

Thermolabile Kohlenwasserstoffe, 34^[1]

Thermische Stabilität von 9,9'-Bixanthen und 9,9',10,10'-Tetrahydro-10,10,10',10'-tetramethyl-9,9'-bianthracen Stabilisierungsenergie planarer Benzhydryl-Radikale^[2]

Clemens Herberg, Hans-Dieter Beckhaus und Christoph Rüchardt*

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Freiburg,
Albertstraße 21, D-79104 Freiburg i.Br., Germany

Eingegangen am 2. Mai 1994

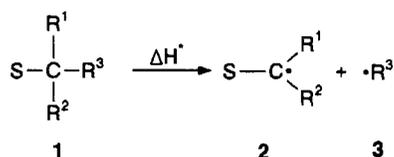
Key Words: C–C Bond cleavage, energetics and kinetics of / Radicals, stability of / ESR

Thermolabile Hydrocarbons, 34^[1]. – Thermal Stability of 9,9'-Bixanthene and 9,9',10,10'-Tetrahydro-10,10,10',10'-tetramethyl-9,9'-bianthracene. – Stabilisation Energies of Planar Benzhydryl Radicals^[2]

The thermal cleavage of the central CC bonds in the title compounds was investigated. The activation parameters were obtained from kinetics and the equilibrium enthalpies and entropies from the temperature dependence of the equilibrium radical concentrations, determined by quantitative ESR. ΔH^\ddagger and ΔH_{Diss} are nearly identical but not ΔS^\ddagger and

ΔS_{Diss} , as expected. The radical stabilisation enthalpies RSE obtained from these data (RSE: **7a** = 17.9 ± 1.3 ; **7b** = 15.6 ± 1.4 kcal/mol) correspond closely to twice the RSE of α -phenylethyl radicals (8.0 ± 1.5 kcal/mol) determined previously. The smaller RSE of the benzhydryl radical (12.9 ± 0.9 kcal/mol), therefore, must be due to its nonplanarity.

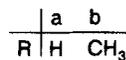
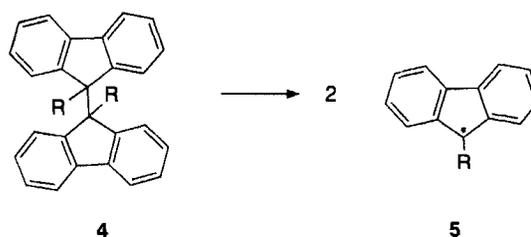
Die experimentelle^[3–10] oder rechnerische^[3,11,12] Bestimmung der Stabilisierungsenergie substituierter Alkyl-Radikale ist für die Interpretation der Radikalchemie wichtig. Unser Verfahren hierzu bedient sich der Ermittlung der C–C-Bindungsdissoziationsenthalpien^[1,13,14] aus den Aktivierungsenthalpien oder Dissoziationsenthalpien der C–C-Bindungsspaltung in unterschiedlich substituierten Kohlenwasserstoffen **1**.



Wenn R³ gleich SR¹R²C bedeutet (**2** = **3**), handelt es sich um symmetrische Vorstufen, die in vielen Fällen als Modellverbindungen Verwendung fanden. Zur Ableitung der Stabilisierungsenergien der Radikale **2** müssen sterische Wechselwirkungen und eventuell auch anomere Wechselwirkungen in **1** und **2** durch thermochemische Messungen oder Rechenverfahren, insbesondere Kraftfeldrechnungen, berücksichtigt werden^[13–15].

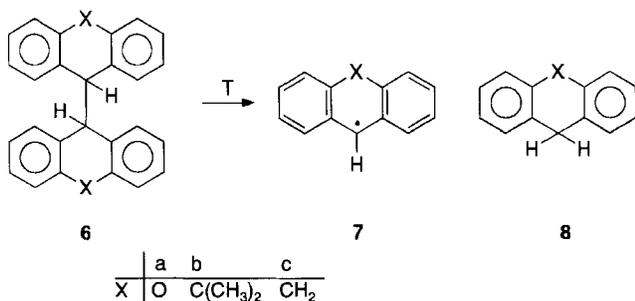
Von besonderem Interesse in diesem Zusammenhang ist der stabilisierende Einfluß von Phenylgruppen (S = C₆H₅) in einfach oder mehrfach in α -Stellung phenylsubstituierter Alkyl-Radikale. In früheren Arbeiten fanden wir für tert.-Benzyl-Radikale eine Stabilisierungsenergie^[16] von 8.4 ± 1.0 kcal/mol^[13], für sekundäre von 8.0 ± 1.5 kcal/mol^[13], für das Benzhydryl-Radikal 12.9 ± 0.9 kcal/mol^[17] und das Trityl-Radikal 19.9 ± 1.7 kcal/mol^[17]. Die stabilisierende Wirkung von zwei oder drei α -ständigen Phenylgruppen ist also

kleiner als die zweifache (16.8 kcal/mol) oder dreifache (25.2 kcal/mol) Benzylstabilisierung. Als Ursache hierfür wurde die fehlende Planarität von Radikalzentrum und α -Phenylresten in Benzhydryl- und Triphenylmethyl-Radikalen angenommen^[17]. Aus der Feststellung, daß pro Phenylrest in beiden Radikalen die gleiche Abweichung zum additiven Erwartungswert gefunden wurde, schloß man, daß die Verzerrung und Verdrillung der Phenylreste in beiden Radikalen vergleichbar ist^[17]. Im Einklang mit dieser Hypothese ergaben sich aus der Thermochemie und Kinetik der Thermolyse von 9,9'-Bifluoren (**4a**) und 9,9'-Dimethyl-9,9'-bifluoren (**4b**) Radikalstabilisierungsenergien RSE von 16.0 ± 1.9 kcal/mol für die Radikale **5a** und **5b**^[1].



Dabei wurde für **4a** erstmals eine sterische Verlangsamung der Dissoziation festgestellt, die durch attraktive Wechselwirkung zwischen den Fluorenylresten in **4a** verursacht war. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die Stabilisierungsenergien der planaren Radikale **7a**, **b** zu ermitteln, um zu prüfen, ob die Stabilisierung durch gem. Substitution in

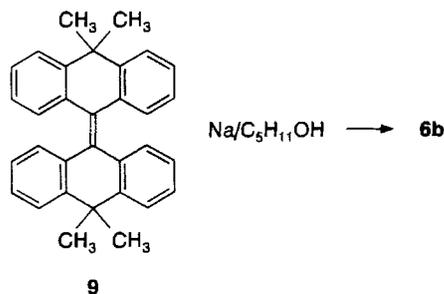
diesen Fällen additiv^[1,3,16] ausfällt oder nicht. Bei **7a** ist dabei zu berücksichtigen, daß die beiden Phenylgruppen in **6a** und **7a** zusätzlich durch die O-Verknüpfung miteinander in Konjugation stehen, so daß ihre Elektronenverteilung von der der Radikale **7b**, die vom Typ her Diphenylmethylradikale sind, abweicht.



Die Erzeugung der Radikale **7a, b** erfolgte aus den dimeren Vorstufen **6a, b** durch thermische Bindungsdissoziation. Als weitere Verbindung bearbeiteten wir, allerdings nicht erfolgreich, 9,9',10,10'-Tetrahydro-9,9'-bianthracen (**6c**).

