

van-der-Waals-Komplexe, Intermediate monomolekularer Reaktionen

Wolfgang R. Roth* und Frank Hunold

Fakultät für Chemie der Universität Bochum,
Postfach 102148, D-44780 Bochum

Received July 12, 1996

Key Words: Diradicals / Supercritical fluid reactions / O₂ trapping / Reaction force field / Cage effect / Cope reaction

van der Waals Complexes, Intermediates in Unimolecular Reactions

Thermolysis of *rac*- and *meso*-1,1',2,2',3,3'-hexamethyl-1,1'-biindenyl and (1*E*,5*E*)-1,3,4,6-tetraphenyl-1,5-hexadiene in supercritical CO₂ in the presence of oxygen allows to identify three types of intermediates, the free radicals (**2** and **5**) and the equilibrating complexes **I** and **II** consisting of radical pairs. From the oxygen dependence of the trapping and rear-

angement rates it is shown, that the complex **I** is the primary thermolysis product, which in contrast to the complex **II** does not react with oxygen. The temperature dependence of these rates allows to calculate the enthalpy well of the complex **II**, which agrees well with predictions of our reaction force field.

Mit dem Konzept des „Cage“-Effektes haben Frank und Rabinowitch^[1] eine Erklärung gegeben, wie Radikale, die in enger räumlicher Nähe generiert werden, einer Rekombination entgehen können, selbst wenn diese mit keiner Enthalpiebarriere verbunden ist. Die Lebensdauer der Radikal-Paare (geminate pairs) wird dabei zwar durch das Medium beeinflusst, ist aber der Natur nach durch die Statistik bestimmt. Die überwiegende Mehrzahl der Arbeiten zum „Cage“-Effekt^[2] beschäftigt sich mit den Reaktionsmöglichkeiten (Stereochemie) dieser Radikal-Paare.

Wenngleich für einfache Radikale die Enthalpie-freie Rekombination belegt ist, gibt es eine zunehmende Zahl von Hinweisen, daß bei „großen“ Radikalen substantielle Barrieren auftreten können^[3]. Durch die Untersuchung von Diradikal-Dellen ist in jüngster Zeit die Quantifizierung der für die Rekombination verantwortlichen Faktoren möglich geworden. Mit dem MMEVBH-Reaktions-Kraftfeld konnte das Enthalpie-Profil des Bindungsbruchs und der Diradikal-Rekombination bei einer großen Zahl von Cyclophanen mit hoher Genauigkeit beschrieben werden^[4].

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Analyse von „Cage“-Effekten bei Radikal-Paaren, für die solche Rekombinations-Barrieren zu erwarten sind. Die Kraftfeld-Analyse des Bindungsbruchs von größeren Molekülen, bei denen konjugativ stabilisierte Radikale entstehen, deutet an, daß die hier gebildeten Radikal-Paare teilweise durch van-der-Waals-Kräfte sowohl gegen eine Rekombination als auch gegen eine Dissoziation geschützt sind, womit hier neben die bekannten statistisch bedingten „Cage“-Phänomene enthalpische Effekte treten.

In der vorliegenden Arbeit wird für das 1,1'-Bi-1,2,3-trimethylinden (**1**) und das 1,3,4,6-Tetraphenyl-1,5-hexadien (**14**), für die vom MMEVBH-Reaktions-Kraftfeld^[4] ein Zerfall in van-der-Waals-stabilisierte Radikal-Paare vorausgesagt wird, eine Überprüfung dieser Hypothese durch Sauerstoff-Abfang-Experimente vorgenommen. Hierbei wird

jeweils die Geschwindigkeit der *rac* ⇌ *meso*-Umlagerung, die in beiden Fällen nur über einen Zerfall in Radikale erfolgen kann, mit dem Abfang dieser Radikale verglichen. Um eindeutig zwischen dem Abfang von „freien Radikalen“ und von „Radikal-Paaren“ unterscheiden zu können, ist es dabei erforderlich, die Reaktion bei sehr unterschiedlichen Abfängerkonzentrationen zu verfolgen, womit die Sauerstoff-Abfang-Technik in überkritischem CO₂^[5] zur Methode der Wahl wird.

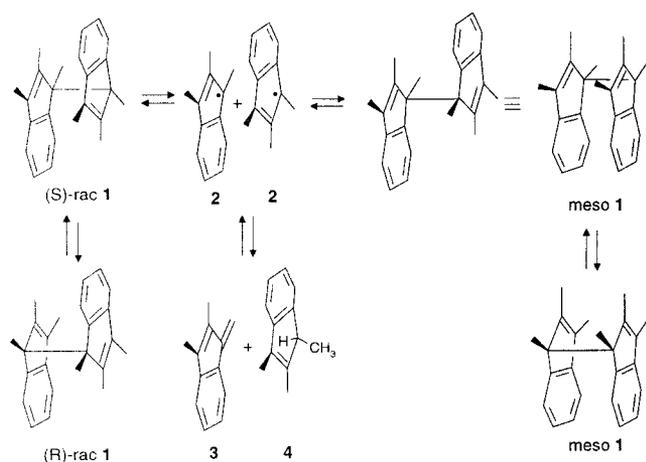
1. Thermolyse von 1,1',2,2',3,3'-Hexamethyl-1,1'-biindenyl (**1**)

Bei der Thermolyse von **1** hat die konzertierte Cope-Umlagerung keine strukturellen Konsequenzen, da sie nur zu einer Racemisierung von *rac*-**1** führt. Die als Intermediate der interessierenden *rac*-1 ⇌ *meso*-1-Umlagerung postulierten 1,2,3-Trimethylindenyl-Radikale **2** sollten in Analogie zum Zerfall des Pentamethylcyclopentadien-Dimeren^[6] neben der Rekombination zu der Bildung der Disproportionierungs-Produkte **3** und **4** führen, womit ein weiterer Indikator für die intermediäre Bildung der Indenyl-Radikale **2** zur Verfügung stünde.

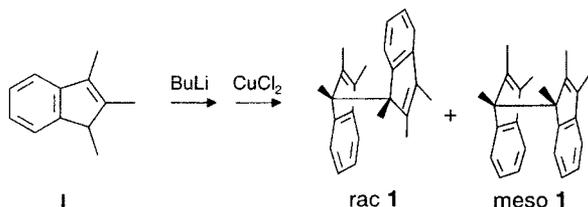
Die Darstellung von **1** erfolgte durch oxidative Kopplung des aus Trimethylinden **I** generierten Carbanions. Die Identifizierung der Produkte als *rac*- oder *meso*-Isomere gelang durch die Enantiomeren-Trennung der *rac*-Verbindung.

Bei der Thermolyse in überkritischem CO₂ beobachtet man in der Tat bei Temperaturen >100°C neben der wechselseitigen Umlagerung der *rac*- und *meso*-Verbindung die Bildung der Disproportionierungs-Produkte **3** und **4**. Die Geschwindigkeit dieser Reaktionen wurde bei 10 Temperaturen (50–140°C) untersucht. Aus der Temperaturabhängigkeit der in Tab. 3 und 4 aufgelisteten Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung ergeben sich die in Tab. 1 aufgeführten Aktivierungsparameter. Die Aktivierungsenthalpie der Disproportionierung ist um 2.5 kcal · mol⁻¹

Schema 1. Thermolyse von 1,1',2,2',3,3'-Hexamethyl-1,1'-biindenyl (1)



Schema 2. Darstellung von 1,1',2,2',3,3'-Hexamethyl-1,1'-biindenyl (1)



größer als die der Umlagerung, was der Situation beim Pentamethylcyclopentadien entspricht^[6].

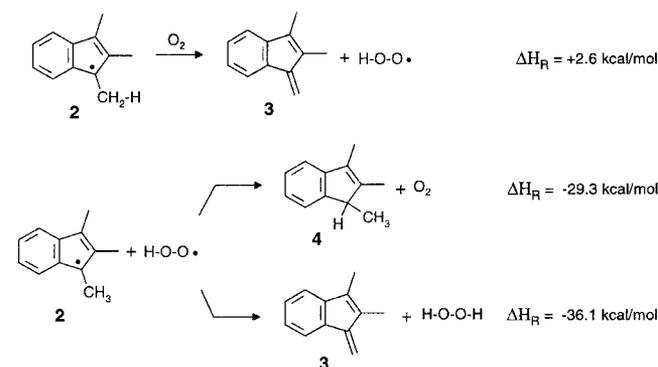
Für die Untersuchung der konzertierten Cope-Umlagerung wurde die *rac*-Verbindung durch HPLC-Chromatographie auf einer Chiralcel OD-H-Säule (Baker) in die Enantiomeren getrennt, wobei *ee*-Werte von -99,4 bzw. +97,7 erreicht wurden ($[\alpha]_D^{20} = 150$). Die Racemisierung wurde bei 10 Temperaturen in *n*-Hexan verfolgt. Die Geschwindigkeitskonstanten sind in Tab. 5 und die hieraus abgeleiteten Aktivierungsparameter in Tab. 1 aufgeführt.

Wird die Thermolyse von 1 in überkritischem CO₂ in Gegenwart von Sauerstoff vorgenommen, dann kommt es zu einer Abnahme des Substrats nach einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung. Wie die Abhängigkeit der Abnahme- sowie Umlagerungsgeschwindigkeit von der Sauerstoffkonzentration (siehe Abb. 1) zeigt, haben wir es offenkundig mit zwei sich überlagernden Prozessen zu tun, einem Abfang, der bereits bei sehr geringen Sauerstoff-Drucken sein Maximum erreicht, und einer zweiten Reaktion, die eine ausgeprägte Sauerstoffabhängigkeit besitzt und aufgrund des gekrümmten Kurvenverlaufs einen Abfang aus einem vorgelagerten Gleichgewicht vermuten läßt.

