

EUGEN MÜLLER, KURT LEY, KLAUS SCHEFFLER
und RUDI MAYER

Über Sauerstoff-Radikale, X¹⁾

**Paramagnetische Elektronenresonanz
(EPR)-Untersuchungen an Sauerstoffradikalen**

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 18. August 1958)

Herrn Prof. Dr. K. Ziegler zu seinem 60. Geburtstag in Freundschaft gewidmet. E. MÜLLER

In der vorliegenden Arbeit wird versucht, mit Hilfe der EPR-Methode^{2,3)} mesomere Grenzzustände an Aroxylen festzulegen. Es können früher diskutierte mesomere Formen nachgewiesen werden. Darüber hinaus läßt sich das „Mesomerie“-Bild in einigen Fällen beträchtlich verfeinern, wobei bisher unbeachtet gebliebene mesomere Zustände „sichtbar“ werden.

I. GRUNDLAGEN DER METHODE

Infolge des magnetischen Momentes des ungepaarten Elektrons eines Radikals spaltet der Grundzustand des Moleküls im Magnetfeld H_0 in zwei Terme mit dem energetischen Abstand von

$$\Delta E = g \cdot \mu_B \cdot H_0 = h\nu \quad \text{auf.}$$

Dabei bedeuten: g = der g -Faktor des Radikals, μ_B = Bohrsches Magneton, H_0 = äußeres konstantes magnetisches Feld, h = Plancksches Wirkungsquantum, ν = Frequenz.

Durch Einstrahlung von Energiequanten der Frequenz $\nu = g \cdot \mu_B \cdot H_0/h$ kann magnetische Dipolübergänge erzwingen, die man etwa durch eine Hochfrequenz-energiemessung mit einem geeigneten Detektor als Absorption nachweisen kann. Durch die magnetische Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit den magnetischen Momenten μ_I der Atomkerne spaltet eine Absorptionslinie in Komponenten auf. Dafür ist es erforderlich, daß die Spindichte am betrachteten Atomkern $\neq 0$ ist. Bei der Aufspaltung durch den Kern eines aromatisch gebundenen Wasserstoffatoms bedeutet dies ebenfalls eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons am benachbarten C-Atom⁴⁾, das selbst wegen $\mu_{C12} = 0$ keine magnetische Wechselwirkung hervorruft. Die Anzahl der Komponenten ist durch die Zahl der Einstellmöglichkeiten des Kernmagneten im H_0 -Feld gegeben. Für einen Wasserstoffkern

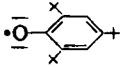
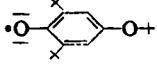
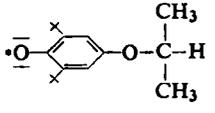
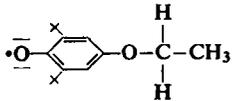
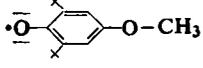
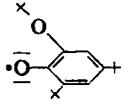
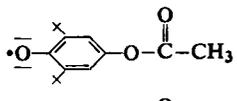
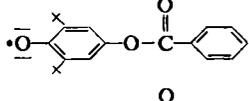
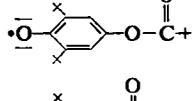
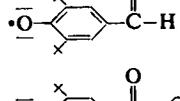
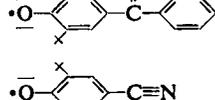
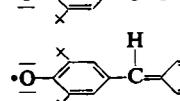
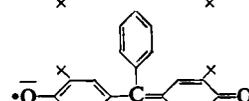
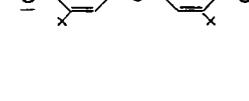
¹⁾ IX. Mitteil.: K. LEY, E. MÜLLER, R. MAYER und K. SCHEFFLER, Chem. Ber. **91**, 2670 [1958], vorstehend.

²⁾ Zusammenfass. Darstellung d. exp. und theor. Grundlagen s. etwa J. E. WERTZ, Chem. Reviews **55**, 829 [1955].

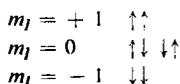
³⁾ Zur EPR-Messung an C-Radikalen s. z. B. J. E. WERTZ, C. F. KOELSCH und J. L. VIVO, J. chem. Physics **23**, 2194 [1955]; J. E. WERTZ und J. L. VIVO, ebenda **24**, 479 [1956].

⁴⁾ H. M. Mc.CONNELL, J. chem. Physics **24**, 764 [1956].