Synthesen und Charakterisierung

Die Verbindungen **6a–c** wurden durch Dimerisierungsverfahren dargestellt. 9,9'-Bixanthen (**6a**) wurde aus 9-Hydroxyxanthen^[18] durch reduzierende Dimerisierung mit SnCl₂-Salzsäure mit 36% Ausbeute dargestellt^[19]. 9,9',10,10'-Tetrahydro-9,9'-bianthracen (**6c**) wurde in Anlehnung an Lit.^[20,21] durch Birch-Reduktion von 9,9'-Bianthracen (59%), das aus Anthron mit Zn/HCl erhalten worden war (30%), dargestellt. Zur Synthese von 9,9',10,10'-Tetrahydro-10,10,10',10'-tetramethyl-9,9'-bianthracen (**6b**) ging man ebenfalls von Anthron aus, das mit KOH-Methyliodid zu 9,9'-Dimethylanthon methyliert wurde (12%), welches anschließend mit Zn/HCl reduzierend dimerisiert wurde. Dabei entstand allerdings nicht – wie von Barnett angenommen^[22] – **6b**, sondern 10,10,10',10'-Tetramethyl-9,9'-(10*H*,10'*H*)-bianthryliden (**9**), das anschließend mit Natrium in Pentanol^[23] zu **6b** reduziert wurde (42%).



Die Strukturen der Dimeren wurden – soweit sie nicht bereits in der Literatur gesichert waren – durch die üblichen analytischen Verfahren bestimmt.

Aufschlußreich für Struktur und Konformation sind die ¹H-NMR-Spektren, die sich durch eine Tieffeldverschiebung der Signale der Methinprotonen auszeichnen, die auch für symmetrisches Tetraphenylethan^[17] festgestellt wurde (s. Tab. 1). Dies zeigt, daß die Methinprotonen die

pseudoäquatoriale Position im wannenförmig verdrillten Cyclohexadien – bzw. Pyranring einnehmen^[20,24]. Die Verknüpfung der Molekülhälften über die axialen Bindungen setzt die Abstoßung der *ortho*-Wasserstoffe herab und ist daher energetisch günstig (Abb. 1). Die Signale der aromatischen Protonen fallen in den üblichen Bereich, lediglich die der *ortho*-H-Atome bei $\delta = 6.5$ sind deutlich hochfeldverschoben, da die H-Atome in den abschirmenden Bereich der anderen Molekülhälfte eintauchen. Die beiden CH₂-Protonensignale ($\Delta\delta = 1.0$) in **6c** und die beiden CH₃-Signale ($\Delta\delta = 0.7$) in **6b** zeigen unterschiedliche chemische Verschiebungen, je nachdem ob sie eine axiale oder äquatoriale Orientierung einnehmen.

Tab. 1. ¹H-NMR-Verschiebungen (δ -Werte) der Dimeren **6a–c** und **4a** in CDCl₃ (250 MHz)

	CH	CH ₂	CH ₃	<i>ortho</i> -ArH	restl. ArH
6a	4.20		-	6.66	6.84-7.23
6b	4.51		0.78 1.48	6.24 - 6.70	6.96-7.29
6c	4.39	2.34 3.32		6.58	7.00-7.17
4a ^[a]	4.60	-	-		

^[a] In CCl₄, 90 MHz; Lit.^[1].

Die Temperaturabhängigkeit des ¹H-NMR-Spektrums von **6b** zwischen 22 und 23°C zeigt, daß nicht nur ein Konformer vorliegt und die Umwandlung bei Raumtemperatur und darunter einschränkt ist. Hierfür ist nach Kraftfeldrechnungen (s.u.) die Wechselwirkung der Methylgruppen mit den *ortho*-H-Atomen verantwortlich.

Thermolysen

Die Dimeren **6a** und **b** zerfielen in den hochsiedenden Lösungsmitteln Toluol oder Mesitylen bei Zusatz des Radikalfängers Thiophenol unter ausschließlicher Spaltung der zentralen C–C-Bindung und Bildung der Monomeren **8a** und **b** in nahezu quantitativer Ausbeute (s. Tab. 2). Die Thermolysen dieser Verbindungen eignen sich daher für kinetische Messungen.

Tab. 2. Produktanalysen der Thermolyse der Dimeren **6** in Mesitylen (0.02–0.1 mol/l) unter Zusatz von ca. 20 Mol.-Äquiv. Thiophenol nach ≥ 10 Halbwertszeiten (mol/mol **6a, b**)

Thermolyse-temperatur	6a 170°C	6b 130°C ^[a]	6c 170°C
8	2.00	2.07	1.02
C ₆ H ₅ SSC ₆ H ₅	1.14	1.80	0.39
weitere Produkte	-	-	0.95 ^[b]

^[a] In Toluol. – ^[b] Anthracen.

Die Thermolyse von **6c** verläuft dagegen komplexer, was durch die Bildung von Anthracen in hoher Ausbeute angezeigt wird, die sich durch andere Abfänger, 2,4,6-Trimethyl-^[25]-, 2,4,6-Tri-*tert*-butylthiopheno^[26] oder Tris(trimethylsilyl)silan^[27], nicht grundsätzlich änderte. Anthracen könnte durch Disproportionierung der 9,10-Dihydro-9-an-

thryl-Radikale **7c** oder durch induzierten Zerfall von **6c** entstanden sein.

Nach Untersuchungen von Stein^[28] verläuft die Disproportionierung der Radikale **7c** 20mal langsamer als deren Dimerisierung, und sie sollte mit dem Abfang durch gute H-Donatoren, wenn diese in hoher Konzentration vorliegen, nicht konkurrieren können. Gegen den Disproportionierungsmechanismus spricht auch die Beobachtung^[2], daß die Geschwindigkeit des Verschwindens von **6c** durch Zusatz einer gleichen Konzentration der Abfänger 2,4,6-Tri-tert-butylthiophenol oder Tris(trimethylsilyl)silan 7–35mal langsamer ist als mit Thiophenol. Wahrscheinlich ist daher ein durch Thiyl-Radikale induzierter Zerfall verantwortlich, der für sterisch behinderte Thiyl- oder Silyl-Radikale verlangsamt wird. Außerdem zeigt es sich, daß Dihydroanthracen selbst durch Thiophenol in der Hitze langsam zu Anthracen dehydriert wird^[2] und daß der Zerfall von **6c** durch höhere Konzentrationen von Thiophenol beschleunigt wird^[2].

Die Thermolysereaktionen von **6a** und **b** (0.01–0.02 mol/l), die streng nach der 1. Ordnung verliefen, wurden in aromatischen Lösungsmitteln unter Stickstoff mit der Ampulentechnik durch quantitative GC-Analyse der Konzentrationsabnahme über einen Temperaturbereich von 40°C kinetisch verfolgt. Die Einzelresultate finden sich in Tab. 3. Die Aktivierungsparameter, errechnet mit statistischer Wichtung^[30] der Messungen gemäß der Eyring-Korrelation, sind ebenfalls in Tab. 3 angegeben.

Ergänzend wurden Thermolysen von **6a** und **b** auch durch quantitative ESR-spektroskopische Messungen der Gleichgewichtskonstanten der Dissoziation in die Radikale **7a** und **7b** bestimmt. Bei 250°C wurden die ESR-Spektren des 9-Xanthyl-(**7a**) und des 9,10-Dihydro-10,10-dimethyl-9-anthryl-Radikals **7b** in entgasten Lösungen der Dimeren **6a** und **6b** erzeugt und aufgezeichnet. Die Kopplungskonstan-

ten des 9-Xanthyl-Radikals stimmen mit Angaben in der Literatur^[31] gut überein, die des Radikals **7b** zeigen ähnliche Werte (s. Tab. 4). Bei Erhitzen von **6c** unter gleichen Bedingungen konnte das Spektrum von 9,10-Dihydro-9-anthryl-Radikalen **7c** nicht beobachtet werden, vermutlich weil die schnelle Disproportionierung dieser Radikale das Erreichen einer ausreichenden Stationärkonzentration verhindert. In Lit.^[32a] ist ein ENDOR-Spektrum beschrieben, das durch Röntgenbestrahlung eines Anthracen-Einkristalls erzeugt wurde (s.a. Lit.^[32b]). Seine Kopplungskonstanten sind denen von **7a** und **7b** ebenfalls ähnlich (s. Tab. 4).