Bemerkenswert bei der Thermolyse in Gegenwart von Sauerstoff ist die deutliche Zunahme der Disproportionierungsprodukte 3 und 4. Eine plausible Erklärung ergibt sich über die im Schema 3 formulierte Sauerstoff-katalysierte Wasserstoff-Übertragung. Mit Reaktionsenthalpien von +2,6 und -29,3 bzw. -36,1 kcal · mol⁻¹ sollte der Prozeß mit der Addition des Sauerstoffs an das Radikal 2 konkur-

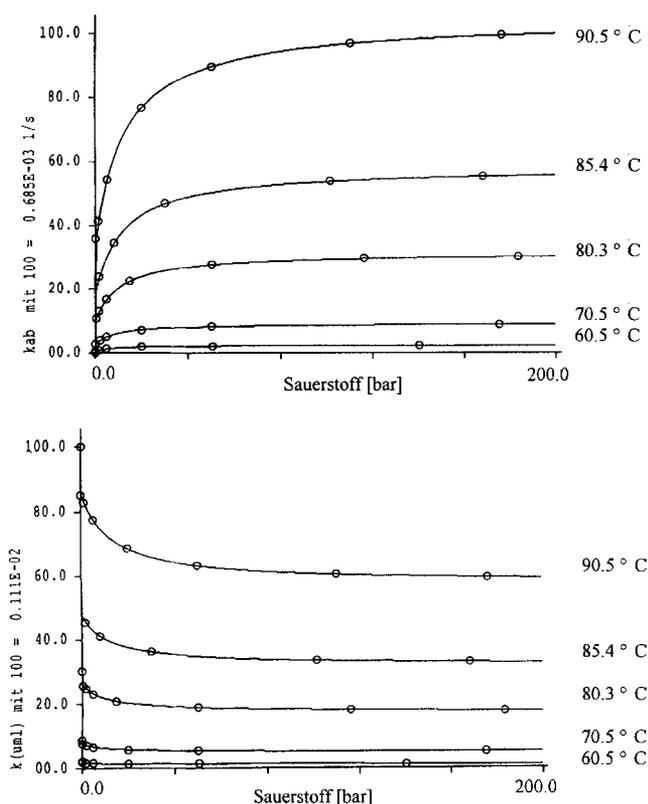
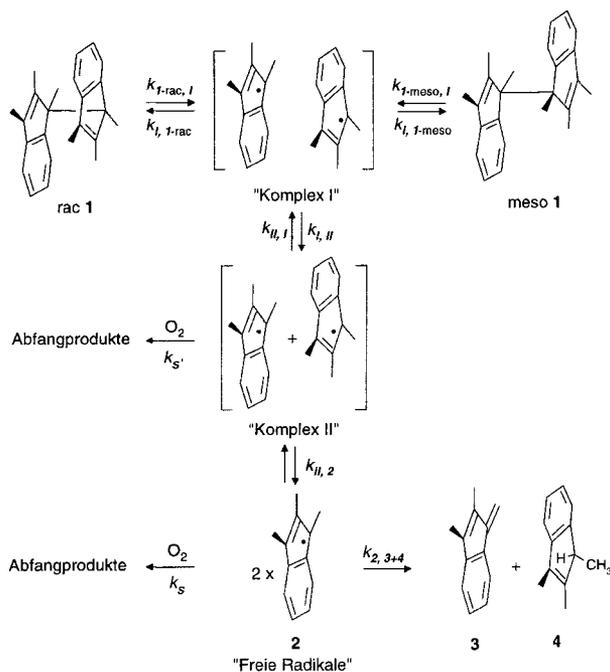
rieren. Im Einklang mit dieser Interpretation ergibt sich für 3 und 4 ein von ca. 1:1 abweichendes Produkt-Verhältnis, wenn der Reaktion Phenol (5–10 mol-Äquivalente) zugesetzt wird. Die Hydroperoxid-Radikale werden jetzt vom Phenol in H₂O₂ überführt, und es kommt nicht mehr zur Bildung von 4.

Schema 3. Sauerstoff-katalysierte Disproportionierung von 2



Qualitativ entspricht das Thermolyse-Ergebnis dem bei „Cage“-Effekten^[2] beobachteten Bild. Im primären Schritt wird ein Radikal-Paar gebildet, dessen Rekombination zum Ausgangs- oder Umlagerungsprodukt führt. Konkurrierend erfolgt eine Diffusion aus dem Käfig, wobei „freie Radikale“ entstehen, die sich in Abwesenheit eines Abfängers durch Rekombination oder Disproportionierung stabilisieren. In Gegenwart von Sauerstoff werden diese „freien Radikale“ abgefangen, wobei erwartungsgemäß sehr kleine Abfängerkonzentrationen bereits für eine quantitative Reaktion ausreichen, wie der sprunghafte Anstieg der Abfanggeschwindigkeit bei Sauerstoffkonzentrationen <1 bar anzeigt. Das ist die Situation, wie sie beim Zerfall des Pentamethylcyclopentadien-Dimeren beobachtet wird^[6].

Abweichend von diesen bekannten „Cage“-Phänomenen mit einem praktisch Sauerstoff-unabhängigen Abfanganteil, beobachteten wir einen zusätzlichen Sauerstoff-abhängigen Abfangprozeß. Der asymptotische Verlauf der Abfang- sowie Umlagerungskurve (s. Abb. 1) schließt hierfür eine Reaktion des Sauerstoffs mit dem Substrat oder dem primären Radikal-Paar aus. Im ersten Fall hätte die Abfang-, im zweiten die Umlagerungskurve linear von dem Sauerstoff-Druck abhängen müssen. Die Sauerstoffabhängigkeit der Abfanggeschwindigkeit kann auch nicht mit dem Gleichgewicht: Radikal + Sauerstoff \rightleftharpoons Peroxiradikal erklärt werden, das bei sehr hoch stabilisierten Radikalen (z.B. Tropenyl-Radikal, $RSE_{1,4} = 31,5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[5]) in der Tat auf der Radikal-Seite liegt, und wodurch dann mit steigender Sauerstoffkonzentration die Abfanggeschwindigkeit begünstigt wird. Die $RSE_{1,4}$ von 2 ist mit $19,4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ (s. unten) für die erforderliche Gleichgewichtsverschiebung nicht ausreichend ($\Delta H_R = 31,5$ ^[7] - $19,4 = 12,1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$), und bei dem vergleichbar stabilisierten Pentamethylcyclopentadien ($IRSE_{1,4} = 17,3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[6]) ist eine solche Verschiebung auch nicht zu beobachten^[6]. Der gekrümmte Kurvenverlauf legt einen Abfang aus einem vorgelagerten Gleichgewicht nahe. Da das Gleichgewicht 1

Abb. 1. Sauerstoffabhängigkeit der Abnahme- (oben) und *meso*→*rac*-Umlagerungs-Geschwindigkeit (unten) von **1**Schema 4. Mechanismus der Thermolyse von 1,1',2,2',3,3'-Hexamethyl-1,1'-biindenyl (**1**) in Gegenwart von Sauerstoff

⇒ „Komplex I“ wegen der nichtlinearen Sauerstoffabhängigkeit der Umlagerungsgeschwindigkeit hierfür ausscheidet, muß ein „Komplex II“ als Substrat der Abfangreaktion

gefordert werden, der seinerseits mit dem „Komplex I“ im Gleichgewicht vorliegt, was zu den in Schema 4 formulierten Reaktionen führt.

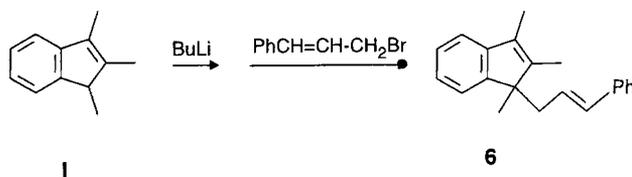
Das im Schema 4 skizzierte Bild der Dissoziation unterscheidet sich von den herkömmlichen Vorstellungen, bei dem die gebildeten Radikale nur durch das Lösungsmittel zusammengehalten werden, durch die Annahme, daß die Radikale im Komplex sowohl gegen eine Rekombination, als auch eine Dissoziation durch endliche Enthalpie-Barrieren geschützt sind. Im Gegensatz zum Lösungsmittel-Käfig, in dem die Statistik das Geschehen bestimmt, sollten bei komplexierten Radikalen thermochemische Gesetze gelten.

Damit sollten die postulierten Radikal-Komplexe von dem Lösungsmittel-Käfig eindeutig unterscheidbar werden, wenn die Partner im Radikal-Paar ungleich sind. Bei einem durch Enthalpiebarrieren zusammengehaltenen Komplex sollte die Radikalrekombination nur zwischen den ungleichen Partnern des Komplexes erfolgen, während bei einem Lösungsmittelkäfig wegen der stets konkurrierenden Dissoziation auch Rekombinationsprodukte zwischen gleichen Radikalen auftreten müssen.

2. Thermolyse von 1,2,3-Trimethyl-1-(phenylpropenyl)-inden^[8]

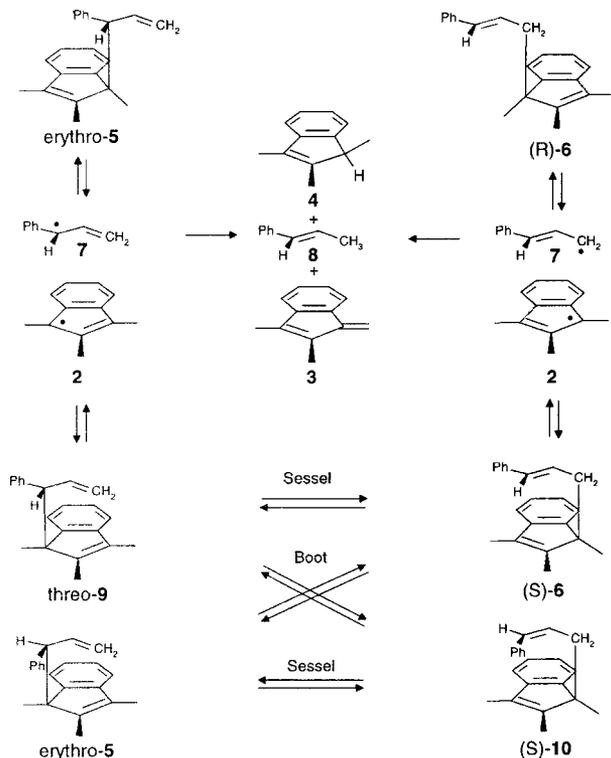
Ein geeignetes Substrat zur Überprüfung der obigen Hypothese sollte das 1,2,3-Trimethyl-1-(phenylpropenyl)-inden sein. In Analogie zu der *rac*⇌*meso*-Umlagerung von **1** kann von den vier Isomeren des 1,2,3-Trimethyl-1-(phenylpropenyl)-indens (**5**, **6**, **9**, **10**) die Racemisierung der *trans*- (**6**) und *cis*-Verbindung (**10**) sowie die wechselseitige Umlagerung der *erythro*- (**5**) und *threo*-Verbindung (**9**) nur über einen Zerfall in die Radikale **2** und **7** erfolgen. Über Cope-Gleichgewichte mit Sessel-Übergangszustand sind hier **6** und **9** sowie **5** und **10** verknüpft, und Boot-Übergangszustände verbinden **9** und **10** sowie **5** und **6**. Über das Indenyl-Radikal **2** sind die obigen Prozesse mit den in Schema 1 formulierten Reaktionen des Bi-trimethylindens **1** verknüpft, womit die Disproportionierungs-Produkte **3** und **4** auch hier als Indikatoren für die intermediäre Bildung freier Indenyl-Radikale zur Verfügung stehen.

Wenn die primären Produkte der Dissoziation hier die vom Lösungsmittel zusammengehaltenen Radikal-Paare wären, müßte die Racemisierung von **6** oder **10** wegen der stets konkurrierenden Dissoziation aus dem Lösungsmittelkäfig von der Bildung der Dimeren der intermediären Radikale oder deren Folgeprodukten begleitet sein. Eine streng selektive Racemisierung erfordert auf der anderen Seite zwingend einen Diradikal-Komplex, der durch Barrieren vor einem Zerfall geschützt ist.