Experimentell ermittelte Kopplungsfaktoren und Linienbreiten

Aroxyl	Zahl der Komponenten	relative Intensität	Kopplungsfaktoren [Gauss]	Linienbreiten [Gauss]
I 	3	1:2:1	$a = 1.8$	1.3
II 	3	1:2:1	$a = 1$	0.6
III 	4		$a = 1$ $a_{H\text{Propyl}} = 1$	0.6
IV 	7		$a = 1$ $a_{H\text{Ethyl}} = 1.6$	0.6
V 	9		$a = 1$ $a_{H\text{Methyl}} = 1.6$	0.6
VI 	unaufgelöste Hyperfeinstruktur			4.1
VII 	3	1:2:1	$a = 1.8$	~ 1.2
VIII 	3	1:2:1	$a = 1.7$	0.6
IX 	3	1:2:1	$a = 1.7$	0.6
X 	3	1:2:1	$a = 2.1$	0.9
XI 	3	1:2:1	$a = 1.9$	0.5
XII 	9	1:1:2:1:2: :1:2:1:1	$a = 2.2$ $a_N = 1.3$	0.5
XIII 	10		$a = 1.3$ $a_{H\text{Methyl}} = 5.7$	0.6
XIV 	5		$a = 1.3$	0.6

mit dem Kernspin $I = 1/2$ z. B. entsprechen den erlaubten Spineinstellungen mit $m_I = \pm 1/2$ zwei Komponenten mit dem Intensitätsverhältnis 1:1. Zwei gleichwertige Wasserstoffkerne (Gesamtspin $I = 1$) ergeben drei Linien mit den relativen Intensitäten von 1:2:1 nach dem nebenstehenden Einstellungsschema.



Bei vollständiger Auflösung der Spektren kann man so aus der Anzahl der Komponenten und ihren Intensitäten auf die aufspaltenden Kerne schließen und damit Aussagen über mögliche mesomere Grenzzustände gewinnen.

Die Messungen wurden mit einer Varian-Apparatur (6"-Magnet) ausgeführt. Die Anschaffung dieses großen Gerätes wurde uns dankenswerterweise durch die DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT ermöglicht.

II. EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

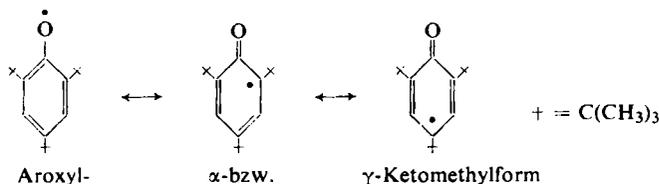
Die Tabelle zeigt die Meßergebnisse. Die relativen Intensitäten sind in Fällen zu geringer Auflösung nicht angegeben, da der Meßfehler zu groß wäre. Bei der Zuordnung dieser Spektren ist man lediglich auf die Anzahl der Komponenten angewiesen. Die Meßlösungen der Radikale wurden durch Oxydation der schmelzpunkt-reinen Phenole unter Reinststickstoff mittels alkalischer Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung gewonnen. Die Angaben über molare Konzentrationen beziehen sich auf die Einwaagen der nicht oxydierten Phenole. Der Kopplungsfaktor a bedeutet den Kopplungsparameter der Kernwasserstoffe. Unter der Linienbreite ist der Abstand der Extremwerte der hier registrierten differenzierten Absorptionskurve zu verstehen. Die Hochfrequenz betrug etwa 10 GHz.

III. DISKUSSION DER MESSERGEBNISSE

A. EPR-Untersuchungen an Aroxylen mit positivem^{4a)} mesomerem Effekt

1. 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxyI-(I)⁵⁾ (I): Im Spektrum von I (Abbi.d.1) tritt bis zu einer Konzentration von 10^{-3} molar nur eine Linie auf. Erst unterhalb dieses Bereiches erfolgt eine Aufspaltung in drei Komponenten^{5a)}.

Bezüglich der Mesomerie besagt dieser Befund, daß neben den „klassischen“ mesomeren Strukturen:

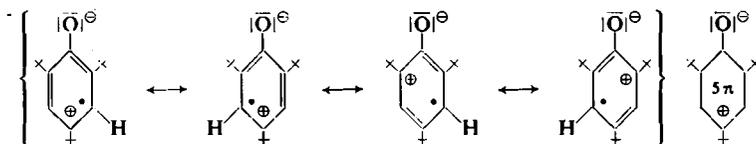


^{4a)} Zur Definition s. EUGEN MÜLLER. Neuere Anschauungen der organischen Chemie, S. 376ff., Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1957.