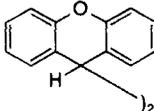
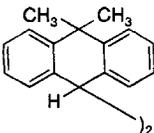
Tab. 4. Kopplungskonstanten a_H des 9,10-Dihydro-9-anthryl-Radikals **7c**, des 9-Xanthyl-Radikals **7a** und des 9,10-Dihydro-10,10-dimethyl-9-anthryl-Radikals **7b**

a_H [G]	7c		7a		7b	
	[a]	[b]	[c]	[d]	[e]	[f]
a (α -H)	13.44	12.65	12.64	13.10		
a (o-H)	3.47	3.30	3.39	3.70		
a (m-H)	1.16	0.95	0.94	1.30		
a (p-H)	4.05	4.20	4.07	4.40		
a (m'-H)	1.17	0.95	0.94	1.30		
a (CH ₂)	16.00	-	-			

[a] ENDOR-Spektrum aus Lit.^[31]; Meßtemperatur 4.2 K; Radikalerzeugung durch Röntgenbestrahlung von Anthracen. – [b] ESR-Spektrum in Diphenylether aus dieser Arbeit; Meßtemperatur 523 K; Radikalerzeugung durch thermische Dissoziation von **6a**. – [c] ESR-Spektrum in Naphthalin aus Lit.^[32a]; Meßtemperatur 455–460 K; Radikalerzeugung siehe [b]. – [d] ESR-Spektrum in Diphenylether aus dieser Arbeit; Meßtemperatur 523 K; Radikalerzeugung durch thermische Dissoziation von **6b**.

Die ESR-Gleichgewichtsmessungen wurden in einer Probe mit thermostatisierbarer Doppelcavity durchgeführt, so daß sich ein inerter Kohlestandard ständig im Meßbereich des Spektrometers befand und die Radikalkonzentration direkt aus den Flächenverhältnissen von Signal und Standard ermittelt werden konnte. Die Messungen wurden

Tab. 3. Aktivierungs- und Dissoziationsparameter der Thermolysen von 9,9'-Bixanthen (**6a**) und 9,9',10,10'-Tetrahydro-10,10,10',10'-tetramethyl-9,9'-bianthracen (**6b**) (Streubreite in Klammern) sowie die daraus abgeleiteten Stabilisierungsenergien RSE der Radikale **7a**, **b**

	$\Delta G^\ddagger(300^\circ\text{C})$	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger	D_s [a]	RSE [b]
	$\Delta G_{\text{DISS}}(200^\circ\text{C})$	ΔH_{DISS}	ΔS_{DISS}		
	[kcal/mol]		[e.u.]	[kcal/mol]	
 6a	33.1[c] (± 0.5)	35.1 (± 0.5)	3.4 (± 1.1)	3.4[e]	18.1 (± 1.3)
	22.0[d] (± 0.4)	35.9 (± 0.2)	29.3 (± 0.4)		17.7 (± 1.2)
 6b	27.4[f] (± 0.9)	37.5 (± 0.9)	17.6 (± 2.3)	6.2[e]	15.8 (± 1.4)
	21.1[d] (± 1.4)	38.7 (± 0.6)	37.4 (± 1.3)		15.2 (± 1.3)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot_2$ ^[17]	40.0[g] (± 0.4)	47.3 (± 0.3)	12.8 (± 0.5)	1.5[h]	12.9 (± 0.9)

[a] $D_s' = H_s(\text{R}-\text{R}) - 2H_s(\text{RH}) =$ Dissoziationsspannung^[13], $H_s =$ Spannungsenthalpie = $\Delta H_f^\circ(\text{g}) - \Delta H_f^\circ(\text{g})$ ^[29]. – [b] RSE = Stabilisierungsenthalpie der Radikale **7a** und **b** (s. Text). – [c] In *o*-Dichlorbenzol/Thiophenol. – [d] In Diphenylether. – [e] Mit MM2 errechnete Werte. – [f] In Toluol/Thiophenol. – [g] In Tetralin/Thiophenol. – [h] Exp. Wert^[17].

über den Temperaturbereich von 470–520 K durchgeführt. Aus den Radikalkonzentrationen $[R\cdot]$ und der Einwaage an Dimer $[RR]_0$ ließen sich die Gleichgewichtskonstanten K bei verschiedenen Temperaturen berechnen. Aus diesen wurden über die van't Hoffsche Gleichung die Dissoziationenthalpien und -entropien berechnet. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 3.

Struktur und Spannung

Mit Kraftfeldrechnung (MM2)^[33] wurden Strukturen und Energien der wichtigsten Konformeren der Dimeren **6a–c** sowie der Monomeren **8a–c** errechnet. Die wannenartige Konformation des Pyranrings in **6a** und **8a** und des zentralen Cyclohexadienringes in den Dihydroanthracen-Verbindungen (**6b, c** und **8b, c**) (Abb. 1) erwies sich stets als bevorzugt gegenüber einer sesselartigen oder planaren Konformation. Die Verknüpfung der Dimerenhälften kann über die pseudoaxiale (wie in Abb. 1) oder die pseudo-äquatoriale Position erfolgen, und zwei weitere Typen von Rotameren entstehen durch Drehung um die zentrale Bindung, und zwar entweder mit *gauche*-ständigen Methin-H-Atomen oder mit *anti*-ständigen (letztere wie in Abb. 1).

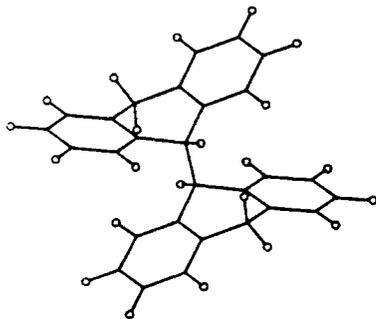


Abb. 1. Vorzugskonformation der Dimeren **6** am Beispiel von **6c**

In Tab. 5 sind die errechneten Energien der Konformeren aufgelistet. Man erkennt, daß die Konformationen mit äquatorialer Verknüpfung stets eindeutig (>10 kcal/mol) energiereicher sind als die axial verknüpften; Konformationen mit unterschiedlicher Konformation an den beiden Ringen ergaben kein Minimum^[2]. NMR-Messungen^[24] an 9-substituierten Dihydroanthracenen zeigten die gleiche Präferenz der Substituenten für die axiale Position. Alle drei Dimere nehmen eine *anti*-Konformation an der zentralen Bindung ein (wie in Abb. 1 dargestellt), doch die *gauche*-Konformation besitzt nur eine um 1.3 (bei **6b**) bzw. 1.6 kcal/mol (**6a** und **6c**) höhere Energie. Das dynamische Verhalten, d.h. die Geschwindigkeit der Umwandlung der Rotameren ineinander, versuchten wir durch Berechnung der Rotationsbarrieren abzuschätzen. Diese waren niedrig bei Bixanthen und Bidihydroanthracen mit $E_{rot} = 5$ (**6a**) und 7 kcal/mol (**6c**), doch deutlich höher beim Dimeren des Tetramethyldihydroanthracens $E_{rot} = 11$ kcal/mol (**6b**). Erfahrungsgemäß sind die MM2-Werte zu niedrig^[34]; sie erklären aber eindeutig das im ¹H-NMR-Spektrum aufgezeigte dynamische Phänomen (s. oben) als gehinderte Umwandlung der nebeneinander vorliegenden *anti*- und *gauche*-Konformation ineinander.