Schema 5. Darstellung von 1,2,3-Trimethyl-1-(phenylpropenyl)-inden **6**

Die Darstellung der *trans*-Verbindung **6** erfolgte durch Alkylierung des aus **1** generierten Carbanions mit 3-Brom-1-phenylpropen. Die Trennung in Antipoden gelang durch HPL-Chromatographie an mikrokristalliner Triacetylcellulose, wobei *ee*-Werte von 99% erreicht wurden.

Schema 6. Thermolyse von 1,2,3-Trimethyl-1-(phenylpropenyl)-inden **6**



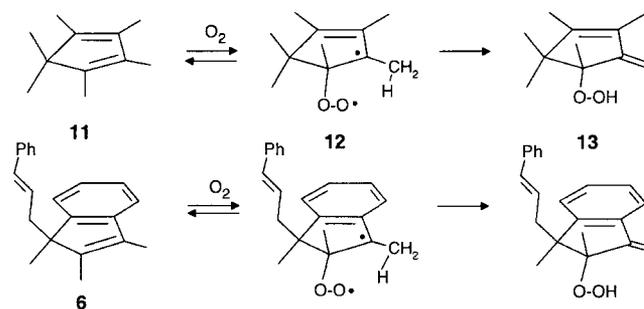
Thermolyse von optisch aktiver *trans*-Verbindung **6** liefert bei 200°C praktisch ausschließlich das Enantiomere. Die Geschwindigkeit der Racemisierung wurde bei fünf Temperaturen (190–230°C) in *n*-Hexan ermittelt, wobei der Reaktionsverlauf durch HPL-Chromatographie an einer Triacetylcellulose-Säule verfolgt wurde. Die resultierenden Geschwindigkeitskonstanten sind in Tab. 6 und die hieraus abgeleiteten Aktivierungsparameter in Tab. 1 zusammengestellt.

Bei langen Reaktionszeiten kann neben der Racemisierung die Gleichgewichtseinstellung von **6** mit dem *cis*-Isomeren **10** und mit einer nochmals deutlich langsameren Geschwindigkeit die Bildung der Disproportionierungsprodukte **3** und **4** beobachtet werden. **10** könnte aus dem ganz auf der Seite von **6** liegenden Cope-Gleichgewicht $6 \rightleftharpoons 9$ über einen Boot-Übergangszustand entstanden sein, und die Disproportionierungsprodukte sind ein Maß für die gebildeten nichtkomplexierten Radikale **2**. Die aus **2** gebildeten Dimeren (*meso*-**1** und *rac*-**1**) zerfallen unter den Reaktionsbedingungen spontan und können daher nicht beobachtet werden. Für die Quantifizierung dieser Konkurrenzreaktionen wurde die Thermolyse von **6** in überkritischem CO₂ durchgeführt. Bei 200°C ergibt sich für die geometrische Isomerisierung $6 \rightleftharpoons 10$ eine Gleichgewichtskonstante von $K_{6,10} = 11.5$ und für die Bildung der Disproportionie-

rungs-Produkte Geschwindigkeitskonstanten von $k_{6,3} = 3.2 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ und $k_{6,4} = 1.8 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, die damit um einen Faktor von 49 bzw. 87 kleiner als die Racemisierung ($1.6 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) sind. Das Verhältnis der Disproportionierungsprodukte **3/4** von 2:1 verlangt, daß an der Disproportionierung zwei Radikale **2** beteiligt waren, und daß die Reaktion demnach nicht ausschließlich im Komplex stattfand, ansonsten hätten ausschließlich **3** und Methylstyrol gebildet werden müssen. Die Analysenbedingungen gestatten keine quantitativen Aussagen über **8** sowie den Dimerisationsprodukten von **7**.

Wird die Thermolyse von **6** in Gegenwart von Sauerstoff durchgeführt, dann beobachtet man konkurrierend zu den obigen, sehr langsam verlaufenden Reaktionen eine sehr viel schnellere Abnahme des Substrats nach einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung. Wie bei der analogen Reaktion von **1** nehmen auch jetzt die Disproportionierungs-Produkte deutlich gegenüber dem Blindwert ($[\text{O}_2] = 0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) zu, wobei beim Zusatz von Phenol sich das Verhältnis von **3/4** wieder deutlich zugunsten von **3** (6:1) verschiebt. Wie die Abhängigkeit der Abnahmegeschwindigkeit von der Sauerstoffkonzentration zeigt (siehe Abb. 2), kommt es neben dem Abfang der intermediären Radikale bei der hohen Reaktionstemperatur zu einer Reaktion des Sauerstoffs mit dem Substrat (201°C: $k_{6,\text{Sauerstoff}} = 2.9 \cdot 10^{-5} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Diese Konkurrenz wird auch beim Pentamethylcyclopentadien-Dimeren beobachtet^[6]. Daß es sich wirklich um die Reaktion des Sauerstoffs mit dem Substrat handelt, haben wir durch die Thermolyse von Hexamethylcyclopentadien **11** in überkritischem CO₂ in Gegenwart von Sauerstoff überprüft. Bei Temperaturen >120°C beobachtet man auch jetzt eine Abnahme des Substrates nach einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo erster Ordnung. Aus den zwischen 120–180°C und Sauerstoff-Drucken bis 50 bar ermittelten Geschwindigkeitskonstanten (siehe Tab. 12) ergeben sich die in Tab. 1 angegebenen Aktivierungsparameter. Im Gegensatz zum Cyclopentadien, dessen Sauerstoff-Addukt unter den Reaktionsbedingungen spontan wieder zerfällt, und das deswegen gegen Sauerstoff „stabil“ ist, kann sich bei **11** das primäre Addukt **12** durch Wasserstoffabstraktion zum Hydroperoxid **13** stabilisieren. Eine analoge Reaktionsmöglichkeit bietet auch **6**.

Schema 7. Reaktion von **11** und **6** mit Sauerstoff

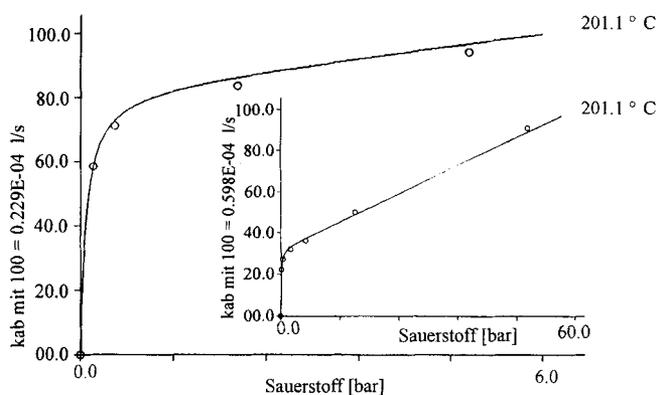


Korrigiert man um diese Reaktion von **6** mit Sauerstoff durch Extrapolation des linearen Bereichs der Abnahmekurve auf $[\text{O}_2] = 0$ (siehe Abb. 2), dann ergibt sich für die

Geschwindigkeit der Abfangreaktion ein Wert von $k_{ab} = 1.9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, der der Racemisierungsgeschwindigkeit bei dieser Temperatur von $1.6 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (s. Tab. 1) sehr nahe kommt. Berücksichtigt man, daß die Umlagerungsgeschwindigkeit von *meso*-1 \rightarrow *rac*-1 in überkritischem CO_2 um den Faktor von 3–4 höher als in Hexan ist^[9], dann bleibt auch hier die Abfangreaktion hinter der Umlagerungsreaktion zurück, womit angedeutet wird, daß wir es auch hier möglicherweise mit zwei intermediären Komplexen zu tun haben („Komplex I“ und „Komplex II“), von denen nur der „Komplex II“ vom Sauerstoff abgefangen wird.

Die hoch selektiv verlaufende Racemisierung macht deutlich, daß zwischen den Komplex-Partnern eine bindende Wechselwirkung besteht, die aber nicht verhindert, daß die Moleküle sich gegeneinander verschieben. Der Komplex erlaubt eine Umlagerung, ohne daß die Partner sich voneinander trennen. Wie später noch zu zeigen sein wird, würde ein van-der-Waals-Komplex diesen Beobachtungen genügen.

Abb. 2. Sauerstoffabhängigkeit der Abnahmegeschwindigkeit von **6** bei 200 °C



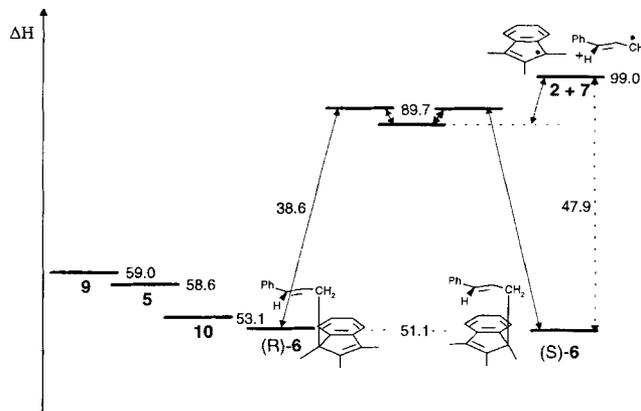
3. Reaktionsprofil

Im Hinblick auf die Problemstellung dieser Arbeit, der Frage nach der Existenz und Stabilität von van-der-Waals-Komplexen beim homolytischen Bindungsbruch, steht der Vergleich der Bildungsenthalpie der Radikal-Komplexe mit dem der freien Radikale im Vordergrund des Interesses.

Für das 1,2,3-Trimethyl-1-(phenylpropenyl)inden **6** hatten wir für das Verhältnis von Racemisierungsprodukten zu **3** bzw. **4** Werte von 49 bzw. 87 ermittelt. Da nur **4** aus der Reaktion von zwei Trimethylindenyl-Radikalen gebildet werden kann, ist seine Bildung ein direktes Maß für die Geschwindigkeit der Dissoziation der Radikal-Paare, und das Verhältnis von Racemisierung zu Dissoziation ist damit 87. Wählt man für die Disproportionierung den *A*-Faktor der analogen Reaktion des Biindenyls **1**, dann unterscheiden sich die Aktivierungsenthalpien der beiden Reaktionen um $6.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Eine etwas größere Differenz resultiert, wenn wir von einem Kraftfeldwert (MMEVBH^[12]) für die Reaktionsenthalpie der Dissoziation von **6** in die Radikale **2** und **7** von $47.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ausgehen. Mit der experimentellen Aktivie-

Abb. 3. Reaktionsprofil [$\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$] der Dissoziation von **6**



rungsenthalpie der Racemisierung von $\Delta H^\ddagger = 38.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ resultiert dann ein Mindestwert für die Stabilisierung der Radikale im Komplex von $9.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ (s. Abb. 3).

