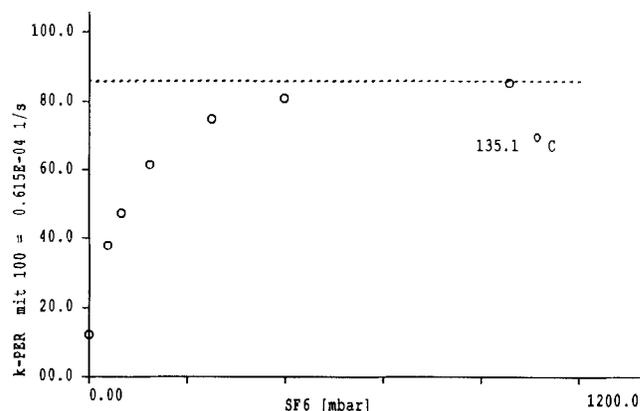
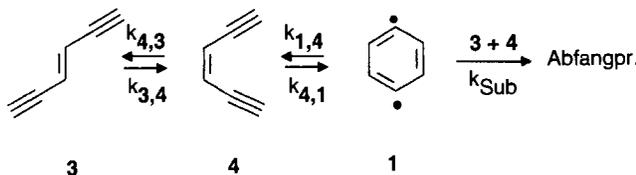


Abb. 1. Druckabhängigkeit der Abfanggeschwindigkeit (k_{per}) bei 135°C und 17 mbar Sauerstoff (berechnet aus den Daten der Tab. 8)

die, wie Abb. 1 erkennen läßt, bei Drucken > 600 mbar einen Grenzwert erreicht. Diese Beobachtung kann als Ausdruck der Druck-abhängigen Lebensdauer des intermediären Diradikals verstanden werden, wobei der maximale Wert dann erreicht wird, wenn die aus der Reaktion stammende Überschußenergie durch Stöße mit dem als Stoßpartner dienenden SF_6 abgeführt ist.

Schema 1. Mechanismus für den Massenverlust bei der Thermolyse von 4



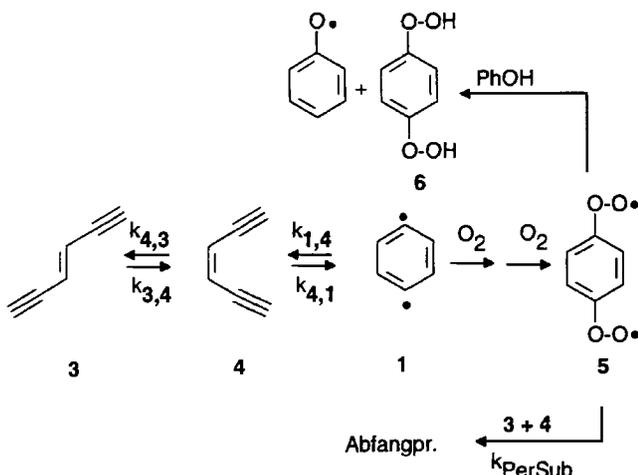
Die Geschwindigkeit für den Selbstabfang des intermediären Diradikals durch das Substrat ist bei den für die Abfangreaktionen mit O_2 oder NO verwendeten Substratkonzentrationen (10^{-6} mol l^{-1}) äußerst gering und stellt für diese Reaktionen den Blindwert dar. Wir haben diese Reaktion bei fünf Temperaturen zwischen 150 und $240^\circ C$ kinetisch analysiert. Die Geschwindigkeit der Reaktion läßt sich mit den in Schema 1 dargestellten Reaktionen beschreiben.

Die kinetische Analyse erfolgte durch Simulation des Schemas 1 und Anpassung an die in Tab. 5 zusammengestellten Meßwerte, wobei für die Optimierung eine Simplex-Routine^[13] verwendet wurde. Für die Geschwindigkeit der geometrischen Isomerisierung wurden Literatur-Daten^[7] und für $k_{4,1}$ und $k_{1,4}$ wurden die in Kapitel 1.3 ermittelten Werte verwendet. Die für k_{Sub} erhaltenen Aktivierungsparameter (s. Tab. 1) stimmen in ihrer Größenordnung mit Werten für die Radikal-Addition an Olefine überein^[8].

1.2. Sauerstoff-Abfang

Thermolyse von 4 in Gegenwart von Sauerstoff führte zu einer Abnahme des Substrates, ohne daß neue Reaktionsprodukte beobachtet wurden. Die Geschwindigkeit der Re-

Schema 2. Mechanismus für die Thermolyse von 4 in Gegenwart von Sauerstoff



aktion besitzt eine ungerade Reaktionsordnung (ca. 1.1), die auf eine konkurrierende Reaktion des Peroxy-Diradikals 5 mit dem Substrat (k_{PerSub}) deutet.

Direkt nachgewiesen werden kann diese Reaktion des Peroxy-Diradikals 5 mit dem Substrat, wenn von einem Gemisch aus 4 und 3 ausgegangen wird. Die Abnahme von 3 ist dann deutlich schneller als aufgrund der geometrischen Isomerisierung zu erwarten ist. Die Reaktion von 5 mit dem Substrat kann durch Zugabe von Phenol zurückgedrängt und bei einem hinreichenden Phenolüberschuß (ca. 20fach) gänzlich unterdrückt werden. Eine naheliegende Erklärung wäre eine schnelle Wasserstoffübertragung unter Bildung von 6 und einem Phenoxy-Radikal, das augenscheinlich nicht mehr mit dem Substrat zu reagieren vermag.

Wie Abb. 2 zeigt, besitzt die Abfanggeschwindigkeit in Gegenwart von > 600 mbar SF_6 bei $155.2^\circ C$ eine Sauerstoffabhängigkeit, wie sie für den Abfang aus einem vorgelegerten Gleichgewicht zu fordern ist^[9]. Bei hoher Sauerstoffkonzentration strebt die Abfanggeschwindigkeit einem Plateau zu. Hier werden alle Diradikale abgefangen, so daß die Abfanggeschwindigkeit hier direkt mit der Geschwindigkeitskonstante $k_{4,1}$ identifiziert werden kann. Die Auswertung erfolgte in Analogie zu Schema 3, wobei der Abfang durch NO durch die Reaktion mit Sauerstoff ersetzt wurde. Für die hiermit verbundene Geschwindigkeitskonstante wurde der Wert der NO -Reaktion (s. Kapitel 1.3) zugrunde gelegt. Die für die Auswertung verwendeten Daten sind in Tab. 6 zusammengefaßt^[10].

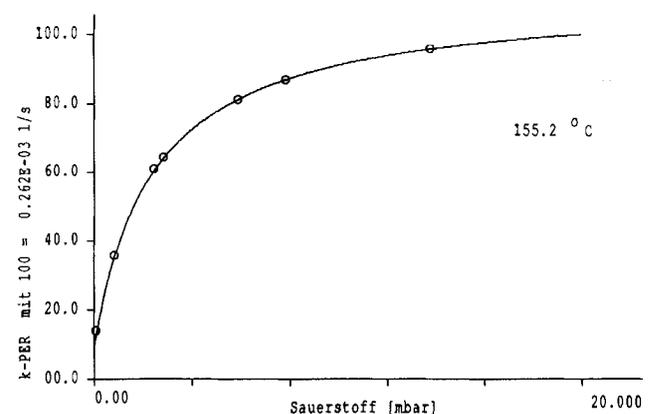


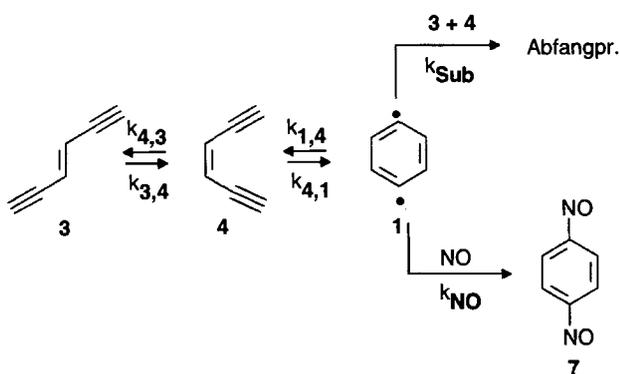
Abb. 2. Sauerstoff-Abhängigkeit der Abnahmegeschwindigkeit (k_{per}) von 4 bei $155.2^\circ C$

1.3. NO-Abfang

Die bei dem Sauerstoff-Abfang beobachtete konkurrierende Reaktion zweiter Ordnung läßt sich vermeiden, wenn NO als Abfänger gewählt wird. Thermolyse von 4 in Gegenwart von NO führt bei Temperaturen $> 150^\circ C$ zur Bildung eines neuen Produkts, das aufgrund seiner spektroskopischen Daten als *p*-Dinitrosobenzol (7)^[11] identifiziert wurde^[12]. Die Geschwindigkeit der Abfang-Reaktion pseudo-erster Ordnung wurde in der Gasphase bei fünf Temperaturen zwischen 177 und $217^\circ C$ in Abhängigkeit von der NO -Konzentration in Gegenwart von > 600 mbar SF_6 ermittelt. Die Auswertung der Meßwerte erfolgte durch

Simulation der in Schema 3 wiedergegebenen Reaktionen und Anpassung an die in Tab. 7 aufgelisteten Daten, wobei für die Optimierung eine Simplex-Routine^[13] verwendet wurde. Wie Abb. 3a zeigt, strebt die Abfang-Geschwindigkeit bei hohen NO-Konzentrationen einem Grenzwert zu, der dem quantitativen Abfang der intermediären Diradikale entspricht, so daß diese Geschwindigkeit mit $k_{4,1}$ identifiziert werden kann.

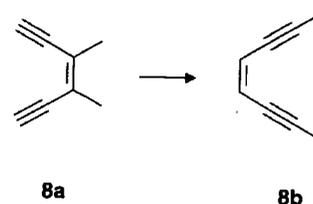
Schema 3. Mechanismus für die Thermolyse von 4 in Gegenwart von NO



Eine Aussage über $k_{1,4}$ und damit über die Enthalpie-Differenz zwischen Edukt und dem Diradikal ergibt sich aus der Temperaturabhängigkeit des linearen Anstiegs der Abfang-Kurve bei niedrigen NO-Konzentrationen (Abb.3b). Bestimmen läßt sich diese Geschwindigkeitskonstante jedoch nur, wenn wir eine Aussage über die Geschwindigkeit machen können, mit der das Diradikal 2 mit NO (k_{NO}) reagiert. Wir haben hierfür den von Zellner et al.^[14] für die Reaktion des Phenyl-Radikals mit NO ermittelten Wert verwendet. Für den mit dem NO-Abfang konkurrierenden Selbstabfang durch das Substrat (k_{Sub}) wurde der unter Kapitel 1.1 abgeleitete Wert herangezogen. Die aus der Simulation resultierenden Aktivierungsparameter für $4 \rightarrow 1$ und $1 \rightarrow 4$ sind in Tab.1 aufgelistet, wobei die Fehlerangaben nach der Methode von Nelder und Mead^[15] ermittelt wurden und sich auf eine Vertrauensgrenze von 95% beziehen.