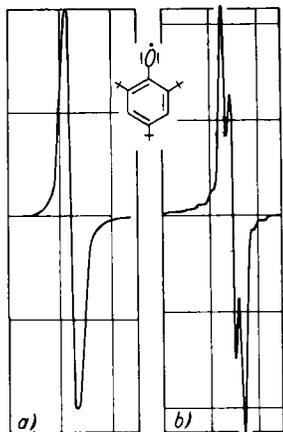
⁵⁾ E. MÜLLER und K. LEY, Z. Naturforsch. **8b**, 694 [1953]; Chem. Ber. **87**, 927 [1954]; E. MÜLLER, K. LEY und W. KIEDAISCH, ebenda **87**, 1605 [1954]; ebenda **88**, 1819 [1955]; CL. D. COOK und K. C. WOODWORTH, J. org. Chemistry **18**, 261 [1953]; J. Amer. chem. Soc. **75**, 6242 [1953].

^{5a)} Über eine Anwendung dieses Effektes siehe l. c.¹⁾

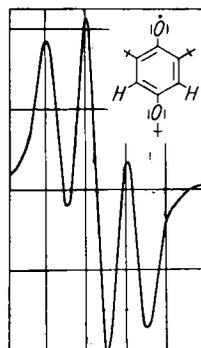
eine zwitterionische Radikalform, wenn auch in geringem Maße, an der Mesomerie beteiligt ist. Die Aufspaltung in drei Linien kann nur durch die Wechselwirkung des Einzelelektrons mit den Kernspins der beiden äquivalenten Kernwasserstoffe (Gesamtspin $I = 1$) hervorgerufen werden, oder mit anderen Worten, das Einzelelektron besitzt eine gewisse Aufenthaltswahrscheinlichkeit an den diese H-Atome bindenden Kohlenstoffatomen. Formelmäßig läßt sich das so ausdrücken:



Hiermit findet eine von uns bereits früher diskutierte mesomere Struktur⁵⁾ ihre physikalische Bestätigung.



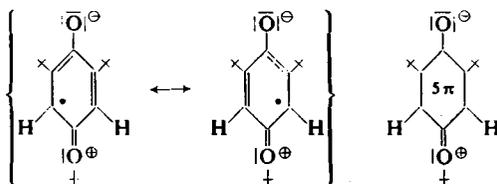
Abbild. 1. EPR-Spektrum von I, gemessen in Benzol
a) 10^{-3} mol. Lösung, b) $< 10^{-3}$ mol. Lösung



Abbild. 2
EPR-Spektrum von II,
gemessen in 10^{-3} mol.
Benzol-Lösung

2. Alkyloxy-2.6-di-tert.-butyl-phenoxy (II, III, IV, V und VI)

a) 4-tert.-Butyloxy-2.6-di-tert.-butyl-phenoxy-(I) (II)⁶⁾: Im Spektrum von II (Abbild. 2) treten in Lösung auch schon bei Konzentrationen $> 10^{-3}$ molar drei Komponenten auf. Durch die Anwesenheit des *p*-ständigen Äthersauerstoffes wird die Ausbildung der „Oxonium-oxylat-Struktur“ begünstigt:



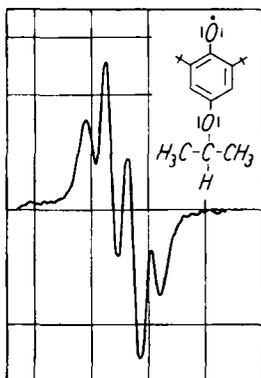
Die Aufspaltung erfolgt wie bei I durch die beiden Kernwasserstoffe.

⁶⁾ E. MÜLLER, K. LEY und W. SCHMIDHUBER, Chem. Ber. 89, 1738 [1956].

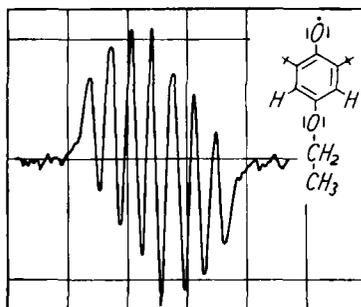
Die Mesomeriebegünstigung durch eine „innere“ Semichinonstruktur und den damit verbundenen Energiegewinn erklärt die größere Stabilität von II im Vergleich zu I.

b) 4-Isopropoxy-⁷⁾ bzw. Äthoxy-⁸⁾ bzw. Methoxy⁹⁾-2,6-di-tert.-butyl-phenoxy-(I) (III, IV, V): Bei der Untersuchung von III (4-Isopropoxy-Radikal) findet man statt der erwarteten drei Linien eine Aufspaltung in vier Komponenten.