Genauere thermochemische Daten stehen uns aus der Kinetik der Abfangreaktion von **1** zur Verfügung, wo wegen der niedrigeren Reaktionstemperatur die Abfangreaktion über ein hinreichendes Temperaturintervall verfolgt werden konnte. Die Bildungsenthalpie der nicht komplexierten Radikale ergibt sich hier aus der Temperaturabhängigkeit des Achsenabschnitts, erhalten aus der Extrapolation der Sauerstoff-abhängigen Abfangkurve gegen $[\text{O}_2] = 0$, also der Abfanggeschwindigkeit der freien Radikale. Die Bildungsenthalpie des „Komplexes II“ kann aus der Sauerstoffabhängigkeit der Abfanggeschwindigkeit (siehe Abb. 1) abgeleitet werden, wobei der Plateau-Wert die Situation beschreibt, wo alle gebildeten Komplex-II-Moleküle abgefangen werden, und aus dem nichtlinearen Kurventeil Aussagen über die Rückreaktion gewonnen werden können. Was die Bildungsenthalpie des „Komplexes I“ betrifft, erlauben die Abfangexperimente keine Aussagen.

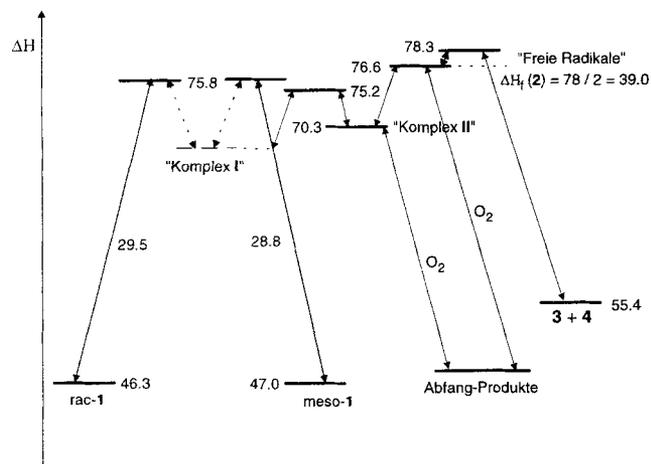
Die kinetischen Messungen wurden bei 5 Temperaturen und jeweils bis zu 7 Sauerstoff-Drucken (0–190 bar) durchgeführt. Die resultierenden Daten sind in Tab. 8 zusammengestellt. Für ihre Auswertung wurde von Schema 4 ausgegangen, mit dem die Geschwindigkeit der Sauerstoff-Abfangreaktion durch Gl. (1) beschrieben wird, wenn man unterstellt, daß bei den verwendeten Sauerstoffdrucken die freien Radikale quantitativ abgefangen werden. $k_{1,II}$ und $k_{II,1}$ sind dabei die Mittelwerte der jeweiligen Reaktionen der *meso*- und *rac*-Verbindung.

$$k_{ab} = k_{1,II} \cdot \left(1 - \frac{k_{II,1}}{k_{II,1} + k_{II,2} + k_s \cdot [\text{O}_2]} \right) \text{ s}^{-1} \quad (1)$$

Die Berechnung der einzelnen Geschwindigkeitskonstanten erfolgte durch Anpassung von Gl. (1) an die Daten der Tab. 8 mit Hilfe einer Simplex-Routine^[10]. Die aus der Temperaturabhängigkeit der so ermittelten Geschwindigkeitskonstanten erhaltenen Aktivierungsparameter sind in Tab. 1 aufgeführt. Für die Reaktion der „freien Radikale“ mit Sauerstoff wurde in Analogie zu anderen Sauerstoff-Abfangreaktionen eine stoßkontrollierte Geschwindigkeit un-

terstellt und der hieraus resultierende Wert^[11] für k_s benutzt. Ob dieser Wert auch für die Reaktion der Radikal-Paare des „Komplexes II“ mit Sauerstoff gilt, ist ungewiß. Da die Produkte der Reaktion zu mehr als 35% aus den Disproportionierungsprodukten **3** und **4** bestehen, sollte die Aktivierungsenthalpie mindestens der Reaktionsenthalpie $\Delta H_R(2,3)$ von $2.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ entsprechen (siehe Schema 3), die auch bei der Simulation angenommen wurde. Die Güte der Anpassung ist aus den in Abb. 1 angegebenen Kurven ersichtlich.

Abb. 4. Enthalpieprofil [$\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$] der Sauerstoff-Abfangreaktion von **1**



Ausgehend von einem Kraftfeld-Wert^[12] für die Bildungsenthalpie von *rac*-**1** von $\Delta H_f^0 = 43.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ und den in Tab. 1 angegebenen Aktivierungsenthalpien wurde in Abb. 4 das Reaktionsprofil der Abfangreaktion konstruiert. Die Bildungsenthalpie der „freien Radikale“ ergibt sich dabei ausgehend von der Bildungsenthalpie von **1** und der Aktivierungsenergie seiner Dissoziation^[13] zu $\Delta H_f^0(2) = (46.3 + 31.0 \{ (E_{a1,2}) + RT \} / 2) = 39.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Bei der Ableitung dieses Wertes wird als alleinige Annahme von einem Kraftfeld-Wert für **1** ausgegangen. Die mit dem Postulat einer stoßkontrollierten Reaktion verbundene Unsicherheit für k_s geht nicht in den Wert ein, da bei dem großen Überschuß des Abfängers die konkurrierende Rekombination und Disproportionierung hier ohne Bedeutung sind. Der experimentellen Bildungsenthalpie von $39.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ steht ein Kraftfeld-Wert^[12] von $40.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ gegenüber. Mit einer Bildungsenthalpie von $39.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ besitzt das 1,2,3-Trimethylindenyl-Radikal **2** eine $RSE_{1,4}$ von $19.4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Frei von jedweder Annahme ist auch die Bildungsenthalpie des zum „Komplex II“ führenden Übergangszustands von $75.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Sie resultiert unmittelbar aus der Temperaturabhängigkeit des Plateau-Werts der Abnahmegeschwindigkeit von **1** (s. Abb. 1). Die Enthalpie-Differenz dieses Übergangszustands zu dem Übergangszustand der *meso*⇌*rac*-Umlagerung bestimmt den Bruchteil der reagierenden Moleküle, die sich dem Abfang entziehen. Mit $0.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ kommt die Differenz dem Erwartungswert ($0.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) abgeleitet von dem experimentellen Quotient von 1.9 (90°C) nahe.

Weniger zuverlässig ist die Bildungsenthalpie des „Komplexes II“, die mit der Unsicherheit der Größe von k_s behaftet ist. Der Maximal-Wert für k_s wäre die stoßkontrollierte Geschwindigkeitskonstante k_s , die einen Minimalwert für die Delle des „Komplexes II“ von $4.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ liefert, und die sich ggf. um die Aktivierungsenthalpie für die Reaktion des „Komplexes II“ mit dem Sauerstoff vergrößert. Der max. Wert für die Bildungsenthalpie des „Komplexes II“ wäre dann $\Delta H_f^0 = 70.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, der damit mindestens $7.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ unter dem der nicht-komplexierten Radikale liegt.

Tab. 1. Aktivierungsparameter^{a)}

	T_m ^{b)}	E_a ^{c)}	$\log A$	ΔH^\ddagger ^{c)}	ΔS^\ddagger ^{d)}
$k_{rac-1, meso-1}$	70	30.2 ± 0.1	14.93 ± 0.09	29.5 ± 0.1	7.71 ± 0.32
$k_{meso-1, rac-1}$	70	29.5 ± 0.1	14.68 ± 0.08	28.9 ± 0.1	6.58 ± 0.33
$k_{rac-1, 3+4}$	120	33.1 ± 0.1	14.10 ± 0.09	32.4 ± 0.1	3.72 ± 0.35
$k_{meso-1, 3+4}$	120	32.7 ± 0.1	14.16 ± 0.10	32.0 ± 0.1	3.96 ± 0.25
$k_{(S), (R)-rac-1}$	56	18.0 ± 0.5	8.36 ± 0.31	17.4 ± 0.5	-22.46 ± 1.18
$k_{(R), (S)-6}$ ^{e)}	210	39.5 ± 1.7	13.35 ± 0.79	38.6 ± 1.7	-0.42 ± 3.64
$k_{11, Sauerst}$	152	17.5 ± 0.6	5.72 ± 0.32	16.7 ± 0.6	-35.05 ± 1.47
$k_{I, II-1}$	75	29.3 ± 0.8	14.65 ± 0.49	28.6 ± 0.8	6.19 ± 2.24
$k_{II-1, 1}$	75	5.6 ± 1.5	12.85 ± 0.93	4.9 ± 1.5	-2.04 ± 4.25
$k_{II-1, 2}$	75	7.0 ± 0.9	14.31 ± 0.55	6.3 ± 0.9	4.63 ± 2.52
$k_{rac-EE, meso-EE}$	110	30.2 ± 0.3	12.95 ± 0.17	29.4 ± 0.3	-1.77 ± 0.77
$k_{meso-EE, rac-EE}$	110	30.3 ± 0.8	12.98 ± 0.45	29.5 ± 0.8	-1.77 ± 2.19
$k_{rac-EE, meso-EZ}$	110	32.1 ± 1.0	12.85 ± 0.56	31.3 ± 1.0	-2.23 ± 2.56
$k_{meso-EZ, rac-EE}$	110	29.7 ± 1.5	12.45 ± 0.85	28.9 ± 1.5	-4.06 ± 3.88
$k_{meso-EE, rac-EZ}$	110	30.4 ± 1.0	12.83 ± 0.57	29.6 ± 1.0	-2.32 ± 2.60
$k_{rac-EZ, meso-EE}$	110	28.9 ± 1.6	13.24 ± 0.91	28.1 ± 1.6	-0.45 ± 4.16
$k_{14, II-14}$	110	29.8 ± 0.6	12.95 ± 0.34	29.0 ± 0.6	-1.77 ± 1.55
$k_{II-14, 14}$	110	3.8 ± 0.8	12.76 ± 0.45	3.0 ± 0.8	-2.64 ± 2.05
$k_{II-14, 15}$	110	9.9 ± 1.0	13.22 ± 0.57	9.1 ± 1.0	-0.54 ± 2.60

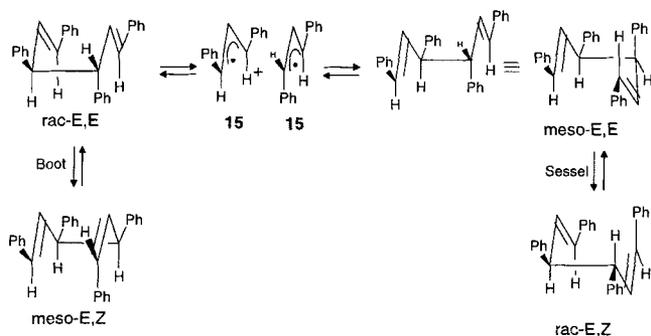
^{a)} Die Fehlerangaben bei den aus Simulationen gewonnenen Daten wurden nach der Methode von Nelder^[14] berechnet. – ^{b)} [$^\circ\text{C}$]. – ^{c)} [$\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$]. – ^{d)} [$\text{cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$]. – ^{e)} Vertrauensgrenze 85%.