Wie der praktisch nicht vorhandene Achsenabschnitt in Abb.3b) zeigt, ist der mit dem NO-Abfang konkurrierende Abfang durch das Substrat unter den Reaktionsbedingungen unbedeutend. Auch die geometrische Isomerisierung $4 \rightleftharpoons 3$ ist unter den Reaktionsbedingungen extrem langsam^[7] und praktisch ohne Einfluß auf die abgeleiteten Parameter.

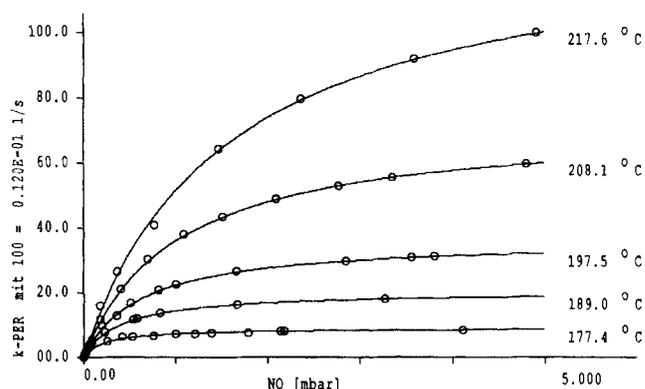
Durch die direkte Beobachtung eines Plateaus (s. Abb.3a) haben die aus den kinetischen Messungen abgeleiteten Aktivierungsparameter für die Bildung des Diradikals eine hohe Zuverlässigkeit. Die für $T = 155.2^\circ\text{C}$ sich ergebende Geschwindigkeitskonstante ($k_{4,1} = 2.0 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) stimmt sehr gut mit dem durch die Sauerstoff-Abfang-Experimente (s. Kap.1.2) ermittelten Wert ($k_{4,1} = 2.1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) überein. Die Aktivierungsparameter für die Bildung des Diradikals ($4 \rightarrow 1$) sind nahezu identisch mit denen für die Bergman-Umlagerung des Methyl-substituierten Derivats $8a \rightarrow 8b$ (s. Tab.1).



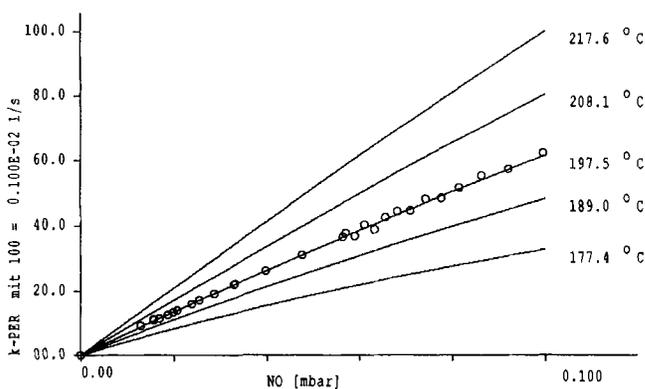
Bei der Ableitung der Geschwindigkeitskonstante $k_{1,4}$ ist die Aussage von der Qualität der verwendeten Geschwindigkeitskonstanten k_{NO} abhängig. Der hier aus der Reaktion von Phenyl-Radikalen mit NO übernommene Wert^[14] von

$$k_{NO} = 2.4 \cdot 10^9 \cdot \exp[0.57/RT] \text{ s}^{-1}$$

unterscheidet sich nur um einen Faktor <2 von dem entsprechenden Wert für die Reaktion von Alkyl-Radikalen mit NO^[16]. Wenn der Absolutwert von k_{NO} damit auch relativ unzuverlässig sein dürfte, besteht über seine Temperaturabhängigkeit kein Zweifel. Damit kommt aber auch der aus der Temperaturabhängigkeit abgeleiteten Aktivierungsenergie von $k_{1,4}$ eine sehr hohe Zuverlässigkeit zu. Die aus der NO-Reaktion resultierende Unsicherheit berührt nur den A-Faktor von $k_{1,4}$.



a) bei hoher NO-Konzentration



b) bei niedriger NO-Konzentration

Abb. 3. NO-Abhängigkeit der Abfang-Geschwindigkeit (k_{per}) von

Bemerkenswert ist die praktisch gleiche Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion des Diradikals **1** mit NO und Sauerstoff (s. Kap. 1.2). Zellner^[14] hatte überraschenderweise für das Phenyl-Radikal eine deutlich unterschiedliche Geschwindigkeitskonstante beobachtet.

1.4. Energieprofil der Umlagerung **4a** ⇌ **4b**

In Abb. 4 ist das Energieprofil der Umlagerung **4a** ⇌ **4b** abgebildet, das sich aus den Aktivierungsparametern der Tab. 1 und der Bildungsenthalpie von **4**^[17], abgeleitet aus Hydrierwärme-Messungen, ergibt. Für die Bildungsenthalpie des intermediären Diradikals **1** ergibt sich damit ein Wert von $\Delta H_f^\circ = 138.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, dem in Tab. 2 theoretische Erwartungswerte gegenübergestellt sind.

Tab. 1. Arrhenius- und Aktivierungsparameter^{a)} der Thermolyse von **4**

Reaktionen	T_m ^{b)}	E_a ^{c)}	log A	ΔH^\ddagger ^{c)}	ΔS^\ddagger ^{d)}
4 → 1	197	29.16±0.5	11.18±0.23	28.23±0.5	-10.22±1.0
1 → 4	197	20.68±0.7	14.09±0.32	19.75±0.7	3.05±1.5
3 → 4 ^[7]	676	50.0±1.0	13.8±0.24	48.1±1.0	0.32±1.2
4 → 3 ^[7]	676	50.0±1.0	13.8±0.24	48.1±1.0	0.32±1.2
8b → 8a ^[7]	171	29.63±0.1	11.10±0.04	28.75±0.1	-10.52±0.2

^{a)} Alle Fehlergrenzen beziehen sich auf eine Vertrauensgrenze von 95%. – ^{b)} [°C]. – ^{c)} [kcal · mol⁻¹]. – ^{d)} [cal · K⁻¹ · mol⁻¹].

Tab. 2. Vergleich von exp. und ber. Bildungsenthalpie von **1** sowie der Aktivierungsparameter der Bergman-Cyclisierung **4** → **1**^{a)}

Methode	exp. ^{b)}	ab initio ^{c)}	Inkrement. ^{b)}
ΔH_f° (1)	138.0±1.0 128 ± 3 ^[20]	137.5 ^[3] 151.5 ^[23] 138.0 ^[22]	136.61 ^[21]
ΔH^\ddagger (4 → 1)	28.2±0.5	28.5 ^[3] 37.8 ^[23]	
ΔH_R	8.5±1.0	8.0 ^[3] 22.0 ^[23]	
ΔH_S	-7.17±1.84	-10.2 ^[3]	

^{a)} Die Lit.-Werte wurden, soweit erforderlich, zu Vergleichszwecken auf die experimentelle Bildungsenthalpie des Substrates **4**^[17] korrigiert. – ^{b)} [kcal · mol⁻¹]. – ^{c)} [cal · K⁻¹ · mol⁻¹].

Unterstellt man, daß keine Wechselwirkung zwischen den halbbesetzten Orbitalen erfolgt, dann sollte sich die Bildungsenthalpie des Diradikals **1** durch zweimalige Wasserstoff-Abstraktion aus dem Benzol-Wert ableiten lassen: ΔH_f° (**1**) = ΔH_f° (Benzol) 19.81^[18] + 2 · 110.5^[19] (C–H-Dissoziationsenergie Benzol) – 2 · 52.1^[19] (ΔH_f° {Wasserstoff-Atom}) = 136.61 kcal · mol⁻¹. Der gegenüber der experimentellen Bildungsenthalpie geringfügig niedrigere Wert deutet an, daß **1** einen sehr hohen Diradikal-Charakter haben sollte. Cremer^[3] hatte aufgrund quantenchemischer Überlegungen hierfür einen Wert von 65% angegeben.

Die Reaktionsenthalpie von 8.5 kcal · mol⁻¹ stimmt sehr befriedigend mit dem von Cremer^[3] berechneten Wert von

8–10 kcal · mol⁻¹ überein. Auch die Aktivierungsenergie **4** → **1** von 28.2 kcal · mol⁻¹ kommt dem Rechenwert (28.5 kcal · mol⁻¹^[3]) sehr nahe.

Wie Abb. 2 sowie 3b) zeigen, ist die Abfanggeschwindigkeit auch bei sehr niedrigen Sauerstoff- bzw. NO-Konzentrationen linear von der Abfänger-Konzentration abhängig. Dieser Verlauf ist, wie in Lit.^[24] gezeigt wurde, nur bei einem Singulett-Grundzustand zu erwarten. Dieser kinetische Nachweis der Grundzustands-Multiplizität stimmt mit der aus quantenchemischen Überlegungen hergeleiteten Vorhersage überein^[3].