Tab. 5. Bildungsenthalpien und Spannungsenthalpien der Monomeren **8a–c** und der Dimeren **6a–c** in den wichtigsten Konformationen nach Kraftfeldrechnung^[a] (kcal · mol⁻¹)

	Konformation ^[b]		SE ^[c]	$\Delta H_f^{\circ}(g)$	$H_s^{\circ}[d]$	$D_s^{\circ}[e]$
	C _e -C _e	Ring				
8a	-	-	-	[f]	-	-
b	-	-	14.9	31.7	8.5	-
c	-	-	8.5	41.9	3.4	-
6a	<i>anti</i>	<i>axial</i>	15.5	[f]		3.4
	<i>gauche</i>	<i>axial</i>	17.1			
	<i>anti</i>	<i>equat.</i>	28.4			
	<i>gauche</i>	<i>equat.</i>	24.8			
b	<i>anti</i>	<i>axial</i>	36.0	75.6	23.2	6.2
	<i>gauche</i>	<i>axial</i>	37.3	76.8	24.5	
	<i>anti</i>	<i>equat.</i>	49.0	88.6	36.3	
	<i>gauche</i>	<i>equat.</i>	45.4	84.9	32.6	
c	<i>anti</i>	<i>axial</i>	19.6	92.4	9.6	2.8
	<i>gauche</i>	<i>axial</i>	21.3	94.1		
	<i>anti</i>	<i>equat.</i>	31.6	104.4		
	<i>gauche</i>	<i>equat.</i>	29.7	102.5		

[a] MM2-Kraftfeld^[33] mit Phenyl-Parametern^[29b]. – [b] *anti*- bzw. *gauche*-Stellung der H-Atome an der zentralen C_e-C_e-Bindung und pseudo-axiale bzw. pseudo-äquatoriale Verknüpfung der Dimerenhälften; Cyclohexadien- und Pyran-Ringe in Wannenförmigkeit (s. Abb. 1). – [c] Sterische Energie. – [d] Definition des spannungsfreien Referenzwertes^[29]. – [e] Dissoziationsspannung $D_s^{\circ} = H_s^{\circ}(6) - 2H_s^{\circ}(8)$. – [f] Gruppeninkremente für ungesättigte Heterocyclen nicht bekannt, nur D_s° -Berechnung möglich.

Die Spannungsenergien der Dimeren sind nicht viel höher als die der Monomeren (Tab. 5); die Dissoziationsspannung $D_s^{\circ} = H_s^{\circ}(6) - 2H_s^{\circ}(8)$ beträgt nur 3–6 kcal/mol. Entsprechend gering ist die zentrale Bindung gedehnt (154–156 pm). Auch die anderen Strukturparameter gleichen den Standardwerten.

Diskussion

Die kinetisch bestimmten Aktivierungsenthalpien der Thermolysen von **6a** und **6b** stimmen ausgezeichnet mit den ESR-spektroskopisch ermittelten Dissoziationenthalpien der Dimeren in die Radikale **7a** und **7b** überein (s. Tab. 3), so daß diese Daten eine verlässliche Basis für die Bestimmung der Radikalstabilisierungsenergien RSE der Radikale **7a** und **7b** bilden. Die jeweils 1 kcal/mol größeren Dissoziationenthalpien ΔH_{Diss} als die Aktivierungsenthalpien ΔH^{\ddagger} mögen zufallsbedingt sein. Es ist aber auch möglich, daß im entropiebedingten Übergangszustand auf der ΔG -Reaktionskoordinate noch eine schwache Bindungsenergie existiert, so daß $\Delta H^{\ddagger} < \Delta H_{Diss}$ wird. Die Aktivierungsentropien ΔS^{\ddagger} unterscheiden sich andererseits wieder charakteristisch von den Dissoziationsentropien (s. Tab. 3). Erstere entsprechen der am Weg zum Übergangszustand der Radikalpaarbildung auftretenden Entropieänderung, während letztere die Entropieänderungen bei der Dissoziation in freie Radikale erfassen. Ähnliches wurde in anderen Beispielen festgestellt^[35,36]. Es ist auffällig, daß **6b** annähernd zwei Größenordnungen schneller dissoziiert als **6a**. Dies ist hauptsächlich auf Unterschiede in den Aktivierungsentro-

prien zurückzuführen. Vermutlich können die planaren 9-Xanthyl-Radikale **7a** einen engeren entropieärmeren Übergangszustand bilden als die wegen der gem. C(CH₃)₂-Gruppe nicht so flachen 10,10-Dimethyl-9-xanthyl-Radikale **7b**.

Die RSE^[16] der Radikale **7a** und **7b** bestimmt man durch den Vergleich der Aktivierungs- und Dissoziationsenthalpien von **6a** und **6b** (s. Tab. 3) mit den Aktivierungsenthalpien ΔH^\ddagger (D_s) hypothetischer Tetraalkylethane R¹R²CH–CHR¹R² bei deren Dissoziation die gleiche Spannung D_s' abgebaut wird. Die zu deren Berechnung herangezogene Beziehung^[13] lautet:

$$\Delta G^\ddagger(300^\circ\text{C}) = 277 (\pm 6) \text{ kJ/mol} - 0.77 (\pm 0.04) D_s \quad (1)$$

$$\Delta S^\ddagger = 14 \text{ e.u.}$$

Zur Berechnung von ΔH^\ddagger (D_s) wurde die mittlere Aktivierungsentropie der Korrelation herangezogen.

Die Ergebnisse des Vergleichs in Tab. 6 zeigen für die Xanthyl-Radikale **7a** eine Stabilisierungsenthalpie von 17.9 ± 1.3 kcal/mol, für die 10,10-Dimethyl-9-anthryl-Radikale **7b** 15.5 ± 1.3 kcal/mol an. Dies entspricht nahezu der doppelten Stabilisierungsenthalpie sek. Benzyl-Radikale von 8.0 kcal/mol (s. Einleitung). Die etwas höhere RSE des Xanthyl-Radikals **7a** als des Radikals **7b** ist dem kleinen Substituenteneffekt des Sauerstoffs zuzuschreiben oder dessen Ermöglichung der Konjugation zwischen den beiden Phenylgruppen. Diese könnte im Radikal **7a** effizienter sein als im Dimer **6a**.

Tab. 6. Vergleich der Aktivierungs- und Dissoziationsenthalpien der homolytischen C–C-Bindungsspaltung von **6a** und **6b** mit den Aktivierungsenthalpien von Tetraalkylethanen

Verbindung	D_s ^[a]	ΔH^\ddagger ^[b]	ΔH_{DISS} ^[b]	$\Delta H^\ddagger(D_s)$ ^[c]	RSE ^[d,e]	$\pm \sigma$
6a	3.4	35.1		71.3	18.1	1.3
			35.9	71.3	17.7	1.2
6b	6.2	37.5		69.1	15.8	1.4
			38.7		5.2	1.3

[a] s. Tab. 5. – [b] s. Tab. 3. – [c] ΔH^\ddagger der homolytischen Spaltung eines Tetraalkylethans R¹R²CH–CHR¹R², bei der die gleiche Spannung abgebaut wird wie bei der Thermolyse von **6a** oder **6b**: $D_s = H_s(\text{Dimer}) - 2H_s(\text{Radikal})$ ^[36]. – [d] $RSE = 1/2 [\Delta H^\ddagger(D_s) - \Delta H^\ddagger]$ bzw. entsprechend für die Dissoziationsenthalpie. – [e] σ wurde aus den Varianzen der ΔG^\ddagger - bzw. ΔH_{DISS} -Werte berechnet; der Fehler von ΔG^\ddagger (D_s) wurde aus der Korrelation (Gleichung 1) und der jeweiligen Spannung berechnet.