4. Thermolyse von 1,3,4,6-Tetraphenyl-1,5-hexadien (**14**)

Wie bereits von Doering^[15] beobachtet, erfährt das 1,3,4,6-Tetraphenyl-1,5-hexadien (**14**) bei Temperaturen um 100°C konkurrierend zu den Cope-Gleichgewichten *rac*-(*E,E*) ⇌ *meso*-(*E,Z*) und *meso*-(*E,E*) ⇌ *rac*-(*E,Z*) eine wechselseitige Umlagerung der *rac*-(*E,E*) ⇌ *meso*-(*E,E*)-Isomeren. Thermolyse der *rac*- sowie der *meso*-Verbindung^[16] in überkritischem CO_2 führt bei 130°C zu einem Gleichgewicht *meso*-(*E,Z*) ⇌ *rac*-(*E,E*) ⇌ *meso*-(*E,E*) ⇌ *rac*-(*E,Z*) mit Gleichgewichtskonzentrationen von 4.5:42.7:44.7:2.7, wobei unter SFC-Bedingungen (SB-Methyl-100-Säule) eine quantitative Trennung der Isomeren möglich ist. Die kinetische Verfolgung der Gleichgewichtseinstellung wurde bei fünf Temperaturen (90 – 130°C) vorgenommen. Aus den in Tab. 9 zusammengestellten Daten resultieren die in Tab. 1 aufgelisteten Aktivierungsparameter, wobei die Auswertung der Meßwerte durch Simulation der im Schema 8 formulierten Reaktionen erfolgte. Erwartungsgemäß ist die Cope-Re-

aktion $rac-(E,E) \rightleftharpoons meso-(E,Z)$ aufgrund des Boot-Übergangszustands gegenüber der Reaktion $meso-(E,E) \rightleftharpoons rac-(E,Z)$ mit einem Sessel-Übergangszustand benachteiligt^[17], wengleich die Differenz mit ca. 2 kcal · mol⁻¹ deutlich kleiner ist als beim Grundkörper (ca. 6 kcal · mol⁻¹^[18]).

Schema 8. Thermolyse von 1,3,4,5-Tetraphenyl-1,5-hexadien (**14**)



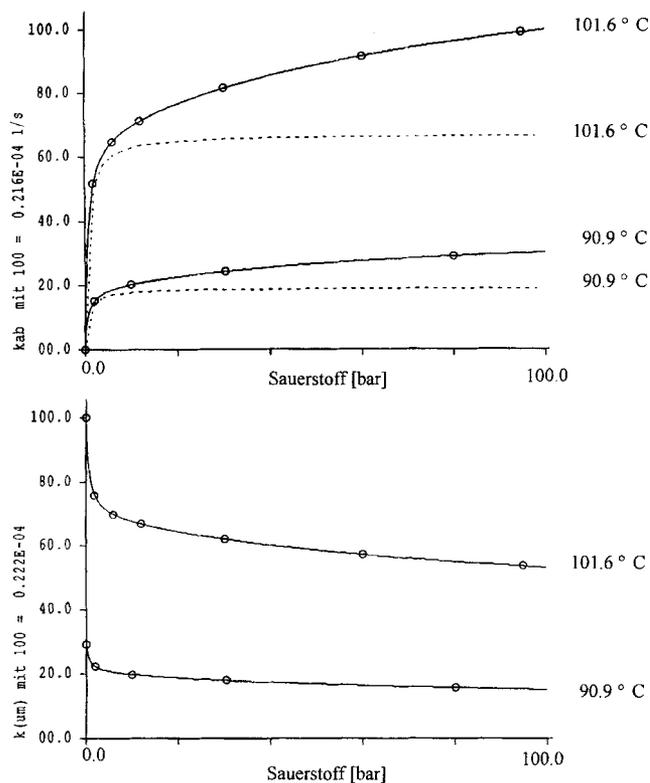
Wird die obige Thermolyse in Gegenwart von Sauerstoff vorgenommen, dann kommt es zu einer Abnahme der Isomeren nach einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung. Wir haben die Reaktion in Gegenwart von 9–10 mol-Äquivalenten Phenol durchgeführt, da dann unter SFC-Bedingungen das Chromatogramm der Gleichgewichtspartner frei von Abfangprodukten ist und eine direkte Auswertung erlaubt.

Die Sauerstoff-Abhängigkeit der Abnahme- sowie Umlagerungsgeschwindigkeit (siehe Abb. 5) zeigt einen dem Biindenyl **1** ähnlichen Kurvenverlauf. Die Abfang-Reaktion bei niedrigen Sauerstoff-Konzentrationen ist hier jedoch weniger deutlich von der Sauerstoff-abhängigen Reaktion getrennt. Der Grund dürfte in der hohen Stabilität der 1,3-Diphenylallyl-Radikale **15** ($RSE = 26.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[12]) liegen, durch die eine Rückspaltung der gebildeten Peroxi-Radikale erleichtert wird. Bei einer Enthalpie der C–O–O-Bindung von 31.5 kcal · mol⁻¹^[7] (nicht stabilisierter Kohlenstoff) resultiert für die Rückspaltung, bei der ein um 26.2 kcal · mol⁻¹ stabilisiertes Radikal entsteht, eine Aktivierungsenthalpie von $\Delta H^\ddagger = 31.5 - 26.2 = 5.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Bei 100 °C ist damit selbst bei 30 bar Sauerstoff das Gleichgewicht auf die Radikal-Seite verschoben. Der irreversible Abfang von **15**, der in der Reaktion der Peroxi-Radikale mit einem weiteren Radikal zu einem Peroxid besteht, konkurriert daher bei kleinen Sauerstoff-Konzentrationen mit der Rekombination der Radikale. Damit wird auch verständlich, daß bei niedrigen Temperaturen der Abfang der „freien Radikale“ deutlich besser von der Sauerstoff-Reaktion der Radikal-Paare getrennt ist als bei hohen.

Die Abfangreaktion wurde bei sechs Temperaturen (90–130 °C) und jeweils 5–6 Sauerstoff-Drucken (0–100 bar) verfolgt. Die Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung sind in Tab. 10 und 11 zusammengestellt.

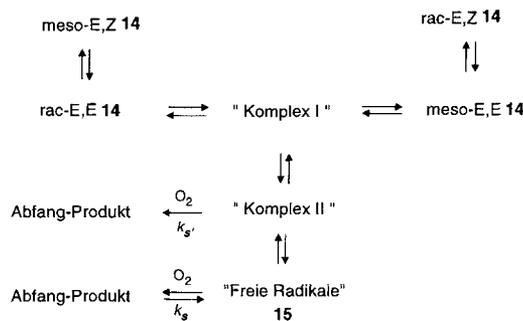
Für die Auswertung der Daten sind wir von dem zum Indenyl-System analogen Schema 9 ausgegangen. Der steile Anstieg der Abfanggeschwindigkeit und der analoge Abfall der Umlagerungsgeschwindigkeit bei niedrigen Sauerstoffkonzentrationen dürfte wieder das Ergebnis der Reaktion der „freien Radikale“ mit dem Abfänger sein, die in Abb.

Abb. 5. Sauerstoffabhängigkeit der Abnahme- (oben) und $rac \rightarrow meso$ -Umlagerungs-Geschwindigkeit (unten) von **14**



5 durch die strichlierte Kurve dargestellt ist. Bei der Berechnung dieser Kurve wurde, wie zuvor erwähnt, von einer Reaktionsenthalpie von 5.3 kcal · mol⁻¹ für den Zerfall der Peroxiradikale ausgegangen, was bedingt, daß die „freien Radikale“ erst bei Sauerstoff-Drucken > 10 bar quantitativ abgefangen werden. Dieser Reaktion überlagert sich wieder ein zweiter Prozeß, der eine deutliche Abhängigkeit von der Sauerstoff-Konzentration besitzt und mit der Sauerstoffreaktion des „Komplexes II“ identifiziert wird. Der gekrümmte Verlauf der Abfang- und Umlagerungskurve schließt auch hier eine Reaktion mit dem Substrat sowie mit dem primären Intermediat, dem „Komplex I“, aus. Die Cope-Gleichgewichte $rac-(E,E) \rightleftharpoons meso-(E,Z)$ und $meso-(E,E) \rightleftharpoons rac-(E,Z)$ werden durch den Sauerstoff nicht beeinflusst.

Schema 9. Mechanismus der Thermolyse von 1,3,4,5-Tetraphenyl-1,5-hexadien (**14**) in Gegenwart von Sauerstoff



rimentellen Werten von $<1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ermutigt, die Radikal-Paare als van-der-Waals-Komplexe anzusprechen.

Wenn es sich wirklich um van-der-Waals-Komplexe handelt, dann ist es nicht überraschend, daß stabile Radikal-Paare vorzugsweise bei ausgedehnten π -Systemen auftreten, wo durch die Addition der hier auftretenden vielen nicht bindenden Wechselwirkungen größere Energiebeträge resultieren könnten. Verständlich ist auch, daß die räumliche Anordnung der Komplex-Partner kritisch die Stabilisierungs-Energie bestimmt, womit das Auffinden der globalen Minima hier besondere Bedeutung gewinnt.

Für eine korrekte Beschreibung der Komplex-Stabilisierung sollten eigentlich nicht die van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Radikalen, sondern ihre Differenz zu den Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel (CO_2) herangezogen werden. Ob diese von Bedeutung sind, ließe sich grundsätzlich durch Vergleich mit den entsprechenden Gasphasen-Reaktionen prüfen. Der niedrige Dampfdruck der Substrate läßt diesen Test im vorliegenden Fall jedoch nicht zu. Wie die Excess-Enthalpien von Cyclohexan^[21] und Toluol^[21] in überkritischem CO_2 zeigen, sind die zu erwartenden Effekte jedoch minimal, die zudem bei der Dissoziation der Komplexe nur mit halber Größe in die Rechnung eingehen.

Für die Beurteilung, wo van-der-Waals-Komplexe bedeutsam sind, sind wir zur Zeit auf Rechnungen angewiesen, die erkennen lassen, daß präparativ interessante Komplexe nur bei größeren Molekülen mit ausgedehnten π -Systemen zu erwarten sind. Ein zuverlässiges Bild von der Bedeutung dieser neuen Intermediate wird nur mit Hilfe einer durch Rechnungen unterstützten systematischen Suche zu gewinnen sein, um die wir uns derzeit bemühen.

6. Konzertierte und nichtkonzertierte Reaktionen

Im Falle von **1** und **14** unterläuft die Bildung der hoch stabilisierten Radikal-Komplexe nicht die konzertierte Cope-Umlagerung dieser 1,5-Hexadien-Systeme (siehe Tab. 1). Das braucht jedoch keineswegs immer der Fall zu sein. Damit wird deutlich, daß die bis dato eindeutige Abgrenzung von konzertierten und nichtkonzertierten Reaktionen mit der Erweiterung der herkömmlichen Intermediate um die van-der-Waals-Komplexe verloren geht. Das untrügliche Kriterium einer konzertierten Reaktion ist die Übergangszustands-Resonanzenergie (RS-TS)^[22], die „energy of concert“. Diese durch Vergleich von Aktivierungs- und zugehöriger Dissoziationsenthalpie ermittelte Größe ergibt aber im Fall der *rac*- \rightleftharpoons -*meso*-Umlagerungen von **1** sowie **14** trotz des hier zweistufigen Verlaufs negative Werte $\{29.5 (\Delta H^\ddagger) - 30.3 (\Delta H_{\text{dis}}) = -0.8; 29.4 (\Delta H^\ddagger) - 35.1 (\Delta H_{\text{dis}}) = -5.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}\}$. Offenkundig ist der bisherige Modus der Berechnung der „energy of concert“ unzulänglich. Mit der Bildung von van-der-Waals-Komplexen wird die Dissoziationsenthalpie als Referenzpunkt bei der Berechnung der „energy of concert“ zu einem oberen Grenzwert. Ein eindeutiger positiver Nachweis einer konzertierten Reaktion ist damit derzeit nicht möglich.