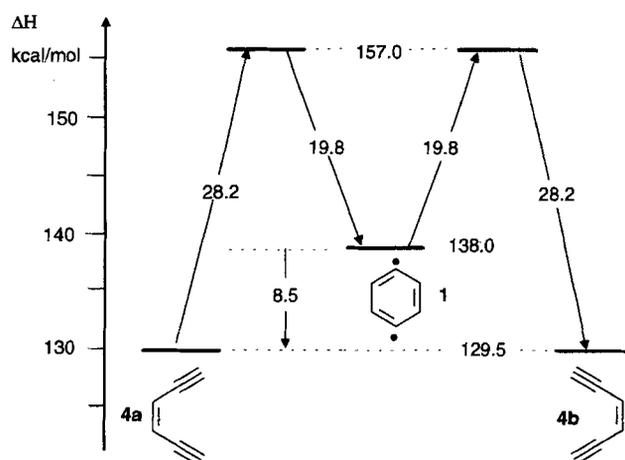
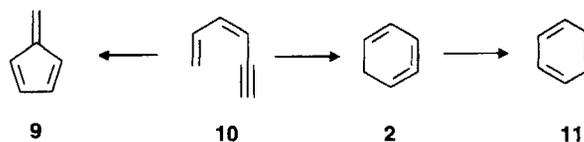


Abb. 4. Energieprofil der wechselseitigen Umlagerung **4a** ⇌ **4b**

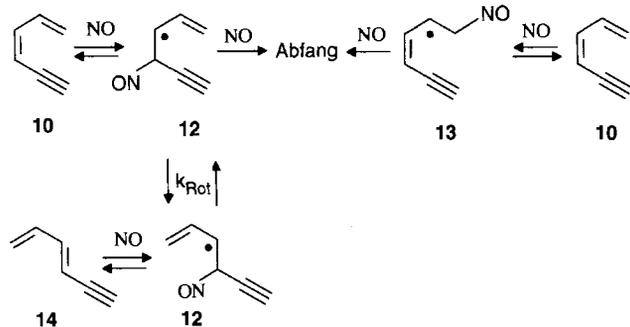
2. Bildungsenthalpie von **2**

1,2,4-Cyclohexatrien (**2**) wurde kürzlich von Christl^[25] nach der Doering-Moore-Skattebøl-Methode aus dem Dibromcyclopropan-Derivat des Bicyclo[3.1.0]hex-2-ens dargestellt und durch Abfangreaktionen strukturell identifiziert. Wir haben in Analogie zur Bergman-Umlagerung für die Generierung von **2** die Thermolyse von 1,3-Hexadien-5-in (**10**) herangezogen, bei der in konkurrierenden Reaktionen Benzol (**11**) (Hauptprodukt) und Fulven (**9**) gebildet werden^[7], wobei das Benzol durch eine 1,5-Wasserstoffverschiebung aus dem intermediären Trien **2** entstanden sein dürfte.

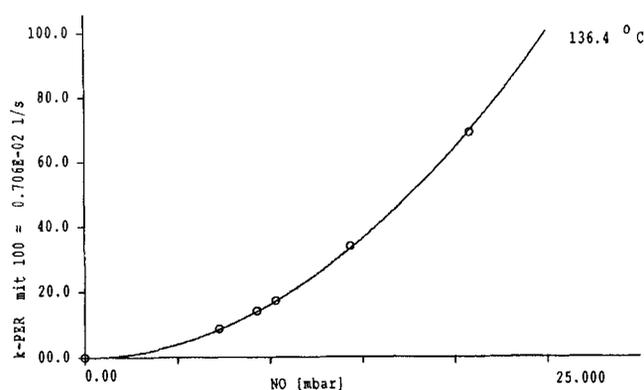


2.1. NO-Abfang

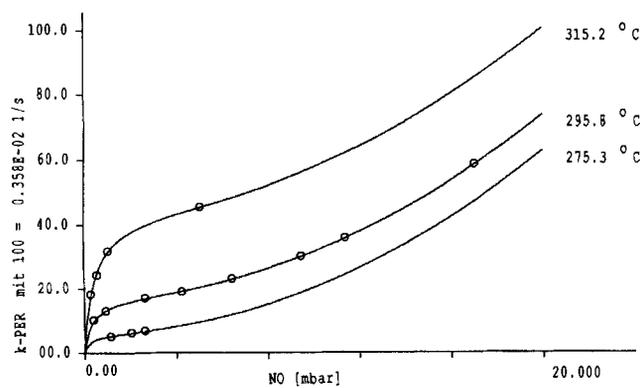
Durch Thermolyse von **10** in Gegenwart von NO läßt sich die Bildung des Benzols unterdrücken, nicht die des Fulvens **9**. Damit wird deutlich, daß die Fulvenbildung nicht über das intermediäre Diradikal **2b** erfolgt, das für die Abfangreaktion verantwortlich sein dürfte. Konkurrierend mit dieser Abfangreaktion findet eine geometrische Isomerisierung des Substrats (**10** ⇌ **14**) statt.

Schema 4. Mechanismus der NO-katalysierten Isomerisierung $10 \rightleftharpoons 14$ 

Die NO-katalysierte geometrische Isomerisierung von Olefinen ist wiederholt beobachtet worden^[26], wobei die Reaktion über die in Schema 4 am Beispiel von **10** formulierte Reaktionsfolge interpretiert wurde. Bei hohen Temperaturen ist die NO-Abspaltung aus den Radikalen **12** oder **13** schnell, und ein Abfang der intermediären Radikale durch NO wird hier nur noch bei hohen NO-Konzentrationen beobachtet, so daß die geometrische Isomerisierung auch ohne Massenverlust durchgeführt werden kann^[26]. Im Falle von **10** kann diese Abfang-Reaktion im Temperaturbereich von 100–150°C jedoch beobachtet werden.



a) bei niedrigen Temperaturen

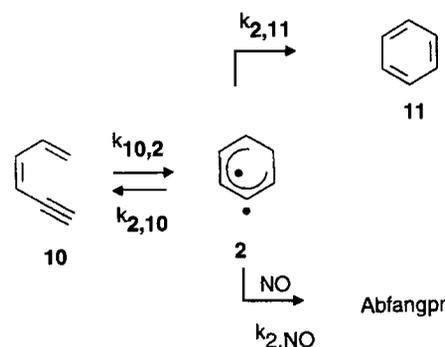


b) bei hohen Temperaturen

Abb. 5. NO-Abhängigkeit der Abnahmegeschwindigkeit (k_{per}) von **10**

Wie Abb. 5a) zeigt, läßt sich die NO-Abhängigkeit der Abfangreaktion mit den in Schema 4 formulierten Reaktionen beschreiben. Für die Bestimmung der einzelnen Geschwindigkeitskonstanten wurde der nach Schema 4 und 5 simulierte Reaktionsverlauf an die in Tab. 8 zusammengestellten Daten angepaßt. Für k_{NO} wurde in Analogie zum Abfang von **1** der von Zellner^[14] angegebene Wert verwendet. Vereinfachend wurde weiterhin $k_{12,10}$, $k_{12,14}$ und $k_{13,10}$ gleichgesetzt, und im gleichen Sinn wurde mit $k_{10,12}$ und $k_{14,12}$ verfahren. Für k_{Rot} wurde abschätzend ein Wert von 10^{13} s^{-1} angenommen.

Wie Abb. 5b) erkennen läßt, überlagert sich bei hohen Temperaturen der mit dem Quadrat der NO-Konzentration zunehmenden Abfangreaktion (Schema 4) ein zweiter Prozess, für den wir im Sinne des Reaktion-Schemas 5 den Abfang des Diradikals **2** postulieren. Wie der Kurvenverlauf bei niedrigen NO-Konzentrationen andeutet, kommt es bei Temperaturen $> 250^\circ\text{C}$ offenkundig bereits bei NO-Konzentrationen $< 10 \text{ mbar}$ zu einem quantitativen Abfang des Intermediats, was sich in dem Einlaufen in den „Plateau-Wert“ zu erkennen gibt.

Schema 5. Mechanismus für die Thermolyse von **10** in Gegenwart von NO

Wenngleich die aus den Daten der Tab. 9 berechneten Abfanggeschwindigkeiten durch die Reaktions-Schemata 4 und 5 qualitativ richtig beschrieben werden (s. Abb. 5a und 5b), erlaubt die Komplexität der Reaktionen nur eine abschätzende Bestimmung der zugrundeliegenden Aktivierungsparameter (s. Tab. 3). Für den ungestörten Abfang des Diradikals **2** sollte Sauerstoff besser geeignet sein, der sich unter den Reaktionsbedingungen nicht an Diene addiert.

2.2. Sauerstoff-Abfang

Die Thermolyse von **10** in Gegenwart von Sauerstoff führt ebenfalls zu einer Unterdrückung der Benzolbildung^[27], ohne daß eine nennenswerte konkurrierende geometrische Isomerisierung beobachtet wird. Die Abfanggeschwindigkeit folgt wieder einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung, deren Sauerstoff-Abhängigkeit in Abb. 6 wiedergegeben ist. Der Kurvenverlauf zeigt erwartungsgemäß den Abfang aus einem vorgelagerten Gleichgewicht an und läßt sich in Analogie zum NO-Abfang mit den in Schema 5 angegebenen Reaktionen simulieren. Für

die Reaktion von **2** mit Sauerstoff wurde auch hier der für die entsprechende Reaktion mit NO benutzte Wert^[14] gesetzt. Die zugrunde liegenden Aktivierungsparameter wurden durch Anpassung der nach Schema 5 simulierten Kurven an die in Tab. 10 aufgelisteten Daten ermittelt, wobei die Vorgehensweise identisch mit der bei der Analyse des 1,4-Didehydrobenzols **1** war. Wie die in Tab. 3 zusammengestellten Werte zeigen, besteht eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den durch NO- und Sauerstoff-Abfang ermittelten Ergebnissen.

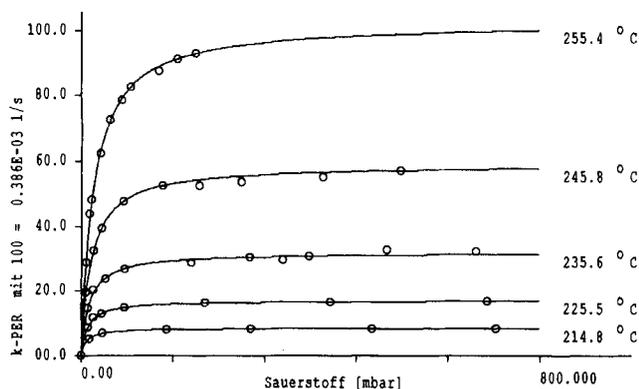


Abb. 6. Sauerstoff-Abhängigkeit der Abfanggeschwindigkeit (k_{per}) von **2**

2.3. Energieprofil der Umlagerung **10** → **11**

In Abb. 7 ist das aus den Aktivierungsparametern der Tab. 3 und der aus Hydrierwärmemessungen^[7] abgeleiteten Bildungsenthalpie des Substrates **10** sich ergebende Energieprofil der Umlagerung **10** → **11** abgebildet. Mit einer Bildungsenthalpie von $\Delta H_f^\circ = 125.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ für den geschwindigkeitsbestimmenden Übergangszustand ($\text{TS}_{2,11}$) sollte die Aktivierungsenthalpie der Reaktion ΔH^\ddagger (**10** → **11**) $125.2 - 84.73 = 40.47 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ betragen, was mit dem experimentellen Wert von $\Delta H^\ddagger = 40.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[7] ausgezeichnet übereinstimmt. Für die Bildungsenthalpie des Intermediats **2** resultiert eine Bildungsenthalpie von $\Delta H_f^\circ = 105.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, der in Tab. 4 theoretische Erwartungswerte gegenübergestellt sind.