Die gefundenen RSEs sind größer als die des Benzhydryl-Radikals, dessen RSE = 12.9. sich nicht additiv aus der des 1-Phenylethyl-Radikals (RSE = 8.0 kcal/mol) ergibt, sie sind aber vergleichbar mit der RSE des 9-Fluorenyl-Radikals (16.0 kcal/mol s.o.)^[11]. Die Annahme, daß diese fehlende Additivität durch die Verdrillung der Benzhydryl-Radikale verursacht ist^[13,17] wird durch die Ergebnisse dieser Arbeit gestützt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die verwendeten analytischen Geräte wurden bereits früher beschrieben^[1,35].

Synthesen

9,9'-Bixanthen (**6a**) wurde aus 9-Hydroxyxanthen^[18] nach Lit.^[19] dargestellt. Schmp. und ¹H-NMR stimmten mit den Angaben in der Literatur^[37] überein. – ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃, TMS): $\delta = 49.63$ (C-9), 115.91 und 122.63 und 128.10 und 129.19 (C-1,8 und C-2,7 und C-3,6 und C-4,5), 122.00 (C-10,13), 153.25 (C-11,12). – MS (70 eV), m/z (%): 362 (3) [M⁺], 361 (8) [M⁺ – 1], 181 (100) [M/2], 152 (13). – MS (Cl/NH₃), m/z (%): 380 (47) [M⁺ + 18], 181 (100) [M/2].

9,9',10,10'-Tetrahydro-10,10,10',10'-tetramethyl-9,9'-bianthracen (**6b**)

9,9'-Dimethylanthon: Die Reaktion wurde unter N₂ durchgeführt: In einem 250-ml-Dreihalskolben mit mechanischem Rührer und Rückflußkühler wurden 8.0 g (41.2 mmol) Anthron mit 11.7 g (0.21 mol) fein gemörsertem, im Ölpumpenvakuum bei 50°C getrocknetem KOH und 3 Spatelspitzen 18-Krone-6 bei ca. 70°C Ölbadtemp. in 50 ml wasserfreiem Toluol gerührt. Dabei färbte sich die Reaktionslösung sofort dunkel. Von insgesamt 47.8 g (0.337 mol) CH₃I wurde die Hälfte innerhalb von 30 min zugetropft. Im Anschluß wurde noch 30 min bei 70°C gerührt. Danach wurde das restliche CH₃I in 30 min zugetropft, worauf weitere 2 h unter Erwärmen gerührt wurde. Die Reaktionslösung wurde dabei klar und nahm eine orange Farbe an. Es wurde weitere 12 h bei Raumtemp. nachgerührt. Dann wurde soviel H₂O zugefügt, bis sich nicht umgesetztes KOH gelöst hatte. Die Phasen wurden getrennt, und die wäßrige Phase wurde dreimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Na₂SO₄ getrocknet, und das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer entfernt; 11.1 g Rohprodukt, das nach GC/MS-Analyse 20% 9-Methoxyanthracen, 26% 9,9'-Dimethylanthon, 5% Anthrachinon und 49% 9-Methoxy-10-methylanthracen enthielt. Das Rohprodukt wurde in 25 ml CH₂Cl₂ in der Wärme gelöst und säulenchromatographisch [Säulenlänge 45 cm, Durchmesser 3 cm; Kieselgel; Laufmittel: Petrolether (Siedebereich 60–70°C)/CH₂Cl₂ 2:1] gereinigt. Aus der 1. Fraktion wurden 4.1 g eines Gemisches aus 9-Methoxyanthracen und 9-Methoxy-10-methylanthracen isoliert. Als zweite Fraktion wurde 9,9'-Dimethylanthon gewonnen, das nach GC-Analyse noch mit geringen Mengen Anthrachinon verunreinigt war. Nach Umkristallisieren aus Petrolether (Siedebereich 60–70°C) und Trocknen im Ölpumpenvakuum erhielt man 1.10 g (12%) reines 9,9'-Dimethylanthon in gelben Kristallen, Schmp. 102–103°C (Lit.^[38] 104.5–105.5°C); Reinheit (GC) 98.5%. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1650 \text{ cm}^{-1}$ (C=O), 1595 (ArC=C); 1385 und 1360 [C(CH₃)₂], 760 (ArC–H). – Die ¹H-NMR-Daten waren in Übereinstimmung mit Lit.^[39]. – MS (70 eV), m/z (%): 222 (8) [M⁺], 207 (100) [M⁺ – CH₃], 178 (30). – MS (Cl/NH₃), m/z (%): 223 (100) [M⁺ + 1].

10,10,10',10'-Tetramethyl-9,9'-(10H,10'H)-bianthryliden (**9**): In einem 100-ml-Dreihalskolben wurden unter N₂ 1.30 g (5.86 mmol) 9,9'-Dimethylanthon in 15 ml wasserfreiem Eisessig unter Rückfluß gelöst, wobei eine gelbe Lösung entstand. In 30 min wurden in kleinen Portionen abwechselnd insgesamt 1.30 g (19.9 mmol) Zinkpulver und 1.3 ml konz. HCl zugegeben. Danach wurde die Reaktionslösung noch 2 h unter Rückfluß erhitzt. Aus der siedenden Lösung schied sich bald ein Niederschlag ab. Nach Abkühlen der Reaktionslösung wurde der Niederschlag (0.75 g schwach grün gefärbtes Kristallpulver) abgesaugt und mit Eisessig und H₂O gründlich gewaschen. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Toluol und Trocknen mit P₂O₅ im Ölpumpenvakuum bei ca. 50°C wurden weiße Kristalle gewonnen. Ausb. 0.55 g (46%), Schmp. 312–313°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1600 \text{ cm}^{-1}$ (ArC=C), 1380 und 1360 [C(CH₃)₂], 755 (ArC–H). – ¹H-NMR (250 Mz, CDCl₃, TMS): $\delta = 1.85$ (s, 6H, CH₃), 1.96 (s, 6H, CH₃), 6.89 (d, $J = 7.7$ Hz, 4H,

ArH), 7.01 (t, $J = 7.7$ Hz, 4H, ArH), 7.15 (t, $J = 7.7$ Hz, 4H, ArH), 7.53 (d, $J = 7.7$ Hz, 4H, ArH). – ^{13}C NMR (20.15 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 24.34$ und 30.93 (CH_3), 40.55 (C-10), 123.06, 124.67, 126.58, 128.95 (C-1,8 und C-2,7 und C-3,6 und C-4,5), 130.60 (C-9), 138.04, 147.53 (C-11,14 und C-12,13). – MS (70 eV), m/z (%): 412 (62) [M^+], 397 (91) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 382 (91) [$\text{M}^+ - 2 \text{CH}_3$], 175 (100), 169 (43).