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

Experimenteller Teil

NMR: Bruker AM-400. – MS: Varian CH-5 MAT. – GC-MS: GC Hewlett-Packard HP 5890 A Serie II (Säule: HP 1, 12.5 m) mit MS Hewlett-Packard HP 5979A Serie MSD. – SFC: Hewlett-Packard G1205A mit Chemstation-Software G1850/1855A. – UV: Varian Cary 1. – IR: Perkin-Elmer 681. – Präp. HPLC: Shimadzu LC-8A Preparative Liquid Chromatograph mit UV-Detektor Altex 153 (254 nm); Waters Associates Chromatography Pump Modell 6000A mit Knauer UV/Vis Filter Photometer (254 nm). – Analyt. HPLC: Spectra-Physics SP8700/5750 Gradienteneinheit mit Shimadzu SPD-6A UV-Spectrophotometric Detector; Merck-Hitachi Niederdruck-Gradienteneinheit 655A-12 mit Merck-Hitachi L-5000 LC-Controller und DuPont UV-Spektrometer 852001.902. – Polarimeter: IBZ Chiralyser (589 nm). – Integriertoren: Hewlett-Packard 3395 und Interface PE Nelson 900 Series mit Software Turbochrom II. – PT-Element: Burster S 1220 Series, Systemtechnik AB Schweden.

1. Kinetische Messungen

Analysenbedingungen SFC: **1**: Säule: 20 m SB-Methyl-100 (Dionex; 0.25 μm Film, 50 μm ID) mit 50 μm Frit-Restriktor. – Trägergas: CO_2 5.5 (Messer Griesheim). – Temperatur (je nach Thermolysebedingungen): 50–80°C (jeweils isotherm). – FID-Temp.: 300°C. – Druckprogramme: Anfangsdruck: 100 bar; Gradient: 1.5–6 bar/min (je nach Thermolysebedingungen); typisches Programm: $T = 70^\circ\text{C}$, $P_0 = 100 \text{ bar} \rightarrow$ direkt mit 3 bar/min auf $p_1 = 160 \text{ bar} \rightarrow$ direkt mit 5 bar/min auf $p_2 = 220 \text{ bar}$; Retentionszeiten (R_t): Benzol: 12.7 min; **4**: 17.91; **3**: 18.54; *o*-Terphenyl: 23.34; *meso*-**1**: 25.81; *rac*-**1**: 26.65. – **6**: Säule: wie **1**, 80°C; 100 bar \rightarrow direkt mit 4 bar/min auf 230 bar; R_t : Benzol: 11.1 min; Phenol: 12.7; **4**: 15.30; **3**: 16.12; *o*-Terphenyl: 21.35; **6**: 22.66; **10**: 22.87. – **14**: Säule: wie **1**, 80 bzw. 90°C (je nach Thermolysebedingungen); 140 bar \rightarrow direkt mit 0.5 bar/min auf 180 bar; 90°C: R_t : Benzol: 11.2 min; Phenol: 12.3; [2.2.2]-Paracyclophan 52.79; **14**: *rac*-(*E,Z*): 64.65; *meso*-(*E,Z*): 65.39; *rac*-(*E,E*): 67.78; *meso*-(*E,E*): 68.70.

Reaktionslösung SFC: **1**: 13% **1** / 9% *o*-Terphenyl (innerer Standard) / 78% Benzol. – **6**: 4% **6** / 4% *o*-Terphenyl (innerer Standard) / 11% Phenol / 81% Benzol. – **14**: 7% **14** / 4% [2.2.2]-Paracyclophan (Tricyclophan, innerer Standard) / 16% Phenol / 73% Benzol.

Verfahrensweise SFC: Siehe Lit.^[5]; Injektionsvolumina: **1**: 30 μl ; **6**: 45 μl ; **14**: 40 μl .

Analysenbedingungen HPLC: **1**: Säule: Chiralcel OD-H [Baker (Daicel)]; 5 μm ; 250 \times 4.6 mm; Vorsäule Chiralcel OD, 10 μm ; 80 \times 4.6 mm; *n*-Hexan/2-Propanol = 99:1; 0.5 ml/min; 270 nm). – R_t : **1**: (–)-*rac*: 8.7 min; *meso*: 9.3; (+)-*rac*: 9.9; Biphenyl (innerer Standard): 18.3. **6**: Säule: Cellulosetriacetat (Merck); 10 μm ; 250 \times 10 mm; Ethanol/Wasser = 96:4; 0.6 ml/min; 254 nm). – R_t : (–)-**6**: 58 min (breit); (+)-**6**: 123 (sehr breit).

Reaktionslösung HPLC: **1**: $5.2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ (+)- od. (–)-*rac*-**1**; $6.9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ Biphenyl (innerer Standard) in *n*-Hexan. – **6**: $1.5 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$ (+)-(**5**) in *n*-Hexan.

Verfahrensweise HPLC/Thermolyse in Lösung: Die zu thermolyzierende Lösung (s.o.) wird zuvor gründlich im Ultraschallbad unter Argonspülung entgast. Jeweils 20 μl dieser Kinetiklösung wird unter Argon-Atmosphäre in desaktivierte Schmelzpunktbestimmungsröhrchen (Sodaglas) gefüllt, die dann nochmals mit Ultraschall behandelt, mit Argon gespült und abgeschmolzen werden.

Jeweils 10 dieser Röhren werden in einen speziellen Probenhalter gestellt, der sich innerhalb von 2–3 s in der kegelförmigen Bohrung eines thermostatisierten Messingblocks (3 kg) plazieren läßt. Der Messingblock befindet sich im Innenraum eines Gaschromatographen, der eine Temperaturkonstanz von $\pm 0.05^\circ\text{C}$ gewährleistet. Der Probenhalter, der eine zu vernachlässigende Wärmekapazität besitzt, ermöglicht in Verbindung mit dem Messingblock ein schnelles gemeinsames Einstellen sowie die schnelle Entnahme einzelner Proben. Die Temperatur des Gaschromatographen sinkt während der Entnahme um maximal 0.5°C (bei 200°C), die ursprüngliche Temperatur ist aber bereits nach 100–200 s wieder erreicht. Die entnommenen Schmelzpunktröhren werden in Eis/Wasser abgeschreckt. Aufgrund ihrer geringen Wärmekapazität kühlen sie innerhalb einer Sekunde ab. Jede Probe wird dreimal per HPLC analysiert (je 3 μl ; 6: lediglich einfache Analyse mit einmal 15 μl).

Tab. 3. Geschwindigkeitskonstanten der wechselseitigen Umlagerung von *rac*-1 \rightleftharpoons *meso*-1 in überkritischem CO_2

T [$^\circ\text{C}$]	50.86	60.45	70.48	80.32	90.51	99.89
$k_{rac, meso}$ [s^{-1}] $\cdot 10^4$	0.0411	0.1621	0.6170	2.065	8.487	19.31
$k_{meso, rac}$ [s^{-1}] $\cdot 10^4$	0.0687	0.2581	0.9519	3.256	12.80	28.79

Tab. 4. Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung von 1 \rightarrow 3 + 4 in überkritischem CO_2

T [$^\circ\text{C}$]	90.51	99.89	110.35	119.82	130.68	140.52
$k_{meso, 3+4}$ [s^{-1}] $\cdot 10^4$	0.0338	0.1054	0.3505	0.9847	3.033	7.986
$k_{rac, 3+4}$ [s^{-1}] $\cdot 10^4$	0.0172	0.0544	0.1837	0.5224	1.631	4.345

Tab. 5. Geschwindigkeitskonstanten der Racemisierung von *rac*-(+)-1 \rightleftharpoons (-)1

T [$^\circ\text{C}$]	22.96	40.53	51.04	64.27	82.41
$k_{(+), (-)1}$ [s^{-1}] $\cdot 10^4$	0.1190	0.7078	1.588	4.694	21.37
T [$^\circ\text{C}$]	39.97	51.20	60.62	71.26	81.34
$k_{(-), (+)1}$ [s^{-1}] $\cdot 10^4$	0.6485	1.603	3.481	8.817	18.11

Tab. 6. Geschwindigkeitskonstanten der Racemisierung von (+)6 \rightarrow (-)6

T [$^\circ\text{C}$]	190.6	200.6	210.7	220.6	231.7
$k_{(+), (-)6}$ [s^{-1}] $\cdot 10^4$	0.0463	0.140	0.350	0.640	1.660

Tab. 7. Abnahmegeschwindigkeit pseudo-erster Ordnung von 6 in überkritischem CO_2 in Gegenwart von Sauerstoff

O_2 [mbar]	0.0	180	450	2030	5050	15060	50200
T [$^\circ\text{C}$]	201.10	201.10	201.08	201.06	201.18	201.14	201.09
k_{ab} [s^{-1}] $\cdot 10^5$	0.1277	1.464	1.595	2.062	2.228	3.222	6.448

2. Synthesen

1,1',2,2',3,3'-Hexamethyl-1,1'-biindenyl (1) wurde in Anlehnung an Lit.^[23] dargestellt. Eine Lösung von 400 mg (2.5 mmol) 1,2,3-Trimethylinden^[24] in 2 ml wasserfreiem THF wird innerhalb von 20 min unter Argon zu einer auf -30°C gekühlten Lösung von 2.1 ml *n*-Butyllithium in Hexan (1.6 M; 3.4 mmol) getropft. Man läßt

Tab. 8. Abnahme- und Umlagerungsgeschwindigkeit pseudo-erster Ordnung von *meso*- und *rac*-1 in überkritischem CO_2 in Gegenwart von Sauerstoff

O_2 [mbar]	320	1800	5000	20.100	50600	140500
T [$^\circ\text{C}$]	60.49	60.49	60.50	60.49	60.50	60.50
k_{ab} [s^{-1}] $\cdot 10^5$	0.4996	0.6425	0.8610	1.205	1.362	1.465
$k_{meso, rac}$ [s^{-1}] $\cdot 10^5$	2.229	2.123	1.972	1.717	1.603	1.529
$k_{rac, meso}$ [s^{-1}] $\cdot 10^5$	1.400	1.334	1.238	1.078	1.007	0.960

O_2 [mbar]	360	2000	4980	20050	50200	175500
T [$^\circ\text{C}$]	70.57	70.57	70.52	70.54	70.54	70.55
k_{ab} [s^{-1}] $\cdot 10^5$	1.902	2.400	2.957	4.257	4.918	5.355
$k_{meso, rac}$ [s^{-1}] $\cdot 10^5$	8.219	7.860	7.364	6.431	5.946	5.642
$k_{rac, meso}$ [s^{-1}] $\cdot 10^5$	5.327	5.095	4.773	4.168	3.854	3.657