Wie die Grenzstrukturen **2a** und **2b** andeuten, kann das Intermediat **2** entweder als Allen oder als Diradikal formuliert werden, wobei durch eine zunehmende Verdrillung des Moleküls eine zunehmend bessere Wechselwirkung zwischen den halbbesetzten Orbitalen möglich wird, die in der Allenstruktur ihren formalen Ausdruck findet.

Die maximale Bildungsenergie des Intermediats **2** sollte sich damit durch Wasserstoff-Abstraktion aus der Bildungsenthalpie des Cyclohexadienyls ergeben: ΔH_f° (Cyclohexadienyl) 50.42 ^[28] + 108.0 (Dissoziationsenergie des Vinyl-Wasserstoffs^[19]) - 52.1 (ΔH_f° {Wasserstoff-Atom} = $106.32 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Der experimentelle Wert von 105.1

Tab. 3. Arrhenius- und Aktivierungsparameter^{a)} für die Thermolyse von **10**

Reaktionen	T_m ^{b)}	E_a ^{c)}	log A	ΔH^\ddagger ^{c)}	ΔS^\ddagger ^{d)}
10 → 11 ^[7]	350	41.5±0.1	11.29±0.04	40.3±0.1	-10.3±0.2
10 → 9 ^[7]	350	45.0±0.1	11.04±0.13	43.8±0.1	-11.45±0.6
10 → 2 (O_2)	234	31.31±0.7	9.54±0.32	30.30±0.7	-17.94±1.5
10 → 2 (NO)	290	31.7	8.99	30.6	-20.67
2 → 10 (O_2)	234	10.94±0.7	11.49±0.31	9.93±0.7	-9.02±1.4
2 → 10 (NO)	290	10.9	9.38	9.8	-18.88
2 → 11 (O_2)	234	21.10±0.7	12.13±0.33	20.09±0.7	-6.09±1.5
2 → 11 (NO)	290	20.8	11.5	19.7	-9.18
12 → 10	218	8.2	13.99	7.2	2.48
10 → 12	218	13.7	7.31	12.7	-28.08
10 → 13	218	7.3	7.41	6.3	-27.63

a) Alle Fehlerangaben beziehen sich auf eine Vertrauensgrenze von 95%. - b) [°C]. - c) [$\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$]. - d) [$\text{cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$].

Tab. 4. Vergleich von exp. und berechneter Bildungsenthalpie [$\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$] von **2**

Methode	exp. diese Arbeit	AM1	Inkrem.
ΔH_f°	105.1	93.7 ^[4]	106.32 ^[21]

$\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ läßt dann erkennen, daß die Wechselwirkung zwischen den Radikalen augenscheinlich nur gering ist und mit der AM1-Methode stark überschätzt wird^[4]. Das Intermediat ist demnach ein Diradikal, und seine Struktur wird durch die Resonanzstruktur **2b** sehr viel besser beschrieben als durch die Allenstruktur **2a**.

Die Beobachtung, daß das für die Benzolbildung verantwortliche Intermediat **2** eine Bildungsenthalpie besitzt, die dem Erwartungswert des Diradikals **2b** nahekommt, läßt die mechanistische Alternative eines Vinyliden-Carbens **15** unwahrscheinlich erscheinen.

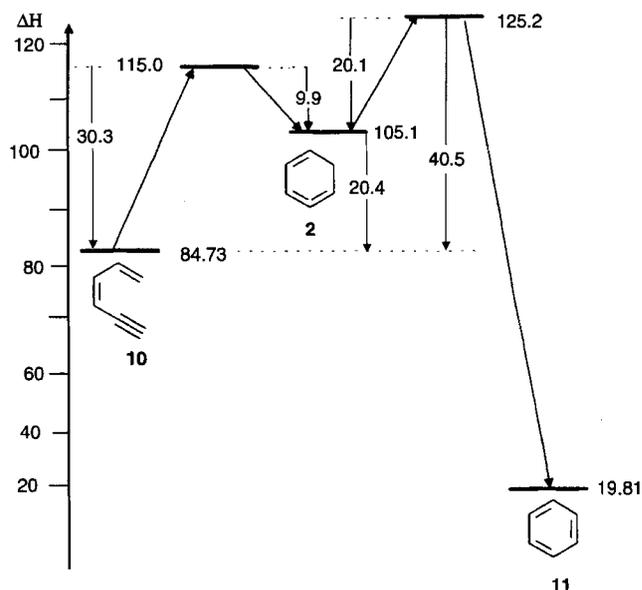
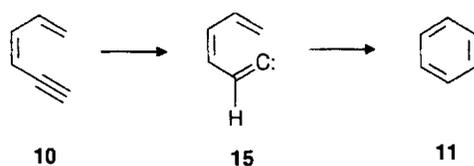


Abb. 7. Energieprofil [$\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$] der Umlagerung **10** → **11**



Wie Abb. 6 andeutet, besteht bei niedrigen Sauerstoffkonzentrationen auch für **2** eine lineare Abhängigkeit der Abfanggeschwindigkeit von der Abfängerkonzentration, womit auch hier der Singulett-Grundzustand des Diradikals angezeigt wird.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung durch Personal- und Sachmittel.

Experimenteller Teil

1. *Kinetische Messungen*: Die in Tab. 5–10 aufgelisteten Daten wurden in der in Lit.^[29] beschriebenen Apparatur und mit der dort

Tab. 5. Daten der Thermolyse von **4** in Gegenwart von 650 mbar SF₆

Temp [°C]	4 [mbar]	Zeit [s]	4 [%]
243.00	0.050	0	100.00
		800	77.87
		1800	61.96
		3200	48.72
		4500	40.68
		6000	34.77
		7300	30.75
		9000	26.84
		10100	24.73
		11500	22.72
224.40	0.050	13200	20.48
		15800	17.84
		0	100.00
		1000	72.20
		1700	60.30
		3100	45.13
		5500	30.95
202.80	0.050	7600	23.84
		8800	20.82
		9900	18.73
		11100	16.83
		0	100.00
		2100	68.64
		3500	57.48
		6500	43.88
		8200	38.62
		15500	26.07
185.90	0.050	18600	23.05
		21000	21.16
		23700	19.31
		0	100.00
		2500	72.23
		7300	45.54
		12100	32.96
		15600	27.58
		22100	20.30
		24400	18.57
154.80	0.050	28100	16.07
		0	100.00
		3300	82.00
		5800	72.16
		7500	67.34
		21400	38.60
		26700	32.78
		30400	28.88
		71800	9.40

angegebenen Technik ermittelt. Abweichend wurde für die in Tab. 7 und 9 beschriebenen Daten für die Abfangreaktion NO (Messer-Griesheim 99.5) statt Sauerstoff verwendet. SF₆ (Messer-Griesheim) wurde durch eine zwischengeschaltete Oxysorb-Patrone (Messer-Griesheim) von Sauerstoff-Spuren befreit.

Tab. 6. Daten der Thermolyse von **4** (0.05 mbar) in Gegenwart von O₂ mit >800 mbar SF₆

Temp [°C]	O ₂ [mbar]	Zeit [s]	4 [%]	3 [%]
155.2	0.136	0	100.00	0.00
		3500	80.66	0.00
		6600	68.51	0.00
		10400	57.69	0.00
		14100	49.76	0.00
		17500	43.99	0.00
		21200	38.61	0.00
		0	100.00	0.00
		1200	86.40	0.00
		2200	76.93	0.00
155.2	0.882	3200	69.04	0.00
		4400	61.10	0.00
		5400	55.05	0.00
		6400	49.88	0.00
		7500	45.06	0.00
		8900	39.61	0.00
		10700	33.91	0.00
		12200	29.80	0.00
		0	100.00	0.00
		1200	78.69	0.00
155.2	2.487	2500	62.31	0.00
		3700	50.69	0.00
		5200	39.81	0.00
		8200	25.05	0.00
		10400	18.09	0.00
		11700	15.06	0.00
		0	100.00	0.00
		2000	63.18	0.00
		3700	44.38	0.00
		4700	36.40	0.00
155.2	2.9035	6300	26.91	0.00
		7900	20.17	0.00
		9500	15.19	0.00
		0	100.00	0.00
		1000	78.05	0.00
		2000	61.52	0.00
		2800	51.35	0.00
		3500	44.11	0.00
		4000	39.44	0.00
		0	100.00	0.00
155.2	5.900	1000	73.92	0.00
		2000	56.67	0.00
		3100	42.80	0.00
		4000	34.68	0.00
		5000	27.14	0.00
		6000	21.71	0.00
		7000	17.30	0.00
		0	100.00	0.00
		1000	72.55	0.00
		2000	54.34	0.00
155.2	7.900	3000	41.44	0.00
		4000	31.85	0.00
		5000	24.83	0.00
		6000	19.60	0.00
		7000	15.36	0.00
		8200	11.69	0.00
		0	100.00	0.00
		900	76.59	0.00
		1500	65.68	0.00
		2100	55.63	0.00
155.2	13.800	3100	42.90	0.00
		4100	33.01	0.00
		5100	25.65	0.00
		0	100.00	0.00
		900	76.59	0.00
		1500	65.68	0.00
		2100	55.63	0.00
		3100	42.90	0.00
		4100	33.01	0.00
		5100	25.65	0.00
155.10	42.900	0	100.00	0.00
		900	76.59	0.00
		1500	65.68	0.00
		2100	55.63	0.00
		3100	42.90	0.00
		4100	33.01	0.00
		5100	25.65	0.00

Tab. 7. Daten der Thermolyse von **4** (0.05 mbar) in Gegenwart von NO und 1000 mbar SF₆