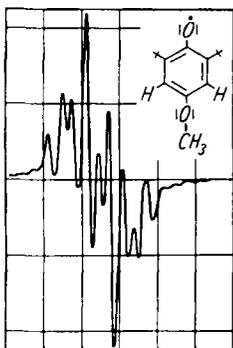
Wenn diese zusätzliche Aufspaltung von dem Wasserstoff der Isopropylgruppe herrührt, so muß durch weiteren Ersatz von Methylresten durch Wasserstoff die Linienzahl zunehmen. Tatsächlich ergibt das Experiment bei IV (4-Äthoxy-aroxy) sieben und bei V (4-Methoxy-aroxy) neun Linien.



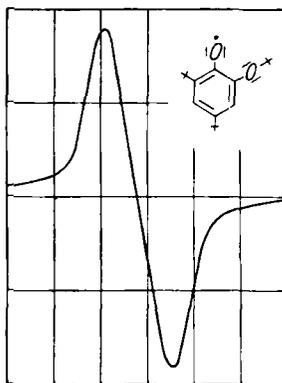
Abbild. 3. EPR-Spektrum von III, gemessen in 10^{-3} mol. Benzol-Lösung



Abbild. 4. EPR-Spektrum von IV, gemessen 10^{-2} mol. Benzol-Lösung



Abbild. 5. EPR-Spektrum von V, gemessen in 10^{-3} mol. Benzol-Lösung



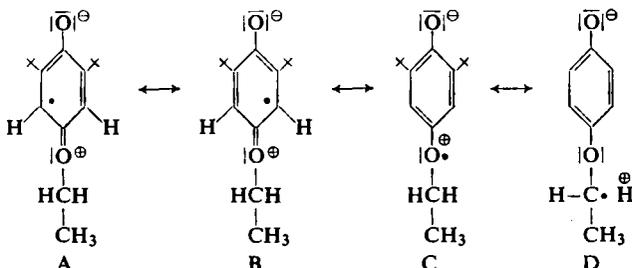
Abbild. 6. EPR-Spektrum von VI, gemessen in 10^{-2} mol. Benzol-Lösung

⁷⁾ Über Herstellung und chem. Eigenschaften dieses Radikales werden wir in Kürze berichten.

⁸⁾ CL. D. COOK, D. A. KUHN und P. FIANU, J. Amer. chem. Soc. **78**, 2002 [1956].

⁹⁾ E. MÜLLER und K. LEY, Chem. Ber. **88**, 601 [1955].

Die Ausdeutung mit etwa beteiligten mesomeren Formen führt zu Grenzstrukturen der Mesomerie, die auf den ersten Blick recht hypothetisch anmuten:



Die beiden Oxonium-oxylat-Strukturen A und B lösen wie unter a) eine Aufspaltung in drei Komponenten aus. Die Aromatisierung des Kerns führt zum Äthersauerstoff-Radikal C. Aus C lassen sich formal zwei hyperkonjugierte Strukturen¹⁰⁾ gemäß D ableiten. Bei V erstreckt sich die Hyperkonjugation auf die drei Methylwasserstoffe.

Bei III würde man unter Mitbeteiligung des tertiären H-Atoms der Isopropylgruppe insgesamt 6 Linien erwarten: Ein Triplet, hervorgerufen durch die Kernwasserstoffe; aber jede dieser Komponenten wird durch den tertiären Propylwasserstoff in zwei Linien aufgespalten. Die gleiche Überlegung führt bei IV zu neun und bei V zu zwölf Linien.

Die stets zu gering gefundene Komponentenzahl (bei III:4, IV:7, V:9) läßt sich durch Überlagerung deuten: Bei III und V ist die Art der Überlappung der Einzelkomponenten eindeutig:

Der Wasserstoff der Isopropylgruppe hat etwa den gleichen Kopplungsfaktor wie die Kernwasserstoffe, so daß der Gesamtspin $3 \times 1/2 = 3/2$ eine Aufspaltung in vier Komponenten fordert. Bei V spalten die Methylwasserstoffe mit einem relativ großen Kopplungsfaktor die Resonanzlinie in ein Quartett auf. Bei der weiteren Triplettaufspaltung durch die Kernwasserstoffe fallen die äußeren Triplettkomponenten jeweils zusammen, so daß man eine Gesamtkomponentenzahl von neun erhält. Bei IV erhält man das erste Triplet durch die Äthylwasserstoffe, jede Komponente wird durch die Kernwasserstoffe ebenfalls zum Triplet, wobei wieder die Überlagerung der äußeren Komponenten eine Linienzahl von sieben ergibt. Die kleinere Kopplungskonstante wurde aus Analogiegründen zu II, III und V den Kernwasserstoffen zugeordnet. Eine eindeutige Zuordnung sollte man aus den Spektren der kern- bzw. äthyldeutierten Produkte erwarten. Intensitätsmessungen, die die gemachten Zuordnungen für III und V erhärten würden, konnten wegen der ungenügenden Auflösung nicht durchgeführt werden.