Bianthracen 6b: In einem 100-ml-Dreihalskolben mit Intensivkühler wurden unter N_2 0.45 g (1.09 mmol) **9** in 50 ml *n*-Pentanol p.a. unter Rückfluß gelöst. Innerhalb von 3 h wurden insgesamt 2.2 g (95.7 mmol) frisch geschnittenes Natrium so langsam zugegeben, daß das Natrium in der Reaktionslösung jeweils vollständig reagiert hatte. Beim Abkühlen der Reaktionslösung fiel ein farbloser Niederschlag aus. Das Reaktionsgemisch wurde mit 50 ml Methanol verdünnt, auf angesäuertes Eis/Wasser gegossen und 1 h stehengelassen. Der weiße Niederschlag wurde abgesaugt, mit H_2O gewaschen und zweimal aus Toluol umkristallisiert. 0.19 g (42%) weiße Kristalle; Schmp. 260°C . – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1600 \text{ cm}^{-1}$ (ArC=C), 1570 (ArC=C), 1385 und 1360 [$\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 755 (ArC-H). – ^1H -NMR (90 MHz, CDCl_3 , TMS, 33°C): $\delta = 0.77$ (s, 6H, CH_3), 1.48 (s, 6H, CH_3), 4.43 (s, 2H, CH), 6.37 (d, $J = 7.0$ Hz, 4H, 1,8-H), 6.83 (td, $^3J = 7.0$, $^4J = 1.5$ Hz, 4H, 2,7-H), 7.06 (td, $^3J = 7.0$, $^4J = 1.5$ Hz, 4H, 3,6-H), 7.25 (dd, $^3J = 7.0$, $^4J = 1.5$ Hz, 4H, 4,8-H). – ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3 , TMS, 22°C): $\delta = 0.76$ (s, 6H, CH_3), 1.48 (s, 6H, CH_3), 4.51 (s, 2H, CH), 6.24–6.70 (s br., 4H, 1,8-H), 6.96 (t br., $^3J = 7.5$ Hz, 4H, 2,7-H), 7.18 (td, $^3J = 7.5$, $^4J = 1$ Hz, 4H, 3,6-H), 7.29 (dd, $^3J = 7.5$, $^4J = 1$ Hz, 4H, 4,8-H). – ^{13}C -NMR (20 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 33.40$, 33.81 (CH_3), 38.42 (C-10), 55.57 (C-9), 125.22, 126.36, 126.74, 129.53 (C-1,8 und C-2,7 und C-3,6 und C-4,5), 134.77 und 145.49 (C11,12,13,14). – MS (70 eV), m/z (%): 207 (100) [$\text{M}/2$], 192 (97) [$\text{M}/2 - \text{CH}_3$], 165 (15). – MS (CI/ NH_3), m/z (%): 432 (17) [$\text{M} + 18$], 207 (100) [$\text{M}/2$]. – $\text{C}_{32}\text{H}_{34}$ (414.6): ber. C 92.71, H 7.29; gef. C 92.69, H 7.29.

9,9',10,10'-Tetrahydro-9,9'-bianthracen (6c): 9,9'-Bianthracen wurde aus Anthron durch reduktive Dimerisierung mit Zn/HCl ^[20] dargestellt. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1615 \text{ cm}^{-1}$ (ArC=C), 1510 (ArC=C), 880 (Ar-H), 735 (Ar-H). – ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 7.05$ – 7.13 (m, 8H, 2,7-H und 1,8-H), 7.35– 7.42 (triplettartig, 4H, 3,6-H), 8.12 (d, 4H, 4,5-H), 8.66 (s, 2H, 10-H). – Es wurde mit Na in Pentanol^[20,21] zu **6c** reduziert. Schmp. und ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren waren mit den Daten in Lit.^[20] identisch. – MS (70 eV), m/z (%): 179 (100) [$\text{M}/2$], 152 (10), 89 (17), 76 (17). – MS (CI/ NH_3), m/z (%): 376 (43) [$\text{M}^+ + 18$], 179 (100) [$\text{M}/2$], 136 (25), 108 (12), 88 (23), 77 (6)

Thermolysen

Zur Produktbestimmung wurden ca. 0.01 M Stammlösung von **6c** und **6a** in Mesitylen sowie **6b** in Toluol hergestellt. Diesen wurden verschiedene Abfänger in mindestens zwanzigfachem molarem Überschuß sowie *n*- $\text{C}_{19}\text{H}_{40}$ (bei **6a** und **6c**) und *n*- $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$ (bei **6b**) als Standard zugesetzt. Ampullen mit je ca. 0.02 ml dieser Lösungen wurden wie beschrieben^[17] abgeschmolzen und bei 170°C (**6a** und **6c**) und 130°C (**6b**) so lange thermolysiert, bis kein Edukt mehr vorhanden war. Die Thermolyseprodukte wurden durch die GC/MS-Analyse identifiziert. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 2 und Lit.^[2]

Zur Verfolgung der Kinetik des thermischen Zerfalls von **6a** und **6b** wurden 0.02 M Stammlösungen von **6a** in *o*-Dichlorbenzol und von **6b** in Toluol hergestellt, mit 5% Thiophenol als Radikalfänger und GC-Standard versetzt, auf 0.8-ml-Ampullen verteilt und entgast. Die unter N_2 abgeschmolzenen Ampullen wurden in einem Hochtemperaturthermostat ($\pm 0.3^\circ\text{C}$) erhitzt, wobei die erste, nach

3 min entnommene Probe als Nullzeitprobe diente. Die restlichen Ampullen wurden zu definierten Zeiten dem Thermostaten entnommen und schnell abgekühlt. Zur Bestimmung der kinetischen Konstanten wurden Konzentrationen von **6a** oder **6b** in jeder Ampulle durch GC quantitativ bestimmt. Aus den über einen Bereich von 40°C erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten berechnete man die Aktivierungsparameter nach Eyring^[40] mit statistischer Wichtung^[30] der Einzelkonstanten. Die Meßergebnisse finden sich in Tab. 7.

Tab. 7. Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter für den thermischen Zerfall von **6a** in *o*-Dichlorbenzol und **6b** in Toluol mit Thiophenol als Radikalfänger

	T [°C]	$k_{\text{exp}}^{\text{[a]}}$ [$\text{s}^{-1} \cdot 10^{-5}$]	σ [$\text{s}^{-1} \cdot 10^{-6}$]	$\tau^{\text{[b]}}$ [min]	Dauer ^[c] [HWZ]
6a	140.3	1.415	0.35 (2.5%)	816	2.1
	147.8	2.932	1.4 (4.8%)	394	2.3
	162.3	12.83	3.3 (2.6%)	90.0	2.0
	171.8	29.55	76 (2.6%)	39.1	2.0
	180.6	70.48	136 (1.9%)	16.4	2.9
		$\Delta H^\ddagger = 35.0 \pm 0.5 \text{ kcal/mol}$ $\Delta S^\ddagger = 3.4 \pm 1.1 \text{ e.u.}$ $\Delta G^\ddagger (160.0^\circ\text{C}) = 33.6 \pm 0.5 \text{ kcal/mol}$ $\Delta G^\ddagger (300.0^\circ\text{C}) = 33.1 \pm 0.5 \text{ kcal/mol}$ $T(\tau = 1 \text{ h}) = 166.7^\circ\text{C}$			
6b	101.0	0.667	0.16 (2.5%)	1732	2.5
	113.4	3.213	0.94 (2.9%)	359	3.9
	129.3	27.59	5.9 (2.1%)	41.9	3.9
	141.3	98.60	7.5 (0.8%)	11.7	3.4
		$\Delta H^\ddagger = 37.5 \pm 0.9 \text{ kcal/mol}$ $\Delta S^\ddagger = 17.6 \pm 2.4 \text{ e.u.}$ $\Delta G^\ddagger (120.7^\circ\text{C}) = 30.6 \pm 0.9 \text{ kcal/mol}$ $\Delta G^\ddagger (300.0^\circ\text{C}) = 27.4 \pm 0.9 \text{ kcal/mol}$ $T(\tau = 1 \text{ h}) = 127.2^\circ\text{C}$			