O_2 [mbar]	500	1990	5040	14990	50000	116000	183500
T [$^\circ\text{C}$]	80.27	80.29	80.29	80.27	80.29	80.30	80.19
k_{ab} [s^{-1}] $\cdot 10^5$	8.154	9.758	12.068	16.207	20.506	22.361	22.653
$k_{meso, rac}$ [s^{-1}] $\cdot 10^4$	2.511	2.462	2.378	2.212	2.061	1.987	1.938
$k_{rac, meso}$ [s^{-1}] $\cdot 10^4$	1.592	1.561	1.508	1.402	1.307	1.260	1.229

O_2 [mbar]	1980	8170	30300	101200	168200
T [$^\circ\text{C}$]	85.41	85.45	85.45	85.55	85.40
k_{ab} [s^{-1}] $\cdot 10^4$	1.473	2.036	2.762	3.282	3.330
$k_{meso, rac}$ [s^{-1}] $\cdot 10^4$	4.684	4.222	3.640	3.292	3.162
$k_{rac, meso}$ [s^{-1}] $\cdot 10^4$	3.072	2.768	2.387	2.158	2.073

O_2 [mbar]	350	1520	5300	20030	50200	110000	176000
T [$^\circ\text{C}$]	90.12	90.10	90.11	90.09	90.09	90.03	90.10
k_{ab} [s^{-1}] $\cdot 10^4$	2.249	2.493	3.151	4.399	5.217	5.612	5.850
$k_{meso, rac}$ [s^{-1}] $\cdot 10^4$	8.473	8.096	7.386	6.157	5.481	5.160	5.025
$k_{rac, meso}$ [s^{-1}] $\cdot 10^4$	5.617	5.367	4.896	4.082	3.633	3.420	3.331

20 min nachrühren und gibt 350 mg (2.6 mmol) wasserfreies Kupfer(II)-chlorid hinzu. Unter deutlicher Wärmetönung nimmt die Lösung eine schwarze Farbe an. Nach weiteren 30 min wird das Kältebad entfernt und die Mischung mit gerade soviel Eiswasser versetzt, daß die schwarze Färbung verschwindet. Nach Extraktion mit viermal je 5 ml Pentan werden die vereinigten organischen Phasen dreimal mit je 4 ml Wasser gewaschen und mit wenig Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernung der Lösungsmittel im Rotationsverdampfer wird der gelbe, ölige Rückstand über eine kurze Fluorisil-Säule (Fluka, 70–140 μm ; $10 \times 1 \text{ cm}$) mit *n*-Pentan als Laufmittel filtriert. Das auf etwa 1 ml eingeeengte Filtrat, das laut analyt. HPLC (Supersphere Si 60, 4 μm ; $250 \times 20 \text{ mm}$; *n*-Hexan/0.05% MTBE; 0.5 ml/min; 254 nm) zu etwa gleichen Teilen racemisches ($R_t = 9.9 \text{ min}$), *meso*-1 (55.4%) und als Nebenprodukt 1-Butyl-1,2,3-trimethylinden (20.0%) sowie je nach Grad der Umsetzung entsprechende Mengen monomeres Trimethylinden (24.4%) enthält, wird durch präparative HPLC aufgetrennt (Lichrosphere Si 60, 5 μm ; $250 \times 20 \text{ mm}$; *n*-Hexan/0.05% MTBE; 15–18 ml/min; 254 nm). Bei Destillation der Lösungsmittel kristallisiert *rac*-1 in feinen farblosen Plättchen aus, während *meso*-1 als farbloses Öl zurückbleibt. Die Ausbeute (80–250 mg, 20–63% bezogen auf

Tab. 9. Produktverteilung bei der Thermolyse von *rac*-(*E,E*)-**14** und *meso*-(*E,E*)-**14** in überkritischem CO₂

T [°C]	t [s]	<i>rac</i> - <i>E,E</i> [%]	<i>rac</i> - <i>E,Z</i> [%]	<i>meso</i> - <i>E,Z</i> [%]	<i>meso</i> - <i>E,E</i> [%]	
90.93	0	98.25	0.00	0.00	1.75	
	11615	90.32	0.29	0.47	8.92	
	32277	79.81	0.76	0.92	18.50	
	49631	72.62	1.23	1.33	24.81	
	80577	63.96	1.58	1.67	32.18	
	105022	58.93	1.76	2.04	37.27	
	133043	54.94	1.92	2.26	40.88	
	165772	51.57	2.15	2.47	43.81	
	186401	50.10	2.20	2.60	45.10	
	225577	48.03	2.27	2.94	46.76	
	260275	47.07	2.24	3.16	47.53	
	275267	46.86	2.45	2.99	47.70	
	101.59	0	96.70	0.00	0.00	3.30
		3857	88.48	0.00	0.00	11.52
		8067	82.64	0.00	0.00	17.46
12232		74.84	1.36	1.53	22.27	
16414		70.51	1.24	1.38	26.87	
20658		66.29	1.20	1.94	30.57	
24881		62.16	1.67	2.51	33.65	
29132		59.74	1.86	2.39	36.01	
33304		57.64	1.81	2.48	38.07	
37402		55.53	2.43	2.88	39.45	
45394		52.14	2.14	2.78	42.93	
49642		51.53	2.09	2.94	43.44	
53830		50.20	2.14	3.12	44.54	
110.72		0	6.37	2.31	0.88	90.44
		4232	21.68	3.98	1.32	73.03
	8315	30.50	3.43	1.59	64.48	
	12378	35.83	3.25	2.03	58.89	
	16398	39.47	3.04	2.42	44.06	
	22594	42.30	2.78	2.87	52.06	
	31775	44.02	2.43	3.39	50.17	
	40885	44.73	2.41	3.49	49.38	
	56819	44.50	2.48	4.00	49.01	
	82335	44.64	2.52	4.40	48.44	
	88944	44.66	2.36	4.32	48.66	
	96431	44.79	2.44	4.43	48.35	
	110.65	0	95.10	0.00	0.00	4.90
		4034	76.56	0.83	1.18	21.43
		8636	64.39	1.29	1.88	32.44
13915		55.90	2.09	2.74	39.28	
20961		50.30	2.14	3.10	44.46	
39879		46.50	2.46	3.66	47.38	
44806		45.53	2.40	4.03	48.05	
80120		45.30	2.36	4.43	47.91	
84818		45.32	2.34	4.24	48.10	
106194		45.09	2.58	4.49	47.85	
110931		44.80	2.40	4.34	48.47	
161392		44.89	2.36	4.47	48.28	
166872		44.86	2.56	4.41	48.17	
172126		45.04	2.51	4.42	48.02	
120.10		0	88.71	0.37	0.59	10.33
	4005	59.85	1.79	2.47	35.89	
	8132	50.54	2.45	3.39	43.92	
	12297	46.67	2.64	4.03	46.66	
	17029	45.55	2.53	4.29	47.62	
	23275	45.24	2.70	4.57	47.48	
	31744	45.22	2.70	4.67	47.40	
	49225	44.87	2.66	4.85	47.62	
	72825	44.68	2.67	4.87	47.78	
	82407	44.65	2.51	4.81	48.03	
	105216	44.42	2.70	4.91	47.96	
	110001	45.15	2.56	4.74	47.55	
	130.91	0	74.20	1.05	1.26	23.48
		4150	46.22	3.13	4.74	45.90
		8318	44.92	3.00	4.62	47.46
12597		45.13	2.87	4.77	47.23	

Tab. 10. Abnahmegeschwindigkeiten pseudo-erster Ordnung von *rac*-(*E,E*)-**14** in überkritischem CO₂ in Gegenwart von Sauerstoff

O ₂ [mbar]	2040	10060	30200	80100			
T [°C]	90.93	90.87	90.91	90.89			
<i>k_{ab}</i> [s ⁻¹] • 10 ⁵	0.3279	0.5481	0.6186	0.6444			
<i>k_{ab}</i> / <i>k_{um}</i>	0.6432	1.372	1.698	1.833			
O ₂ [mbar]	1950	4320	12100	30100	60000	95000	
T [°C]	101.58	101.58	101.70	101.62	101.65	101.58	
<i>k_{ab}</i> [s ⁻¹] • 10 ⁴	0.0897	0.1475	0.1744	0.1956	0.2039	0.2072	
<i>k_{ab}</i> / <i>k_{um}</i>	0.4853	0.9464	1.224	1.484	1.597	1.644	
O ₂ [bar]	1520	6010	15160	30100	60000	95000	
T [°C]	110.65	110.61	110.65	110.49	110.55	110.64	
<i>k_{ab}</i> [s ⁻¹] • 10 ⁴	0.1685	0.3555	0.4504	0.4952	0.5208	0.5290	
<i>k_{ab}</i> / <i>k_{um}</i>	0.3244	0.7998	1.141	1.326	1.444	1.494	
O ₂ [bar]	1460	6010	15040	30000	59800	94000	
T [°C]	120.11	120.11	120.12	120.12	120.08	120.10	
<i>k_{ab}</i> [s ⁻¹] • 10 ⁴	0.3701	0.8339	1.099	1.229	1.307	1.337	
<i>k_{ab}</i> / <i>k_{um}</i>	0.2517	0.6733	0.9941	1.181	1.304	1.355	
O ₂ [bar]	1160	3510	8030	15000	30000	60000	85600
T [°C]	130.94	130.91	131.06	131.03	131.09	131.01	131.01
<i>k_{ab}</i> [s ⁻¹] • 10 ⁴	0.7203	1.580	2.364	2.880	3.294	3.549	3.633
<i>k_{ab}</i> / <i>k_{um}</i>	0.1613	0.3916	0.6490	0.8506	1.037	1.164	1.208

Tab. 11. Abnahmegeschwindigkeiten pseudo-erster Ordnung von *meso*-(*E,E*)-**14** in überkritischem CO₂ in Gegenwart von Sauerstoff

O ₂ [mbar]	1460	6050	15010	30100	59900	85100
T [°C]	110.69	110.76	110.79	110.73	110.73	110.80
<i>k_{ab}</i> [s ⁻¹] • 10 ⁴	0.1685	0.3555	0.4504	0.4952	0.5208	0.5290
<i>k_{ab}</i> / <i>k_{um}</i>	0.3139	0.8018	1.138	1.326	1.444	1.483

Tab. 12. Abnahmegeschwindigkeit pseudo-erster Ordnung von **11** in überkritischem CO₂ in Gegenwart von Sauerstoff