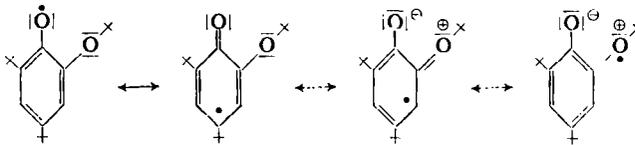
Die Versuchsergebnisse lassen die überraschende Tatsache erkennen, daß das Einzelelektron über den Sauerstoff hinweg mit den Wasserstoffatomen der Äthergruppe in Wechselwirkung tritt. Vielleicht darf man einen Zusammenhang annehmen mit der leichten oxydativen Spaltung solcher Alkyloxyphenole^{9,11)} unter Bildung der entsprechenden Chinone.

¹⁰⁾ R. BERSOHN, J. chem. Physics **24**, 1066 [1956].

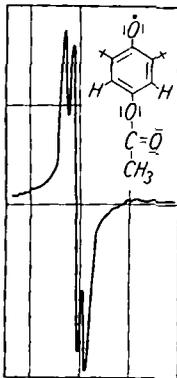
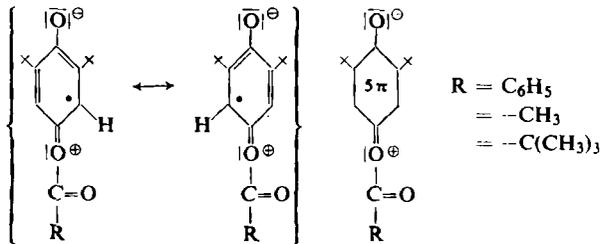
¹¹⁾ K. LEY und E. MÜLLER, Chem. Ber. **89**, 1402 [1956].

c) 2-*tert.*-Butyloxy-4,6-di-*tert.*-butyl-phenoxy-(1)¹²⁾ (VI): Im chemischen Verhalten dieses Radikals fällt bereits seine Instabilität auf. Zunächst könnte man diese auf die geringere sterische Hinderung zurückführen, die durch den Austausch einer *o*-ständigen *tert.*-Butylgruppe durch eine *tert.*-Butyloxygruppe zustande kommt.

Im EPR-Spektrum von VI (Abbild. 6) erscheint trotz der Anwesenheit eines Äthersauerstoffs nur eine einzige relativ breite Linie, die eine Hyperfeinstruktur vermuten läßt. Die Kernwasserstoffe verursachen also im Gegensatz zu I, II, III, IV und V keine Aufspaltung, d. h., die *o*-Oxonium-oxylat-Struktur ist daher nicht oder nur in sehr geringem Maße an der Mesomerie beteiligt:

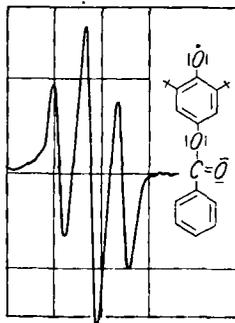


Hiermit findet die geringe Stabilität von VI ihre Erklärung. Durch die zum Aroxylsauerstoff *o*-ständige Äthergruppierung wird die Mesomerie von VI nur unwesentlich erhöht, zugleich aber die Abschirmung des Sauerstoffes stark vermindert.



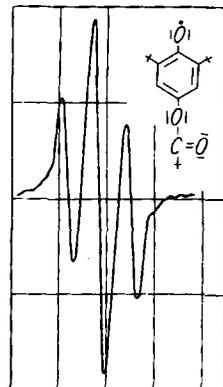
Abbild. 7

EPR-Spektrum von VII, gemessen in 10^{-3} mol. Benzollösung



Abbild. 8

EPR-Spektrum von VIII, gemessen in 10^{-3} mol. Benzollösung



Abbild. 9

EPR-Spektrum von IX, gemessen in 10^{-3} mol. Benzollösung

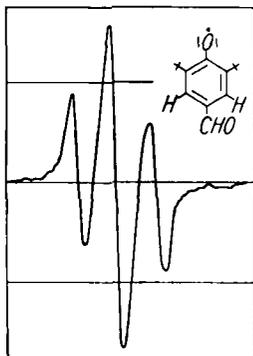
¹²⁾ K. LEY, E. MÜLLER und G. SCHLECHTE, Chem. Ber. 90, 1530 [1957].