Temp	NO	Zeit	4	3	Temp	NO	Zeit	4	3
[°C]	{mbar}	{s}	{%}	{%}	[°C]	{mbar}	{s}	{%}	{%}
177.40	0.271	0	89.41	0.62	177.53	1.997	0	88.94	3.93
		300	73.66	0.78			300	66.09	5.74
		710	56.78	0.98			600	49.33	6.76
		1200	42.16	1.09			900	38.34	7.53
		1700	31.25	1.27			1200	27.65	7.54
		2200	23.29	1.48			1500	20.72	7.74
		2700	17.54	1.50			1800	15.50	7.77
		3500	11.16	1.29			2100	11.86	7.75
		0	99.35	0.64			2400	8.90	7.68
		177.40	0.413	290			81.05	0.82	177.41
590	65.98			0.92	300	65.81	5.28		
910	52.70			1.39	600	49.75	6.39		
1340	38.48			1.05	900	37.22	6.82		
1740	29.05			1.61	1200	27.77	7.11		
2140	21.79			1.59	1500	20.65	7.10		
2540	16.58			1.75	1800	15.47	7.17		
2940	12.43			1.54	2100	11.62	7.28		
0	99.11			0.88	2400	8.86	7.23		
177.44	0.516			250	81.49	1.34	177.47	3.796	
		500	67.53	1.60	300	61.10			10.72
		750	55.87	1.72	600	44.12			12.51
		1050	44.06	1.66	900	32.35			13.11
		1350	35.28	1.75	1200	23.86			13.31
		1650	27.97	1.79	1500	17.74			13.22
		1950	22.13	1.81	1800	13.31			13.30
		2250	17.70	1.69	2100	9.99			13.06
		2550	13.94	1.94	2400	7.44			12.98
		2850	10.89	1.90	0	92.03			0.53
177.53	0.729	300	72.46	1.94	189.00	0.247	200	76.43	0.76
		600	56.62	2.12			400	63.69	1.01
		900	44.21	2.39			610	52.83	1.13
		1200	34.67	2.47			900	41.21	1.02
		1500	27.10	2.41			1310	29.44	1.12
		1800	21.23	2.39			1650	22.23	1.24
		2100	16.64	2.35			1950	17.83	1.17
		2400	12.98	2.42			2350	12.90	1.10
		2700	10.24	2.56			2750	9.59	1.28
		0	95.35	1.77			187.81	0.581	0
250	76.37	2.58	200	67.00	1.32				
500	61.51	2.87	400	51.62	1.52				
750	49.61	2.89	600	39.59	1.61				
1050	38.45	3.03	800	30.56	1.49				
1450	27.19	3.13	1000	23.62	1.62				
1850	19.22	3.08	1200	18.27	1.61				
2250	13.58	3.04	1400	14.02	1.60				
2650	9.96	3.10	1600	10.97	1.53				
0	91.81	2.03	1800	8.41	1.58				
177.49	1.140	300	69.79	2.91	187.95	0.536	2000	6.45	1.69
		600	53.31	3.20			0	84.16	1.38
		900	41.38	3.41			200	64.55	1.67
		1200	31.59	3.54			400	50.32	1.74
		1500	24.27	3.50			600	38.70	1.92
		1850	17.89	3.58			800	30.38	2.01
		2150	13.78	3.53			1000	23.60	2.07
		2450	10.58	3.53			1200	18.12	2.08
		0	85.27	2.40			1400	14.40	2.18
		300	64.27	3.61			1600	10.95	2.07
177.40	1.306	600	48.92	4.15	187.95	0.812	1800	9.17	2.12
		900	37.18	4.14			2000	7.43	1.99
		1260	26.94	4.32			0	95.02	1.07
		1500	21.75	4.49			300	61.75	1.47
		1800	16.63	4.68			600	40.43	1.71
		2150	12.08	4.32			900	26.48	1.71
		2450	9.19	4.27			1200	17.47	1.66
		2850	6.52	4.14			1500	11.46	1.69
		0	89.24	3.50			1800	7.57	1.63
		300	66.82	5.00			2100	4.96	1.62
177.52	1.676	600	50.26	5.68	187.74	1.609	0	87.35	2.75
		900	39.31	5.83			200	63.43	3.63
		1200	28.94	6.05			400	46.12	3.51
		1500	21.96	6.17			600	33.64	4.16
		1800	16.71	6.13			800	24.46	4.07
		2100	12.75	6.17			1000	17.94	4.19
		2400	9.71	6.08			1200	13.10	4.06

Tab. 7 (Fortsetzung)

Temp	NO	Zeit	4	3	Temp	NO	Zeit	4	3		
[°C]	[mbar]	[s]	[%]	[%]	[°C]	[mbar]	[s]	[%]	[%]		
187.81	3.111	1400	9.46	4.18	197.02	0.816	2400	1.25	3.92		
		1600	6.97	3.94			2710	0.69	3.88		
		1800	5.11	9.97			0	95.84	4.16		
		2000	3.67	3.86			300	48.55	5.09		
		0	84.13	4.81			600	24.95	5.39		
		200	59.28	6.55			900	12.89	5.27		
		400	42.07	7.20			1200	6.78	5.31		
		600	29.97	7.45			1500	3.43	5.15		
		800	21.37	7.52			1800	1.91	5.16		
		1000	15.33	7.48			2100	1.03	5.09		
		1200	11.08	7.47			0	93.13	6.87		
		1400	7.96	7.18			300	45.29	8.28		
		1600	5.68	7.16			600	21.49	8.97		
1800	4.10	7.03	900	10.39	9.04						
197.46	0.035	0	99.03	0.97	1200	5.21	8.78				
		500	86.80	1.11	1500	2.41	9.23				
		1300	73.88	2.12	1800	1.39	8.61				
		2200	63.82	2.38	2100	0.73	9.17				
		3100	56.35	2.53	0	95.44	4.56				
		4100	51.29	2.62	300	43.71	5.69				
		5500	45.15	2.60	600	20.28	5.95				
		6900	40.50	2.55	900	9.38	5.86				
		0	99.32	0.68	1200	4.44	5.81				
		500	81.44	1.40	1500	2.05	5.64				
		1100	66.35	1.94	1800	0.80	5.45				
		1900	52.72	2.43	0	87.72	12.28				
		2900	41.28	2.61	200	48.72	12.40				
3900	33.38	2.74	400	27.18	12.61						
5400	25.04	2.73	600	15.55	12.54						
6900	19.66	2.66	800	8.88	12.15						
8400	16.02	2.63	1000	5.16	11.94						
9900	12.94	2.48	1200	2.99	11.64						
11440	10.86	2.41	1400	1.76	11.28						
197.21	0.100	0	99.08	0.92	1750	0.81	10.90				
		300	82.17	2.02	0	90.67	9.33				
		600	69.14	2.79	300	37.99	11.04				
		900	58.52	3.01	600	16.01	11.07				
		1200	50.09	3.25	900	6.89	10.92				
		1500	43.28	3.75	1200	3.04	10.39				
		1800	37.45	3.73	1500	1.36	9.98				
		2200	31.31	3.72	1800	0.64	9.74				
		2600	26.21	3.99	0	93.51	6.49				
		3050	21.60	3.84	300	38.31	9.51				
		3550	17.77	5.11	600	15.68	10.52				
		4150	13.94	3.89	900	6.41	10.46				
		4950	10.35	3.71	1200	2.89	10.36				
5990	6.97	3.60	1500	1.34	9.89						
197.01	0.224	0	98.48	1.52	1800	0.62	9.29				
		300	67.38	2.22	0	92.67	0.81				
		620	46.01	2.27	500	61.80	1.39				
		920	32.43	2.24	800	48.95	1.64				
		1220	23.39	2.53	1100	39.29	1.77				
		1520	16.70	2.52	1400	31.99	1.82				
		1820	12.23	2.52	1700	26.42	1.85				
		2120	8.90	2.53	2000	22.11	1.79				
		2420	6.40	2.96	2300	18.52	1.85				
		2720	4.84	2.56	2620	15.30	2.87				
		3150	3.11	2.43	3000	12.38	2.09				
		3750	1.77	2.20	0	78.32	0.75				
		0	96.49	3.51	150	59.92	0.99				
300	58.98	4.23	300	46.68	1.10						
600	36.21	4.75	450	36.79	1.29						
900	22.31	4.74	600	29.23	1.33						
1200	14.41	4.98	750	23.36	1.48						
1500	9.07	4.90	900	18.74	1.40						
1800	5.64	4.74	1100	14.09	1.41						
2100	3.43	4.74	1300	10.86	1.43						
2400	2.32	4.83	1850	5.06	1.40						
196.99	0.525	0	96.86	3.14	2400	2.44	1.37				
		300	53.95	3.94	0	63.87	1.54				
		600	30.56	4.21	200	36.75	1.81				
		900	17.28	4.17	400	21.51	2.14				
		1200	9.87	4.17	500	16.88	1.93				
		1500	5.81	4.09	650	11.48	2.10				
		1800	3.20	3.98	750	8.92	2.05				
		2100	1.91	4.00	900	6.09	1.92				
		196.85	1.627	0	95.44	4.56	197.07	2.767	0	87.72	12.28
				300	43.71	5.69			200	48.72	12.40
				600	20.28	5.95			400	27.18	12.61
				900	9.38	5.86			600	15.55	12.54
				1200	4.44	5.81			800	8.88	12.15
1500	2.05			5.64	1000	5.16			11.94		
1800	0.80			5.45	1200	2.99			11.64		
0	95.44			4.56	1400	1.76			11.28		
300	43.71			5.69	1750	0.81			10.90		
600	20.28			5.95	0	90.67			9.33		
900	9.38			5.86	300	37.99			11.04		
1200	4.44			5.81	600	16.01			11.07		
1500	2.05			5.64	900	6.89			10.92		
1800	0.80	5.45	1200	3.04	10.39						
196.91	3.447	300	37.99	11.04	1500	1.36	9.98				
		600	16.01	11.07	1800	0.64	9.74				
		900	6.89	10.92	0	93.51	6.49				
		1200	3.04	10.39	300	38.31	9.51				
		1500	1.36	9.98	600	15.68	10.52				
		1800	0.64	9.74	900	6.41	10.46				
		0	93.51	6.49	1200	2.89	10.36				
		300	38.31	9.51	1500	1.34	9.89				
		600	15.68	10.52	1800	0.62	9.29				
		900	6.41	10.46	0	92.67	0.81				
		1200	2.89	10.36	500	61.80	1.39				
		1500	1.34	9.89	800	48.95	1.64				
		1800	0.62	9.29	1100	39.29	1.77				
0	90.67	9.33	1400	31.99	1.82						
300	37.99	11.04	1700	26.42	1.85						
600	16.01	11.07	2000	22.11	1.79						
900	6.89	10.92	2300	18.52	1.85						
1200	3.04	10.39	2620	15.30	2.87						
1500	1.36	9.98	3000	12.38	2.09						
1800	0.64	9.74	0	78.32	0.75						
0	93.51	6.49	150	59.92	0.99						
300	38.31	9.51	300	46.68	1.10						
600	15.68	10.52	450	36.79	1.29						
900	6.41	10.46	600	29.23	1.33						
1200	2.89	10.36	750	23.36	1.48						
1500	1.34	9.89	900	18.74	1.40						
1800	0.62	9.29	1100	14.09	1.41						
0	92.67	0.81	1300	10.86	1.43						
500	61.80	1.39	1850	5.06	1.40						
800	48.95	1.64	2400	2.44	1.37						
1100	39.29	1.77	0	63.87	1.54						
1400	31.99	1.82	200	36.75	1.81						
1700	26.42	1.85	400	21.51	2.14						
2000	22.11	1.79	500	16.88	1.93						
2300	18.52	1.85	650	11.48	2.10						
2620	15.30	2.87	750	8.92	2.05						
3000	12.38	2.09	900	6.09	1.92						
0	78.32	0.75									
150	59.92	0.99									
300	46.68	1.10									
450	36.79	1.29									
600	29.23	1.33									
750	23.36	1.48									
900	18.74	1.40									
1100	14.09	1.41									
1300	10.86	1.43									
1850	5.06	1.40									
2400	2.44	1.37									
0	63.87	1.54									
200	36.75	1.81									
400	21.51	2.14									
500	16.88	1.93									
650	11.48	2.10									
750	8.92	2.05									
900	6.09	1.92									