^[a] GC-Bedingungen: Thermolyse **6a**: Säule OV 17/5 m, Innendurchmesser 0.53 mm, Filmdicke 0.1 μm ; Temp.-Programm 110₈, 7.5, 185₁₅; $t_{\text{Ret}}(\mathbf{6a}) = 25.0$ min, $t_{\text{Ret}}(n\text{-C}_{26}\text{H}_{54}) = 22.0$ min. Thermolyse **6b**: Säule wie oben; Temp.-Programm 120₅, 12.5, 190₁₅; $t_{\text{Ret}}(\mathbf{6b}) = 19.0$ min, $t_{\text{Ret}}(n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}) = 15.0$ min. – ^[b] Halbwertszeit. – ^[c] Meßdauer in Halbwertszeiten.

ESR-Spektren von **6a** und **6b** wurden wie früher beschrieben^[2,14,35] bei 520 K aufgenommen. Die durch Simulation ermittelten Kopplungskonstanten finden sich in Tab. 4. Zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten der Dissoziation bei verschiedenen Temperaturen wurden zwischen 470 und 520 K in 5° -Meßintervallen je dreimal die übermodulierten ESR-Signale (10 Gauß bei den Messungen an **6a**, 20 Gauß bei **6b**) sowie die übermodulierten Signale des zuvor mit DPPH geeichten Sekundärstandards ($c_{\text{rad}}/h_{\text{st}} = 4.05 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) bei gleicher Modulation aufgezeichnet und deren Höhe h_{rad} und h_{st} bestimmt (Tab. 8 und 9). Nach jeder Temperaturänderung mußte bis zur vollständigen Einstellung des Gleichgewichts ca. 10 min gewartet werden. Es wurde sowohl eine „Aufheizkurve“ von tiefen nach hohen Temperaturen als auch eine „Abkühlkurve“ in umgekehrter Richtung aufgenommen. Zugleich wurden von fünf Spektren, aufgenommen bei unterschiedlichen Temperaturen, die Flächen (F_{rad}) durch doppelte Integration bestimmt und damit der direkte Zusammenhang zwischen Höhe und Fläche sichergestellt. Der Quotient $F_{\text{rad}}/h_{\text{rad}}$ betrug bei **6a** 0.927

cm und bei **6b** 0.570 cm. Anhand der „Peak-to-peak“-Höhen des Radikal- und des Kohlestandard-Signals wurden unter der Berücksichtigung des Ausdehnungskoeffizienten von Diphenylether^[41], der Curie-Abhängigkeit der ESR-Signale von $1/T$ und der zuvor bestimmten Eichfaktoren mit einem Rechenprogramm die Radikal- und Dimerkonzentrationen sowie die Gleichgewichtskonstanten berechnet. Die Dissoziationsparameter wurden aus den temperaturabhängigen Gleichgewichtskonstanten ermittelt. Weil die Ergebnisse bei den Aufheiz- und Abkühlungskurven im Rahmen der Meßfehler übereinstimmten, sind in den Tab. 9 und 10 nur die Mittelwerte angegeben.

Tab. 8. Radikal- und Dimerkonzentrationen beim Erhitzen von **6a** in Diphenylether und die daraus errechnete Dissoziationsenthalpie und -entropie

T ^[a] [K]	h _{Rad} (10 ⁵) ^[b] [cm]	h _{St} (10 ⁵) ^[c] [cm]	c _{Rad} ^[d] [M · 10 ⁻⁶]	c _{Dim} ^[e] [M · 10 ⁻²]	K ^[f] [10 ⁻¹⁰]
470	0.50	15.00	1.73	6.019	0.495
475	0.60	15.04	2.09	5.990	0.730
480	0.73	15.04	2.57	5.962	1.11
485	0.90	14.98	3.22	5.933	1.75
490	1.06	15.26	3.74	5.905	2.37
495	1.26	15.44	4.45	5.876	3.38
500	1.49	15.38	5.34	5.847	4.88
505	1.77	15.34	6.42	5.819	7.08
510	2.13	15.18	7.87	5.790	10.7
515	2.44	15.22	9.09	5.762	14.3
520	2.85	15.32	10.65	5.733	19.8
515	2.40	15.24	8.93	5.762	13.8
510	2.06	15.16	7.64	5.790	10.08
505	1.76	15.20	6.44	5.819	7.13
500	1.48	15.12	5.39	5.847	4.97
495	1.24	14.96	4.47	5.876	3.40
490	1.05	15.00	3.78	5.905	2.42
485	0.88	15.04	3.14	5.933	1.66
480	0.73	15.00	2.55	5.962	1.09
475	0.60	14.96	2.08	5.990	0.723
470	0.49	15.50	1.71	6.019	0.485

$\Delta H_{\text{Diss}} = 35.9 \pm 0.2 \text{ kcal/mol}$
 $\Delta S_{\text{Diss}} = 29.3 \pm 0.4 \text{ e.u.}$

^[a] Korrigierte Meßtemperatur. — ^[b] „Peak-to-Peak“-Höhe des Radikal-signal (Verstärkung 10⁵). — ^[c] „Peak-to-Peak“-Höhe des Standard-signal (Verstärkung 10⁵). — ^[d] Radikalkonzentration. — ^[e] Dimerkonzentration. — ^[f] Gleichgewichtskonstante.

Kraftfeldberechnungen. Mit dem Modelling-Programm ChemX^[42] wurden Startstrukturen der genannten Konformationen erzeugt und mit dem MM2-Programm^[33] minimiert, ohne die MO-Routine zu verwenden. Die Parameter für Phenyl-C-Atome waren die aus Lit.^[29b]. Die Spannungsenthalpie wurde nicht nach Allingers Verfahren^[33], sondern nach Lit.^[29] berechnet.

- ^[1] 33. Mitteilung; K. Rakus, S. P. Verevkin, J. Schätzer, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1095–1103.
^[2] Aus der Dissertation C. Herberg, Univ. Freiburg, **1992**.
^[3] *Substituent Effects in Radical Chemistry* (Eds.: H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Merényi), NATO ASI Series C, Bd. 89, D. Reindell Publishing Company, Dordrecht, **1986**.
^[4] ^[4a] F. G. Bordwell, X.-M. Zhang, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 510–517. — ^[4b] F. G. Bordwell, X.-M. Zhang, R. Filler, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6067–6071.
^[5] ^[5a] F. M. Arnett, K. Amarnath, N. G. Harvey, J.-P. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 344–363. — ^[5b] E. M. Arnett, R. A.