3. 4-Acetoxy- bzw. 4-Benzoyloxy- bzw. 4-[Trimethyl-acetoxy]-2,6-di-tert.-butyl-phenoxy-(1) (VII, VIII, IX)¹³⁾: VII, VIII und IX zeigen im EPR-Spektrum (Abbild. 7–9) drei Linien. Trotz des Elektronenzuges des Carbonylsauerstoffes in der Estergruppe ist die Oxonium-oxylat-Struktur noch an der Mesomerie beteiligt, so daß die Kernwasserstoffe eine Aufspaltung hervorrufen können.

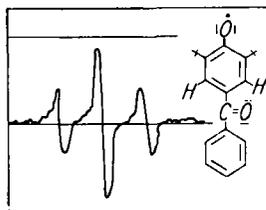
B. EPR-Untersuchungen an Aroxylen mit negativem mesomerem Effekt

1. 4-Formyl^{13a)}- bzw. Benzoyl^{13b)}-2,6-di-tert.-butyl-phenoxy-(1) (X, XI): In X und XI ist durch die Anwesenheit einer *p*-ständigen Carbonylgruppe eine Umstimmung des Elektronensystems erfolgt. Je nach dem Grad dieser Umstimmung müßte man eine oder drei Linien erwarten.

Das Experiment (Abbild. 10, 11) ergibt sowohl bei X als auch bei XI drei Komponenten.

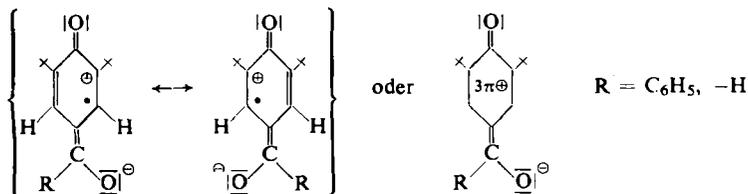


Abbild. 10. EPR-Spektrum von X, gemessen in 10^{-3} mol. Benzol-Lösung



Abbild. 11. EPR-Spektrum von XI, gemessen in 10^{-3} mol. Benzol-Lösung

Um zu einer möglichen Wechselwirkung des Einzelelektrons mit den Kernwasserstoffen zu kommen, muß man polare Grenzstrukturen der folgenden Art mit heranziehen:



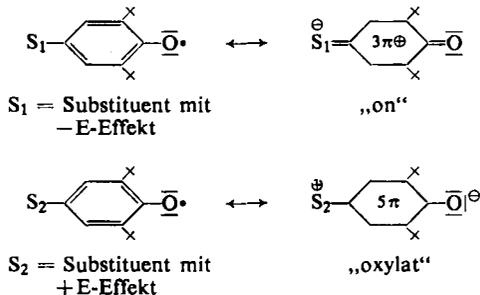
In diesen Mesomerieformeln erscheint im Sechsring nur noch ein $3\pi^-$ -System im Gegensatz zu den Aroxylen mit *p*-ständigen Substituenten mit positivem mesomerem Effekt, die ein $5\pi^-$ -System aufweisen. Es ist dies zunächst nichts anderes

¹³⁾ Bei VII–IX handelt es sich um Verbindungen, die selbst in verdünnter Lösung nur sehr wenig dissoziiert sind. Sie bilden blaßblau gefärbte Lösungen. Wir werden darüber in Kürze berichten.

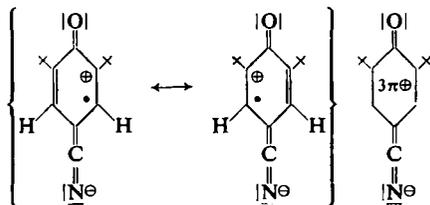
^{13a)} S. dazu auch K. LEY, Angew. Chem. 70, 74 [1958].

^{13b)} Über die Eigenschaften dieses Radikals werden wir in anderem Zusammenhang berichten.