Tab. 7 (Fortsetzung)

Temp	NO	Zeit	4	3	Temp	NO	Zeit	4	3
[°C]	[mbar]	[s]	[%]	[%]	[°C]	[mbar]	[s]	[%]	[%]
208.43	0.715	1050	4.12	1.92	217.65	0.216	0	99.09	0.91
		1200	2.84	2.09			150	73.77	1.28
		1350	2.00	1.88			300	56.33	1.42
		0	95.09	4.91			450	43.83	1.64
		200	45.27	5.03			600	34.43	1.76
		400	22.68	5.04			750	27.43	1.70
		600	11.71	5.43			900	22.04	1.80
		800	5.69	5.19			1150	15.42	1.78
		1000	2.89	5.36			1400	10.91	1.69
		1200	1.50	2.23			1670	7.67	1.71
208.16	1.10	1400	1.21	5.39	217.64	0.402	0	69.97	0.97
		0	42.07	2.33			105	48.44	1.18
		100	28.39	2.41			205	34.78	1.31
		200	18.00	2.43			305	24.92	1.41
		300	12.26	2.52			405	17.98	1.35
		400	8.39	2.40			505	13.08	1.41
		500	5.75	2.47			605	9.49	1.45
		600	4.03	2.47			705	6.92	1.43
		700	3.27	2.32			805	5.05	1.41
		800	2.51	2.44			905	3.71	1.52
207.92	1.510	900	1.81	2.40	217.56	0.800	1005	2.78	1.43
		0	42.84	4.57			0	59.19	2.07
		100	27.92	4.92			105	34.93	3.39
		200	17.96	4.83			205	21.36	2.46
		300	11.93	4.81			305	13.04	2.29
		400	7.78	4.70			405	8.00	2.25
		500	5.12	4.73			505	4.88	2.28
		600	3.42	4.65			605	3.02	2.48
		700	2.40	4.59			705	1.82	2.15
		800	1.36	4.74			805	1.10	2.07
207.84	2.085	0	55.36	6.92	217.48	1.499	905	0.71	2.17
		105	32.38	7.49			0	48.79	3.28
		205	20.83	7.60			105	24.62	3.27
		305	13.11	7.61			205	13.04	3.51
		405	8.24	7.55			305	6.93	3.51
		505	5.20	7.56			405	3.67	3.46
		605	3.27	7.42			505	1.90	3.33
		705	2.04	7.31			605	1.11	3.36
		805	1.33	7.22			705	0.66	3.49
		905	0.82	7.28			805	0.25	3.17
207.84	2.745	0	57.51	7.64	217.42	2.397	0	42.30	6.11
		100	35.19	8.40			105	18.86	6.41
		200	21.91	8.66			205	8.86	6.47
		300	13.31	8.68			305	4.17	6.41
		400	8.14	8.69			405	2.01	6.23
		500	5.02	8.63			505	0.94	6.21
		600	3.03	8.65			605	0.50	5.91
		700	1.92	8.38			705	0.23	5.98
		800	1.17	8.24			0	39.48	9.22
		0	57.31	8.08			105	16.37	9.87
207.88	3.315	105	33.02	8.55	217.37	3.62	205	7.28	9.67
		205	19.94	8.83			305	3.35	9.47
		305	11.82	8.78			405	1.53	9.42
		405	7.23	8.66			505	0.75	9.15
		505	4.35	8.45			605	0.34	9.18
		605	2.64	8.24			705	0.14	8.84
		705	1.61	8.28			0	36.23	12.62
		805	1.03	7.96			105	14.13	12.87
		0	52.28	14.48			205	5.95	12.47
		105	30.13	15.40			305	2.50	12.24
207.79	4.736	205	17.52	15.63	217.35	4.94	405	1.07	11.94
		305	10.47	15.56			505	0.44	11.53
		405	6.31	15.32			605	0.21	11.31
		505	3.88	15.01					
		605	2.37	14.85					
		705	1.49	14.45					
		805	0.93	14.27					

Tab. 8. Thermolyse von **4** (0.050 mbar) in Gegenwart von 16.930 mbar Sauerstoff bei 135.15°C in Abhängigkeit vom SF₆-Druck

Temp [°C]	SF ₆ [mbar]	Zeit [s]	4 [%]	Temp [°C]	SF ₆ [mbar]	Zeit [s]	4 [%]				
135.15	0.000	0	100.00	135.15	477.68	3800	86.97				
		800	98.38			5900	80.31				
		2500	97.01			9400	70.26				
		5800	94.71			13000	61.60				
		10600	90.44			0	100.00				
		10900	90.37			1300	92.99				
		70900	57.75			4200	79.87				
		71.900	57.48			9300	61.66				
		135.15	47.310			0	100	135.15	300.00	13200	51.14
						900	96.80			16600	43.82
2500	93.07			0	100.00						
5900	86.11			200	97.88						
8900	80.45			1600	92.83						
13300	72.73			3600	84.30						
16700	67.25			6700	73.09						
135.15	80.000	0	100.00	135.15	1027.460	9800	63.29				
		1000	95.82			0	100.00				
		2100	93.54			1000	92.55				
		3700	89.24			2600	87.14				
		7500	79.95			5800	73.21				
		11600	70.79			8300	64.61				
		14700	64.92			12200	51.99				
135.15	150.000	0	100.00								
		1000	97.40								
		2300	92.45								

Tab. 9. Daten der Thermolyse von **10** (0.05 mbar) in Gegenwart von NO und 1000 mbar SF₆

Temp [°C]	NO [mbar]	Zeit [s]	10 [%]	14 [%]	11 [%]	9 [%]	Temp [°C]	NO [mbar]	Zeit [s]	10 [%]	14 [%]	11 [%]	9 [%]
136.40	0.000	0	89.32	10.68	0.00	0.00	275.30	1.076	0	80.58	18.44	0.74	0.23
		450	88.41	10.55	0.00	0.00			550	56.49	23.58	1.17	0.23
		1450	87.79	10.63	0.00	0.00			1150	40.44	26.19	1.63	0.29
		3200	86.51	10.67	0.00	0.00			1950	27.60	25.97	1.92	0.21
		4550	85.95	10.78	0.00	0.00			2700	20.89	24.78	2.13	0.21
		6150	85.46	10.89	0.00	0.00			3550	15.99	22.56	2.29	0.22
136.40	7.134	0	73.59	26.41	0.00	0.00	275.20	1.965	0	55.24	39.87	0.44	0.00
		250	52.46	28.76	0.00	0.00			700	35.99	40.06	0.81	0.00
		550	39.86	27.15	0.00	0.00			1200	29.17	37.40	1.04	0.00
		850	32.09	24.39	0.00	0.00			1950	22.66	32.63	1.28	0.00
		1150	26.71	21.54	0.00	0.00			2800	17.87	27.60	1.49	0.00
		1750	19.31	16.56	0.00	0.00			3800	13.92	22.41	1.62	0.00
		2150	15.50	13.63	0.00	0.00			4900	10.79	17.77	1.80	0.00
		2650	12.15	10.81	0.00	0.00			5900	8.64	14.51	1.98	0.00
		3250	8.89	7.97	0.00	0.00			0	52.47	46.99	0.53	0.00
		0	70.84	29.16	0.00	0.00			700	36.08	43.50	0.88	0.00
136.00	9.121	310	42.80	27.31	0.00	0.00	275.20	2.509	700	25.05	34.74	1.26	0.00
		600	29.59	22.32	0.00	0.00			1730	25.05	34.74	1.26	0.00
		900	20.92	16.95	0.00	0.00			2700	18.99	27.41	1.52	0.00
		1200	14.93	12.58	0.00	0.00			3670	14.79	22.54	1.70	0.00
		1500	10.65	9.20	0.00	0.00			4950	10.68	15.81	1.91	0.00
		1800	7.50	6.39	0.00	0.00			5950	8.33	12.43	1.95	0.00
		2100	5.57	5.01	0.00	0.00			7150	6.46	9.41	2.05	0.00
		0	67.62	32.74	0.00	0.00			0	79.57	13.45	1.67	0.49
		250	40.09	27.07	0.00	0.00			600	48.21	19.72	3.22	0.57
		650	21.76	17.48	0.00	0.00			1200	31.81	21.51	4.16	0.58
136.30	10.121	950	14.42	12.07	0.00	0.00	295.80	0.450	0	22.70	21.17	4.71	0.58
		1250	9.85	8.45	0.00	0.00			600	48.21	19.72	3.22	0.57
		1550	6.56	5.74	0.00	0.00			1200	31.81	21.51	4.16	0.58
		1850	4.47	3.40	0.00	0.00			1800	22.70	21.17	4.71	0.58
		2150	3.10	2.79	0.00	0.00			2750	15.14	18.72	5.33	0.74
		0	71.28	28.72	0.00	0.00			3950	10.40	15.32	5.83	0.64
		75	53.87	28.12	0.00	0.00			5030	7.88	12.84	6.31	0.70
		265	29.84	20.13	0.00	0.00			7130	5.20	9.05	6.66	1.76
		360	25.01	17.80	0.00	0.00			0	75.54	19.14	1.90	0.46
		550	15.32	11.72	0.00	0.00			550	40.98	23.08	3.25	0.41
136.00	14.050	645	13.14	10.35	0.00	0.00	295.00	0.921	1170	23.44	22.82	4.16	0.35
		835	8.60	7.11	0.00	0.00			1750	15.65	20.82	4.51	0.51
		930	7.67	6.04	0.00	0.00			2720	9.33	17.13	4.97	0.49
		0	69.45	30.55	0.00	0.00			3650	6.36	13.85	5.12	0.59
		95	42.60	23.93	0.00	0.00			5100	4.24	11.06	5.87	0.51
		285	14.65	11.46	0.00	0.00			0	46.75	43.06	1.39	0.33
		380	10.27	7.85	0.00	0.00			450	26.93	37.66	2.18	0.29
		570	3.81	3.52	0.00	0.00			1150	15.61	26.45	2.76	0.31
		665	2.89	2.27	0.00	0.00			1980	9.50	16.97	3.25	0.33