Tab. 9. Radikal- und Dimerkonzentrationen beim Erhitzen von **6b** in Diphenylether und die daraus errechnete Dissoziationsenthalpie und -entropie

T ^[a] [K]	h _{Rad} (10 ⁵) ^[b] [cm]	h _{St} (10 ⁵) ^[c] [cm]	c _{Rad} ^[d] [M · 10 ⁻⁶]	c _{Dim} ^[e] [M · 10 ⁻²]	K ^[f] [10 ⁻¹⁰]
470	1.22	16.36	2.73	4.901	1.52
475	1.48	16.20	3.36	4.978	2.32
480	1.85	16.44	4.19	4.854	3.61
485	2.28	15.94	5.39	4.831	6.00
490	2.86	16.51	6.59	4.808	9.02
495	3.38	16.43	7.90	4.785	13.1
500	3.98	16.63	9.28	4.761	18.1
505	4.84	16.58	11.42	4.738	27.5
510	5.67	16.83	13.3	4.715	37.6
515	6.74	16.57	16.2	4.691	56.2
520	8.07	16.43	19.8	4.668	83.9
515	6.45	16.52	15.6	4.691	51.8
510	5.25	16.20	12.8	4.715	34.9
505	4.33	16.33	10.4	4.738	22.8
500	3.58	15.93	8.70	4.761	15.9
495	2.95	16.16	7.00	4.785	0.2
490	2.52	16.22	5.90	4.808	7.25
485	1.98	15.82	4.70	4.831	4.58
480	1.65	15.60	3.92	4.854	3.17
475	1.35	15.73	3.17	4.878	2.05
470	1.12	15.50	2.63	4.901	1.41

$\Delta H_{\text{Diss}} = 38.7 \pm 0.6 \text{ kcal/mol}$
 $\Delta S_{\text{Diss}} = 37.1 \pm 1.3 \text{ e.u.}$

^[a] ^[f] Siehe Fußnoten zu Tab. 8.

- Flowers II, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 9–15, und frühere Arbeiten.
^[6] ^[6a] M. M. Suryan, S. E. Stein, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 7362–7365. — ^[6b] S. E. Stein, R. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 787–793, und frühere Arbeiten.
^[7] ^[7a] D. F. McMillen, D. M. Golden, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1982**, *33*, 493–532. — ^[7b] S. W. Benson, *J. Chem. Soc., Faraday, Soc.* **1987**, *83*, 791–804, und frühere Arbeiten.
^[8] J. L. Holmes, F. P. Lossing, *Int. J. Mass Spectrometry Ion Processes* **1984**, *58*, 113–121.
^[9] W. R. Roth, O. Adamczak, R. Breuckmann, H.-W. Lennartz, R. Boese, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2499–2521.
^[10] D. C. McKean, *Chem. Soc. Rev. (London)* **1978**, *7*, 399–422.
^[11] D. J. Pasto, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8164–8171.
^[12] G. Leroy, M. Sana, C. Wilante, *J. Molecular Struct. (Theochem)* **1990**, *205*, 97–111, und frühere Arbeiten.
^[13] C. Rüchardt, H.-D. Beckhaus, *Top. Curr. Chem.* **1985**, *130*, 1–22, und frühere Arbeiten.
^[14] R. Schulze, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1031–1038, und frühere Arbeiten.
^[15] ^[15a] 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. — ^[15b] S. Verevkin, B. Dogan, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 693–695; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 674–675. — ^[15c] H.-D. Beckhaus, B. Dogan, J. Pakusch, S. Verevkin, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2153–2159. — ^[15d] J. Pakusch, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1191–1198.
^[16] RSE ist durch die Änderung der Stabilisierung der Radikale **2** beim Austausch von S = CH₃ gegen S = Substituent, z.B. Phenyl definiert. Dies ist im Vergleich mit den oft auf Methan oder Methyl bezogenen Werten in der Literatur zu berücksichtigen.
^[17] H.-D. Beckhaus, B. Dogan, J. Schaezter, S. Hellmann, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 137–144.
^[18] A. F. Hollemann, *Org. Synth.*, Coll. Vol 1, **1961**, 554–555.
^[19] A. Wanscheidt, B. Moldavski, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1930**, *63*, 1362–1369.
^[20] C. M. Berke, A. Streitwieser, Jr., *J. Organomet. Chem.* **1980**, *197*, 123–134.
^[21] W. Schlenk, E. Bergmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1928**, *463*, 167.
^[22] E. de B. Barnett, M. A. Matthews, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1926**, *59*, 767–770.
^[23] H. Ley, F. Rinke, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1923**, *56*, 771–776.
^[24] ^[24a] N. Carruthers, G. E. Hall, *J. Chem. Soc. B* **1966**, 861–864.

- [24b] P. P. Fu, R. G. Harvey, J. W. Paschal, P. W. Rabideau, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1145–1153, und zitierte Literatur. – [24c] A. Sygula, R. Sygula, F. R. Fronczek, P. W. Rabideau, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3286–3291. – [24d] R. K. Dhar, A. Sygula, F. R. Fronczek, P. W. Rabideau, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 9417–9426.
- [25] C. H. Wang, S. G. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 1924–1929.
- [26] [26a] W. Rundel, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 2956–2962. – [26b] J. Flood, K. E. Russell, *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 1123–1128.
- [27] H. Bürger, W. Killian, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *18*, 299–306.
- [28] M. J. Manka, S. E. Stein, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 5914–5919.
- [29] Der spannungsfreie Referenzwert $\Delta H_f^N(g)$ berechnet sich aus Gruppeninkrementen. Wir verwenden einheitlich Schleyers Inkremente für Alkane^[29a] ergänzt für Alkylbenzole^[29b]. – [29a] P. v. R. Schleyer, J. E. Williams, K. R. Blanchard, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2377–2386. – [29b] H.-D. Beckhaus, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 86–96.
- [30] R. J. Cvetanovic, D. L. Singleton, *Int. J. Chem. Kinet.* **1977**, *9*, 481–488; W. Barbe, Dissertation, Universität Freiburg, **1981**.
- [31] M. D. Sevilla, G. Vincow, *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 3635–3640.
- [32] [32a] A. Berndt, H. Fischer, H. Paul in *Landolt Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik* (Ed.: K.-H. Hellwege), Neue Serie, LbD. II/9b; *Magnetische Eigenschaften freier Radikale*, S. 689, Springer Verlag, Berlin, **1977**. – [32b] C. Rüchardt, M. Gerst, J. Ebenhoch, H.-D. Beckhaus, E. E. B. Campbell, R. Tellgmann, H. Schwartz, T. Weiske, S. Pitter, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 609–611; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 584–586, beobachteten ein ESR-Spektrum mit gleichen Kopplungskonstanten wie in Lit.^[32a] beim Erhitzen von C₆₀ (1 Teil) in **8c** (100 Teile) auf 340°C.
- [33] N. L. Allinger, H. L. Flanagan, *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 399–403.
- [34] H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, J. E. Anderson, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 2299–2309.
- [35] F. Welle, S. Verevkin, M. Keller, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 697–710.
- [36] M. Zamkanej, J. H. Kaiser, H. Birkhofer, H.-D. Beckhaus, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3216–3234.
- [37] T. Minami, N. Matsuzaky, Y. Ohshiro, T. Agawo, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, **1980**, 1731–1738.
- [38] D. Y. Curtin, D. Richardson, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4719–4728.
- [39] C. P. Falshaw, N. A. Hashi, G. A. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, **1985**, 1837–1843.
- [40] H. Eyring, *Chem. Rev.* **1935**, *17*, 65–77.
- [41] Aus den temperaturabhängigen Dichten abgeschätzt zu $8.15 \cdot 10^{-4} \text{°C}^{-1}$; cf *Beilstein Handbuch der Organischen Chemie*, 4. Aufl., 4. Ergänzungswerk, Bd. 6, S. 568, Springer-Verlag, Berlin, **1978**.
- [42] *ChemX*, Chemical Design Ltd., Oxford, England.

[162/94]