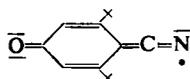
als der Ausdruck des bestimmenden Einflusses der verschiedenen Substituenten auf das Aroxylsystem. Man kann dies auch so ausdrücken: in Aroxylen mit *p*-ständigen Substituenten mit $-E$ -Effekt findet sich eine Neigung der „Oxylgruppe“ zur „On“-Struktur, bei Substituenten mit $+E$ -Effekt zur „Oxylat“-Struktur:



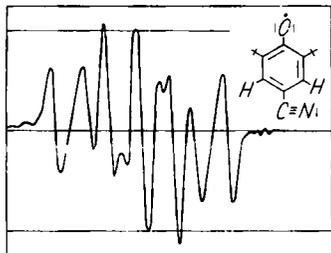
2. 4-Cyan-2,6-di-*tert*-butyl-phenoxy(1) (XII)^{13c}: An Hand der Befunde, wie sie bei X und XI aufgezeigt wurden, müßte man bei XII (dort die elektronensaugende Carbonylgruppe, hier die Nitrilgruppe) zunächst drei Linien erwarten:



Schon die chemischen Befunde deuten darauf hin, daß die Stickstoffradikalstruktur an der Mesomerie beteiligt ist (Dimerisation aus dieser Form):



Der Stickstoffkern besitzt den Spin $I = 1$, so daß die drei Linien (Aufspaltung durch die Kernwasserstoffe) in 3×3 , also insgesamt 9 Linien aufspalten müssen, wenn die Stickstoffradikalform an der Mesomerie mitbeteiligt ist. Diese neun Linien findet man tatsächlich im Experiment (Abbild. 12), so daß man auf Grund der physikalischen Befunde zusammen mit den chemischen Ergebnissen XII als mesomeres O—C—N-Radikal betrachten kann.

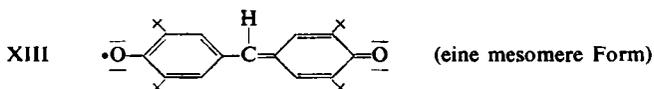


Abbild. 12. EPR-Spektrum von XII, gemessen in 10^{-2} mol. absol. ätherischer Lösung

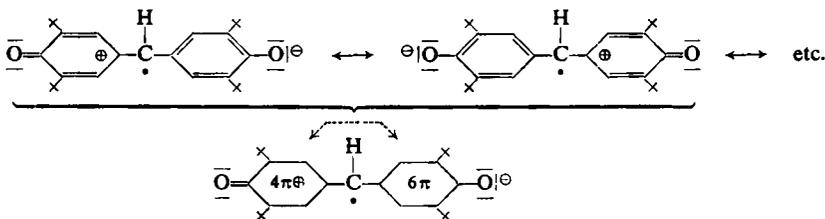
^{13c}) K. LEY, K. SCHEFFLER, A. RIEKER und E. MÜLLER, Z. Naturforsch. 13b, 460 [1958].

C. EPR-Untersuchungen an „zweikernigen“ Aroxylen (XIII, XIV)

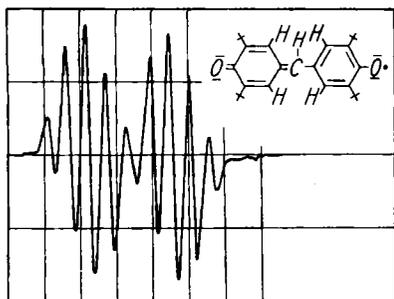
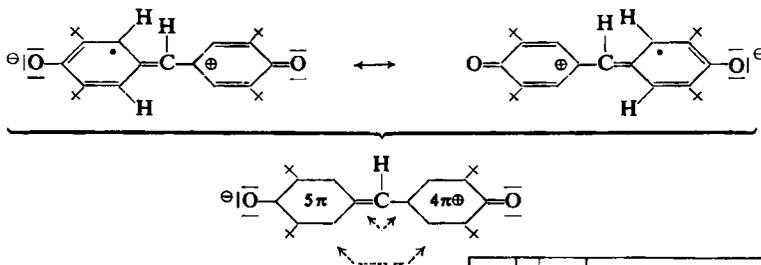
G. M. COPPINGER^{14a)}, M. S. KHARASCH und B. S. YOSHI^{14b)} konnten vor kurzem das Radikal XIII isolieren. Im EPR-Spektrum dieser Verbindung (Abbild. 13)¹⁵⁾



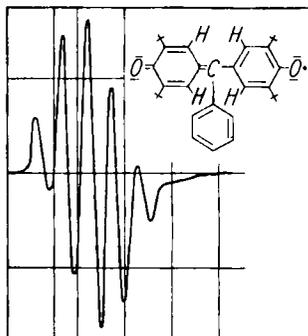
findet man zehn Linien. Die vier Kernwasserstoffe sind einander äquivalent und besitzen den Gesamtspin $I = 2$. Daraus ergeben sich fünf Einstellmöglichkeiten des Kernspins. Die gefundene Linienzahl zehn erklärt sich durch die weitere Aufspaltung durch den Methylwasserstoff, d. h. aber, daß sich im Zeitmittel das Einzelelektron auch an dem die beiden Kerne verbindenden Methylkohlenstoff befindet:



und weitere polare Radikalformeln mit dem Einzelelektron in den Kernen in den äquivalenten *ortho*-Stellungen:



Abbild. 13. EPR-Spektrum von XIII, gemessen in 10^{-3} mol. Benzol-Lösung



Abbild. 14. EPR-Spektrum von XIV, gemessen in Benzol-Lösung

^{14a)} J. Amer. chem. Soc. 79, 501 [1957].