Tab. 9 (Fortsetzung)

Temp	NO	Zeit	10	14	11	9	Temp	NO	Zeit	10	14	11	9
[°C]	[mbar]	[s]	[%]	[%]	[%]	[%]	[°C]	[mbar]	[s]	[%]	[%]	[%]	[%]
295.20	4.151	2800	6.07	10.97	3.40	0.35	315.20	0.310	1250	2.92	3.04	2.71	0.18
		3450	4.31	7.89	3.51	0.37			1550	1.92	1.79	2.81	0.20
		4400	2.73	5.04	3.60	0.41			0	73.21	15.15	4.74	1.08
		0	44.60	46.31	1.14	0.33			400	47.67	19.68	7.27	1.06
		500	24.90	34.10	1.96	0.36			800	33.30	21.25	8.95	1.22
		1050	15.17	23.90	2.32	0.36			1200	24.65	21.01	10.13	1.42
		2600	5.02	8.99	2.82	0.32			1700	18.13	19.53	11.30	1.30
		3150	3.48	6.01	2.88	0.30			2300	13.55	17.32	12.20	1.07
295.70	6.285	3670	2.51	4.31	2.96	0.33	3400	8.89	13.72	13.39	1.38		
		0	44.47	46.81	1.72	0.34	0	75.43	18.19	5.32	1.07		
		450	25.87	30.97	2.17	0.37	300	48.53	22.46	7.36	1.13		
		950	15.55	19.17	2.59	0.58	600	33.35	23.69	8.74	1.20		
		1500	9.24	11.13	2.67	0.41	900	24.56	22.87	9.85	1.32		
295.20	9.159	1950	6.16	7.44	2.70	0.23	1200	18.98	21.33	10.64	1.32		
		0	40.68	41.20	1.59	0.24	1500	15.36	19.76	11.38	1.26		
		350	24.44	26.24	1.99	0.18	1900	11.95	17.37	11.60	1.29		
		650	16.61	18.77	2.26	0.21	2300	9.77	15.41	12.14	1.24		
		950	11.87	13.53	2.36	0.19	0	56.53	24.54	9.93	1.06		
295.60	11.033	1250	8.44	9.80	2.46	0.18	300	29.98	25.04	7.61	0.99		
		1550	6.05	7.01	2.52	0.19	600	18.39	22.61	8.49	1.14		
		1850	4.35	5.08	2.59	0.18	900	12.76	19.54	9.03	1.19		
		0	39.75	40.15	2.00	0.22	1200	9.56	16.79	9.43	1.20		
		380	21.72	22.89	2.44	0.28	1500	7.50	14.68	9.71	1.20		
		700	13.83	14.97	2.57	0.28	1800	6.04	12.88	9.81	1.84		
		1000	10.68	10.21	2.61	0.37	0	29.72	40.94	4.20	0.53		
		1300	8.68	7.11	2.81	0.29	300	13.68	29.38	4.91	0.77		
295.70	16.500	1600	6.54	4.93	3.02	0.29	600	8.20	20.60	5.33	0.93		
		0	37.42	36.89	1.79	0.21	900	5.42	14.73	5.47	0.78		
		350	16.95	17.14	2.08	0.20	1200	3.77	10.74	5.66	0.76		
		650	9.21	11.83	2.11	0.22	1500	2.78	8.02	5.89	0.77		
		950	5.27	5.23	3.37	0.19							

Tab. 10. Daten der Thermolyse von **10** (0.05 mbar) in Gegenwart von Sauerstoff und 1000 mbar SF₆

Temp	O ₂	Zeit	10	14	Temp	O ₂	Zeit	10	14
[°C]	[mbar]	[s]	[%]	[%]	[°C]	[mbar]	[s]	[%]	[%]
204.70	13.559	0	91.71	8.29	214.80	14.174	0	91.96	8.04
		6500	75.31	16.21			2400	84.35	10.44
		10100	70.32	18.56			5400	77.35	12.13
		14800	64.40	20.56			9900	69.27	14.00
		17950	61.16	21.52			15400	61.01	15.42
		25400	54.54	22.91			20900	54.19	16.42
		36500	47.01	23.69			26400	48.34	16.76
		47400	41.55	24.02			30900	43.48	17.01
204.80	81.010	0	90.03	9.97	214.80	35.079	0	92.25	7.75
		1900	85.64	11.24			2400	84.08	10.21
		5900	78.72	13.01			5400	76.70	11.90
		10150	72.68	14.48			8450	70.30	13.25
		13900	67.84	15.24			12050	63.74	14.23
204.70	205.010	18400	63.14	16.17	214.80	138.610	15200	58.66	15.11
		0	90.75	9.25			18900	53.46	15.54
		1900	86.84	10.40			22600	48.68	15.69
		5400	80.80	12.04			26200	44.82	15.89
		9450	74.03	13.23			0	92.23	7.77
		13900	67.96	14.45			1400	86.63	9.39
205.10	336.48	17600	63.22	14.97	214.80	273.760	3400	79.69	10.91
		0	92.10	7.89			5900	72.75	12.32
		300	91.36	8.02			8400	66.58	13.23
		750	90.73	7.86			10900	61.66	14.01
		1550	89.34	7.99			13400	56.68	14.23
		3000	86.51	8.12			16400	51.63	14.66
204.70	395.409	6200	80.76	8.79	214.80	468.753	19400	47.07	14.84
		0	92.01	7.99			0	92.64	7.36
		1900	86.96	9.48			1400	87.64	8.40
		4900	80.49	11.09			3400	81.40	9.42
		8150	74.43	12.56			4900	77.00	10.18
		11900	68.39	13.84			7900	69.40	11.20
		15900	62.47	14.59			10900	62.50	12.04
204.80	597.430	19700	57.62	15.17	214.80	468.753	13900	56.45	12.44
		0	90.26	9.74			0	91.81	8.19
		1900	85.80	10.70			1500	85.30	7.83
		5400	79.44	11.73			3400	80.53	9.59
		9400	72.56	12.75			6400	72.03	10.68
		13900	65.64	13.41			9400	64.82	11.72

Tab. 10 (Fortsetzung)

Temp	O ₂	Zeit	10	14	Temp	O ₂	Zeit	10	14
[°C]	[mbar]	[s]	[%]	[%]	[°C]	[mbar]	[s]	[%]	[%]
214.80	668.886	12400	58.17	11.66	235.60	40.930	0	90.17	9.83
		15400	52.38	11.83			1250	77.99	12.31
		18400	42.23	12.37			2750	66.80	13.98
		0	91.57	8.43			4250	58.03	14.85
		2400	83.14	9.76			5750	50.83	15.29
		5400	73.81	10.16			7250	44.78	15.53
		8900	65.12	10.80			10050	35.73	15.48
		12900	56.18	11.36			0	89.19	10.81
		16400	48.99	11.66			900	80.50	11.75
		19400	43.81	11.80			2250	69.55	12.54
225.50	11.077	0	99.86	9.14	235.70	73.130	0	89.19	10.81
		1950	80.63	10.63			900	80.50	11.75
		3950	76.61	12.02			2250	69.55	12.54
		5950	70.73	12.86			3300	62.83	13.19
		7950	65.24	14.12			4900	53.62	13.75
		10450	60.39	15.07			6400	46.29	13.53
		12450	56.30	15.84			8050	39.99	13.61
		14950	51.82	16.30			0	91.67	8.03
		0	90.26	9.31			1450	77.06	9.79
		1950	81.15	10.64			2950	64.33	10.81
225.50	20.459	1950	80.63	10.63	235.60	184.870	0	91.67	8.03
		3950	76.61	12.02			1450	77.06	9.79
		5950	70.73	12.86			2950	64.33	10.81
		7950	65.24	14.12			4450	54.34	11.38
		10450	60.39	15.07			5950	45.98	11.60
		12450	56.30	15.84			7600	38.70	11.57
		14950	51.82	16.30			9100	33.14	11.26
		0	90.26	9.31			0	92.01	7.99
		1950	81.15	10.64			900	82.17	9.06
		3950	73.96	11.94			1900	72.70	9.93
225.90	33.753	6300	66.41	13.20	235.60	283.720	0	92.01	7.99
		8750	59.82	14.06			900	82.17	9.06
		10450	55.92	14.62			1900	72.70	9.93
		0	91.26	8.74			2900	64.51	10.57
		1000	84.49	9.04			3900	56.93	10.88
		2700	78.55	12.64			4900	50.98	11.09
		4550	71.08	14.30			5900	45.63	11.11
		6850	64.01	16.07			6900	40.80	10.96
		10850	55.86	17.37			0	91.94	8.06
		12900	51.05	18.10			950	79.60	9.64
225.60	72.331	14900	46.99	18.54	235.60	385.020	0	91.94	8.06
		16310	42.71	18.79			950	79.60	9.64
		0	93.51	6.49			2450	65.10	11.08
		2450	79.95	9.04			3950	54.01	11.55
		5100	68.28	10.58			4950	47.86	11.73
		6950	61.36	11.35			6450	39.86	11.62
		8950	54.93	11.84			7950	33.44	11.23
		11210	48.65	12.17			0	93.04	6.96
		0	94.46	5.54			900	81.84	7.87
		1500	84.82	7.98			2400	68.51	8.98
225.70	203.960	2550	78.56	8.43	236.20	339.810	0	93.04	6.96
		4150	71.02	9.46			900	81.84	7.87
		5800	63.45	10.30			2400	68.51	8.98
		7450	56.72	10.79			4400	53.68	9.70
		9250	50.77	10.94			5900	45.95	10.47
		0	92.92	7.18			7400	38.97	10.86
		500	89.05	7.38			8900	33.09	11.21
		950	85.80	7.58			0	92.75	7.25
		1450	82.93	7.87			950	81.34	8.16
		2950	73.71	8.32			1950	71.31	8.93
226.60	411.200	4450	66.59	8.76	235.60	514.620	0	92.75	7.25
		6050	58.87	9.01			950	81.34	8.16
		7550	52.96	9.04			1950	71.31	8.93
		8650	49.26	9.21			2950	62.72	9.58
		0	94.73	5.27			3950	55.47	10.25
		1450	85.22	7.29			4950	48.85	10.30
		2950	75.92	8.35			5950	43.47	10.53
		4450	67.82	9.18			6950	38.17	9.79
		5950	60.08	9.10			0	91.41	8.59
		7450	53.99	9.96			950	80.39	9.31
225.70	760.080	6050	58.87	9.01	235.60	664.320	0	91.41	8.59
		7550	52.96	9.04			950	80.39	9.31
		8650	49.26	9.21			1950	70.65	9.95
		0	94.73	5.27			2950	62.41	10.66
		1450	85.22	7.29			3950	55.00	10.41
		2950	75.92	8.35			4950	48.67	11.03
		4450	67.82	9.18			5950	42.85	10.52
		5950	60.08	9.10			6950	38.30	11.18
		7450	53.99	9.96			0	92.19	7.81
		0	92.65	7.35			2650	84.36	12.44
235.60	11.356	1470	83.35	9.23	245.80	0.00	0	92.19	7.81
		2950	75.39	11.11			2650	84.36	12.44
		4450	68.50	12.30			6550	76.81	16.99
		6540	60.20	13.52			10150	71.18	20.09
		8450	53.52	14.24			13850	65.87	22.32
		10500	47.97	15.00			17050	61.34	23.97
		0	94.28	5.72			0	91.79	8.21
		1450	82.81	8.17			1400	80.70	10.68
		3600	69.12	10.50			2900	70.49	12.34
		4950	62.27	11.54			4400	62.70	14.03
235.60	21.090	6500	55.51	12.34	245.40	8.505	0	91.79	8.21
		7950	49.58	12.86			1400	80.70	10.68
		9450	45.03	13.30			2900	70.49	12.34
		0	94.28	5.72			4400	62.70	14.03
		1450	82.81	8.17			5900	55.67	14.92
		3600	69.12	10.50			7400	49.80	15.38
		4950	62.27	11.54			8900	44.60	15.57
		6500	55.51	12.34			0	91.47	8.53
		7950	49.58	12.86			1100	77.77	10.78
		9450	45.03	13.30			2350	67.00	12.16