O ₂ [mbar]	16100	32000	48100	4060	8010	32200
T [°C]	121.97	121.99	121.97	141.76	141.72	141.70
Substrat [mbar]	9.6	9.6	9.6	10.9	10.9	10.9
<i>k_{ab}</i> [s ⁻¹] • 10 ⁴	0.5316	1.051	1.518	0.3675	0.6673	2.873
O ₂ [mbar]	4020	8030	16050	1540	3990	8040
T [°C]	162.02	162.03	162.03	181.45	181.46	181.46
Substrat [mbar]	11.8	11.8	11.8	13.0	13.0	13.0
<i>k_{ab}</i> [s ⁻¹] • 10 ⁴	1.790	3.350	4.483	0.7817	2.375	4.269

monomeres 1,2,3-Trimethylinden) zeigt eine starke Abhängigkeit von der Qualität (speziell dem Feuchtigkeitsgehalt) der Reagenzien. – Die Trennung von *rac*-**1** in die Enantiomere erfolgte durch semi-präp. HPLC auf einer Chiralcel OD-H (Daicel; 5 µm, 250 × 4.6

mm; Vorsäule Chiralcel OD, 10 µm; 80 × 4.6 mm; *n*-Hexan/2-Propanol = 99:1; 0.5 ml/min; 270 nm), wobei *ee*-Werte von 99.4 (–) (*R_t* = 8.7 min) sowie 97.7% (+) (9.9) erreicht wurden. Die spezifi-

sehe Drehung der Enantiomere wurde relativ zu [(+)/(R)]/[(-)(S)]-*trans*-Stilbenoxid zu 0.416 ± 0.02 bestimmt. Somit ergibt sich mit Literaturwerten von 360 (in Ethanol)^[25] bzw. 357° (in Cyclohexan)^[26] für *rac*-1 eine spezifische Drehung $[\alpha]_D^{25}$ von 150 bzw. 149 (*n*-Hexan/2-Propanol = 99:1; zum Einfluß des Lösungsmittels auf den Drehwert siehe Lit.^[27]). – *rac*-1: ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 1.11 (d, 6H, ⁵J = 1.0 Hz), 1.52 (s, 6H), 1.76 (t, 6H, ⁵J = 1.0 Hz), 7.13 (d, 2H, ³J = 7.5 Hz), 7.18 (td, 2H, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.5 Hz), 7.29 (td, 2H, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.5 Hz), 7.53 (d, 2H, ³J = 7.5 Hz). – ¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 10.0, 11.1, 21.6, 57.5, 118.0, 123.8, 124.2, 126.9, 130.5, 146.3, 146.7, 150.8. – MS (70 eV), *m/z* (%): 314 (5) [M⁺], 158 (18), 157 (100), 142 (23), 141 (19), 129 (9), 115 (6). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3060/3020 cm⁻¹ (m), 2980/2960/2920 (s), 2870/2850 (m), 1630/1600 (m/w), 1470/1440 (s), 1380–1360 (m), 750 (s). – UV/Vis (*n*-Hexan, λ_{\max} (lg ϵ): 220 nm (4.58), 270 (4.29). – *meso*-1: ¹H-NMR: (400 MHz, C₆D₆): δ = 1.47 (s, 6H), 1.70 (s, 6H), 1.76 (s, 6H), 6.74 (d, 2H, ³J = 7.5 Hz), 6.96 (t, 2H, ³J = 7.5 Hz), 7.07 (d, 2H, ³J = 7.5 Hz), 7.20 (t, 2H, ³J = 7.5 Hz). – ¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 9.9, 12.8, 20.2, 58.3, 118.0, 122.7, 123.8, 126.8, 132.2, 145.1, 145.4, 150.9. – MS (70 eV), *m/z* (%): 314 (5) [M⁺], 267 (2), 158 (18), 157 (100), 142 (23), 141 (20), 129 (9), 115 (7), 91 (4), 57 (6), 41 (5), 31 (7). – IR (KBr): bis auf $\tilde{\nu}$ = 2960/2930/2910 cm⁻¹ (s) identisch mit Spektrum von *rac*-1. – UV/Vis (*n*-Hexan): λ_{\max} (lg ϵ) = 215 nm (4.57), 267 (4.27).

trans-1,2,3-Trimethyl-1-(3-phenyl-2-propenyl)inden (**6**) wurde nach einer abgewandelten Literaturvorschrift^[28] dargestellt. Zu 2.2 ml *tert*-Butyllithium in Hexan (0.87 m; 1.92 mmol) wird unter Argon und Eiskühlung 250 mg (1.58 mmol) 1,2,3-Trimethylindolen zugegeben. Man läßt etwa 60 min nachrühren. Die Lösung dieser Lithiumverbindung wird unter Schutzgas bei –30°C zu einer Vorlage von 0.25 g (1.31 mmol) CuI in 7.5 ml absol. THF getropft. Nachdem sich die Reaktionsmischung schwarz färbt (etwa 5 min), kühlt man auf –70°C ab und tropft langsam unter Rühren 0.17 ml BF₃·OEt₂ (1.3 m, 48%) hinzu. Nach Zugabe von 0.19 ml (1.34 mmol) Cinnamylchlorid (*trans*-3-Chlor-1-phenyl-1-propen) läßt man auf Raumtemp. erwärmen. Die Reaktionslösung wird über eine kurze Aluminiumoxid-Säule (S, neutral, 50–200 μ m) mit Petrolether (40/60) als Elutionsmittel filtriert. Nach Destillation der Lösungsmittel bleibt eine leicht gelbliche, ölige Flüssigkeit zurück, die zur Isolierung der Produkte einer präparativen HPLC-Trennung unterzogen wird (Lichrosphere Si 60, 5 μ m; 250 \times 20 mm; *n*-Hexan; 15 ml/min; 254 nm; R_t (**6**; stark abhängig von Qualität des Hexans; Feuchtigkeitsspuren) = 50–70 min). Nach Destillation des Hexans bleiben 17 mg (6.2 \cdot 10⁻⁵ mol; 4% bzgl. 1,2,3-Trimethylindolen) **6** zurück. – Die Antipodentrennung von **6** erfolgte durch präp. HPLC auf einer Cellulosetriacetat-Säule (Merck; 15–25 μ m; 250 \times 20 mm; Ethanol/4% Wasser; 3 ml/min; 254 nm), wobei *ee*-Werte von 99% erreicht wurden. – ¹H-NMR: (200 MHz, CDCl₃): δ = 1.19 (s, 3H), 1.81 (q, 3H, ⁵J = 1.0 Hz), 1.94 (q, 3H, ⁵J = 1.0 Hz), 2.37 (ddd, 1H, ²J = 14.1 Hz, ³J = 8.2, ⁴J = 1.2), 2.65 (ddd, 1H, ²J = 14.1 Hz, ³J = 6.5, ⁴J = 1.5), 5.51 (ddd, 1H, ³J_{*trans*} = 15.8 Hz, ³J = 8.2, 6.5), 6.19 (d (br.), 1H, ³J_{*trans*} = 15.8 Hz), 7.0–7.4 (m,

9H). – ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 11.5, 11.6, 24.2, 31.1, 42.3, 119.5, 122.8, 125.4, 127.4 (2), 127.9, 128.2, 128.3, 129.8 (2), 132.8; Intensität der Signale quartärer C-Atome teilweise zu gering. – MS (70 eV), *m/z* (%): 274 (2) [M⁺], 228 (1), 202 (1), 178 (1), 157 (100), 142 (31), 141 (28), 117 (23), 115 (27), 91 (10), 77 (5), 51 (4), 39 (6). – UV/Vis (Ethanol): λ_{\max} = 207 nm, 253.

- [1] J. Frank, E. Rabinowitch, *Trans. Faraday Soc.* **1934**, *30*, 120–131.
 [2] T. Koenig, H. Fischer, *Free Radicals* (Ed.: J. K. Kochi), J. Wiley & Sons, New York, **1973**, S. 157 und dort angegebene Lit.
 [3] A. Peyman, H.-D. Beckhaus, *J. Comp. Chem.* **1992**, *13*, 541–550.
 [4] W. R. Roth, H. Hopf, F. Hunold, S. Börner, M. Neumann, *Liebigs Ann.*, Manuskript in Vorbereitung.
 [5] W. R. Roth, F. Hunold, M. Neumann, F. Bauer, *Liebigs Ann.* **1996**, 1679–1690.
 [6] W. R. Roth, F. Hunold, *Liebigs Ann.* **1995**, 1119–1122.
 [7] I. R. Slagle, D. Gutman, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5342–5347; I. R. Slagle, E. Ratajczak, D. Gutman, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 402–407.
 [8] Teile aus diesem Kapitel sind der Dipl.-Arbeit von O. Thoennessen, Bochum, **1996**, entnommen.
 [9] Die Reaktion des Hexamethylcyclopentadiens mit Sauerstoff zeigt bei 194°C praktisch identische Geschwindigkeitskonstanten in der Gasphase und in überkritischem CO₂.
 [10] S. Demming, S. L. Morgan, *Anal. Chem.* **1979**, *45*, 278A–283A.
 [11] W. R. Roth, T. Schaffers, M. Heiber, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 739–749.
 [12] W. R. Roth, V. Staemmler, M. Neumann, C. Schmuck, *Liebigs Ann.* **1995**, 1061–1118.
 [13] Berechnet aus der Temperaturabhängigkeit des Achsenabschnitts, erhalten aus der Extrapolation der Sauerstoff-abhängigen Abfangkurve gegen [O₂] = 0 (siehe Abb. 1 und Text).
 [14] J. A. Nelder, R. Mead, *Comput. J.* **1965**, *7*, 308–313.
 [15] Persönliche Mitteilung an W. R. Roth.
 [16] Wir danken Herrn Prof. W. v. E. Doering für die Überlassung der Proben.
 [17] W. v. E. Doering, W. R. Roth, *Tetrahedron* **1962**, *18*, 67–74.
 [18] M. J. Goldstein, M. S. Benzon, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7147–7149.
 [19] analog zu Lit.^[13].
 [20] R. M. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 2042–2045; **1956**, *78*, 5486–5490.
 [21] J. J. Christensen, S. P. Christensen, R. S. Schofield, P. W. Faux, P. R. Harding, R. M. Izatt, *J. Chem. Thermodyn.* **1983**, *15*, 1151–1157; J. J. Christensen, D. M. Zebolsky, R. M. Izatt, *J. Chem. Thermodyn.* **1985**, *17*, 1–10; D. R. Cordray, J. J. Christensen, R. M. Izatt, *J. Chem. Thermodyn.* **1986**, *18*, 647–656; **1988**, *20*, 225–234; D. R. Cordray, J. J. Christensen, R. M. Izatt, J. L. Oscarson, *J. Chem. Thermodyn.* **1988**, *20*, 877–888.
 [22] W. v. E. Doering, W. R. Roth, R. Breuckmann, L. Figge, H.-W. Lennartz, W.-D. Fessner, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1–9.
 [23] P. Nicolet, J. Y. Sanchez, A. Benaboura, M. J. M. Abadie, *Synthesis* **1987**, 202–203.
 [24] W. G. Miller, C. U. Pittmann, Jr., *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1955–1956.
 [25] P. M. Dansette, H. Ziffer, D. M. Jerina, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 2071–2074.
 [26] G. Gottarelli, B. Samori, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1972**, 1998–2001.
 [27] I. Moretti, G. Torre, *Tetrahedron Lett.* **1969**, *32*, 2717–2720.
 [28] Y. Yamamoto, S. Yamamoto, H. Yatagai, K. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 2318–2325.

[96205]