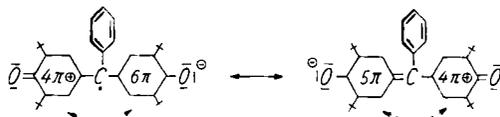
^{14b)} J. org. Chemistry 22, 1439 [1957].

¹⁵⁾ Zur EPR-Messung s. auch J. J. WINDEL und W. H. THURSON, J. chem. Physics 27, 1429 [1957].

Zur Erhärtung der Befunde bei XIII und ihrer Ausdeutung wurde der Methylwasserstoff durch die Phenylgruppe ersetzt (XIV)¹⁶⁾. Das EPR-Spektrum (Abbild. 14) weist lediglich fünf Komponenten auf, die sich eindeutig durch die Wechselwirkung des Einzelelektrons mit den vier äquivalenten Kernwasserstoffen erklären lassen. Damit ist die Deutung von XIII gesichert. Durch diese Messung bei XIV kommt ebenfalls zum Ausdruck, daß der dritte Phenylrest an der Methylgruppe nicht mehr an der Mesomerie beteiligt ist (keine Aufspaltung durch die daran gebundenen Wasserstoffatome). Dies läßt sich mit der wechselseitigen „Chinoidisierung“ der „Radikalkerne“ erklären, die dadurch mit der Methylbrücke sich in einer „quasi“ ebenen Lage befinden.

Es kann also am Methylkohlenstoff keine Einstellung des Valenzwinkels auf $\sim 120^\circ$, wie dies z. B. beim Triphenylmethyl möglich ist, erfolgen, so daß nun aus sterischen Gründen der obere Phenylkern sich um 90° aus der Ebene herausdrehen wird und deshalb nicht an der Mesomerie teilnehmen kann.

Bezüglich der mesomeren Grenzstrukturen gelten für XIV die gleichen Überlegungen wie für XIII:



Diese Befunde werfen zugleich ein Licht auf die Mesomerieverhältnisse an Triphenylmethanfarbstoffen, denn für diese „ionische“ Mesomerie gilt möglicherweise das gleiche, was an den diesen Ionen vergleichbaren Radikalen ausgeführt wurde.

Die aufgezeigten Ergebnisse bestätigen zum Teil früher aufgestellte mesomere Strukturen. In einigen Fällen konnte das Mesomeriebild darüber hinaus erheblich verfeinert werden.

Über die Beteiligung der O-Radikalstruktur läßt sich noch nichts aussagen, da der Sauerstoff kein magnetisches Kernmoment besitzt. Um in jedem Fall etwas über diese Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Einzelelektrons aussagen zu können, müßte ^{16}O durch ^{17}O , bzw. ^{12}C durch ^{13}C , also durch Isotope mit magnetischem Kernmoment ersetzt werden¹⁷⁾. Beim Kohlenstoff läßt sich jedoch in einigen Fällen (Aufspaltung durch die magnetischen Kernmomente der daran gebundenen H-Atome) eine weitere Aussage machen.

Unser Dank gilt vor allem der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für die Gewährung von Apparaten und Mitteln zur Durchführung der vorliegenden Arbeit. Ferner sind wir der Direktion der Bayerwerke, Leverkusen, insbesondere Herrn Prof. Dr. O. BAYER, für die Unterstützung, auch durch den FONDS DER CHEMIE, sehr dankbar. Herrn Dr. R. STROH, Leverkusen, danken wir für die Überlassung zahlreicher Phenole. Besonderen Dank schulden wir auch der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK, Ludwigshafen, insbesondere den Herren Prof. Dr. WURSTER und Dir. Dr. STEINHOFER, für die Unterstützung mit zahlreichen Chemikalien. Und schließlich danken wir den CHEMISCHEN WERKEN HÜLS, insbesondere Herrn Dr. W. FRANKE, ebenfalls für die Überlassung von Spezialchemikalien.

¹⁶⁾ K. LEY, E. MÜLLER und K. SCHEFFLER, *Angew. Chem.* **70**, 74 [1958].

¹⁷⁾ Diese Versuche sind im Gange.