Tab. 10 (Fortsetzung)

Temp	O ₂	Zeit	10	14	Temp	O ₂	Zeit	10	14
[°C]	[mbar]	[s]	[%]	[%]	[°C]	[mbar]	[s]	[%]	[%]
		3550	57.45	12.91			5140	35.65	17.26
		4850	49.42	13.53			5800	32.91	17.37
		6050	43.13	13.78	255.40	18.57	0	91.57	8.43
		7300	38.03	13.90			600	79.80	10.84
245.40	35.592	0	90.89	9.11			1400	67.62	12.69
		900	76.93	11.63			2710	52.46	14.28
		2400	60.60	13.72			3500	45.57	14.72
		3500	51.25	14.36			4300	39.83	14.83
		4500	44.75	14.53			4900	36.15	14.77
		5500	39.28	14.40	255.40	33.727	0	90.93	9.07
245.40	72.380	0	91.32	8.68			500	78.01	11.61
		900	75.74	10.73			1000	67.95	12.85
		2000	61.88	12.15			1500	60.45	14.46
		3050	51.25	12.67			2000	52.35	14.41
		3900	44.56	12.88			2500	47.56	15.29
		5000	37.19	12.57			3100	41.30	14.83
		5900	32.48	12.55			3700	36.73	15.15
245.40	141.050	0	91.42	8.58	255.50	50.420	0	92.14	7.86
		600	80.47	9.40			410	81.35	8.98
		1200	71.21	10.15			800	73.73	10.32
		1900	61.99	10.74			1200	65.42	10.24
		2600	54.24	10.88			1600	58.76	10.78
		3300	47.30	11.03			2000	52.97	11.07
		4000	41.79	11.08			2400	48.01	11.30
		4700	37.19	11.09			2800	43.47	11.38
245.30	203.480	0	90.45	9.55			3200	39.52	11.48
		650	77.95	10.69			3600	35.97	11.36
		1400	66.28	11.42	255.40	70.872	0	89.82	10.19
		1250	56.84	11.78			500	74.61	12.21
		2950	48.64	11.92			1000	64.02	13.93
		3650	42.26	11.76			1500	54.71	14.25
		4400	36.93	11.59			2000	47.06	14.26
245.30	275.020	0	90.57	9.43			2500	41.02	14.08
		600	79.09	10.28	255.50	87.09	0	92.03	7.97
		1200	69.41	10.66			400	80.62	8.95
		1800	61.28	10.88			800	70.79	9.65
		2400	54.20	11.24			1200	62.60	9.99
		3000	48.17	11.28			1600	55.98	10.79
		3600	42.85	11.18			2000	49.67	10.84
245.40	416.290	0	90.21	9.79			2400	44.08	10.60
		710	76.47	10.64			2800	39.27	10.58
		1500	64.29	11.12	255.40	137.320	0	91.61	8.39
		2300	54.14	11.38			300	81.85	9.56
		3100	46.14	11.32			600	73.29	9.98
		3900	39.19	10.93			900	65.73	10.59
245.40	549.220	0	90.55	9.45			1300	57.35	11.00
		600	78.40	10.27			1700	49.87	11.11
		1203	68.38	10.79			2100	43.74	11.34
		1800	59.86	11.05			2500	38.69	11.33
		2400	52.82	11.07	255.50	169.470	0	91.44	8.56
		3000	46.15	10.96			300	82.03	9.28
		3700	39.87	10.61			700	70.77	9.85
255.40	0.000	0	92.46	7.54			1100	61.33	10.27
		3300	67.31	24.08			1500	53.52	10.47
		6200	57.58	29.08			1900	46.90	10.65
		9900	50.38	31.96			2300	41.19	10.61
		13400	45.86	32.84			2700	36.39	10.48
		16900	42.08	32.44	255.50	200.080	0	90.15	9.85
255.50	8.263	0	91.82	8.18			400	76.46	10.83
		790	82.90	11.32			800	65.51	11.59
		1700	71.90	13.60			1200	56.08	11.80
		2700	62.66	14.62			1600	48.85	11.90
		3700	55.18	15.74			2000	42.45	11.92
		4700	49.58	16.81			2400	37.26	11.85
		5700	43.88	16.83	255.60	239.51	0	89.72	10.28
		6700	39.44	16.94			300	78.29	11.47
		8700	35.68	17.02			700	66.96	12.74
255.60	15.046	0	89.72	10.28			1100	57.03	13.09
		600	77.75	13.46			1500	48.74	13.02
		1300	67.60	15.60			1900	42.46	12.79
		2000	58.91	16.36			2300	36.93	12.94
		2700	52.56	17.31			2700	32.18	12.58
		3400	46.83	17.62					
		4100	42.08	17.72					

- [1] IV. Mitteilung: W. R. Roth, D. Wollweber, R. Offerhaus, V. Rekowski, H.-W. Lennartz, R. Sustmann, W. Müller, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2701–2715.
- [2] [2a] R. R. Jones, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 660–661; R. G. Bergman, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 25–31. – [2b] M. Christl, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 471–473; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 473–476.
- [3] E. Kraka, D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4929–4936.
- [4] R. Janoscheck, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 473–475; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 476–478.
- [5] R. Gleiter, D. Kratz, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 884–887, und dort zitierte Literatur.
- [6] R. G. Bergman, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 25–31.
- [7] W. R. Roth, H. Hopf, C. Horn, *Chem. Ber.* **1994**, in Vorbereitung.
- [8] A. Fahr, W. G. Mallard, S. Stein, zitiert in Lit. [14].
- [9] R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 783–794; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 751–762.
- [10] Wir danken Herrn Dipl.-Ing. R. Breuckmann für die Bestimmung dieser Werte.
- [11] P. Rüggli, G. Bartsch, *Hel. Chim. Acta*, **1944**, *27*, 1371–1384.
- [12] Thermolyse bei niedrigeren Temperaturen und NO-Drucken > 10 mbar führt neben einer geometrischen Isomerisierung zu Abfang-Reaktionen, bei denen es sich um Prozesse analog denen in Schema 4 handeln dürfte.
- [13] S. N. Demming, S. L. Morgan, *Anal. Chem.* **1973**, *45*, 278A–283A.
- [14] M. Preidel, R. Zellner, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 1417–1423.
- [15] J. A. Nelder, R. Mead, *Compt. J.* **1965**, *7*, 308–313.
- [16] H. E. van den Bergh, A. B. Callear, zitiert in Lit. [14].
- [17] W. R. Roth, O. Adamczak, R. Breuckmann, H.-W. Lennartz, R. Boese, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2499–2521.
- [18] J. B. Pedley, R. D. Naylor, S. P. Kirby, *Thermochemical Data of Organic Compounds*, Chapman and Hall, London, **1986**.
- [19] S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, 2. Ed., J. Wiley & Sons, New York, **1976**.
- [20] P. G. Wenthold, J. A. Pauino, R. R. Squires, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7414–7415.
- [21] Siehe Text.
- [22] S. G. Wierschke, J. J. Nash, R. R. Squires, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11958–11967.
- [23] N. Kogan, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1907–1911.
- [24] W. R. Roth, F. Bauer, R. Breuckmann, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2041–2046.
- [25] M. Christl, M. Braun, G. Müller, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 471; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 473.
- [26] K. W. Egger, M. Jola, *Int. J. Chem. Kin.* **1970**, *2*, 265–280; K. W. Egger, S. W. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 241–246; K. W. Egger, M. Jola, *Hel. Chim. Acta* **1969**, *52*, 449–453.
- [27] Auch die Bildung von Fulven wird jetzt nicht mehr beobachtet, was jedoch durch eine Reaktion des Fulvens mit Sauerstoff verursacht sein könnte.
- [28] Berechnet mit dem EVBH-Kraftfeld: W. R. Roth, V. Staemmler, M. Neumann, C. Schmuck, *Chem. Ber.*, in Vorbereitung.
- [29] W. Grimme, L. Schumachers, W. R. Roth, R. Breuckmann, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3197–3208.

[95/94]