

Spindichte-Verteilung in Tris(organylthio)methyl-Radikalen

Hartmut B. Stegmann*, Klaus Scheffler* und Dieter Seebach

Institut für Organische Chemie der Universitäten Tübingen und Gießen,
D-7400 Tübingen 1, Auf der Morgenstelle

Eingegangen am 18. Juni 1974

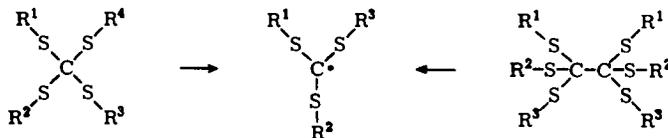
Aus den ESR-Spektren von Tris(organylthio)methyl-Radikalen können die Kopplungsparameter von ^{13}C , ^{33}S und ^1H bestimmt werden. Die Zuordnung ist durch Untersuchung markierter Verbindungen gesichert. Die g -Faktoren sind wesentlich größer als die der Alkylradikale. Die Spindichte-Verteilung ergibt sich sowohl aus den Kopplungen als auch aus den g -Werten übereinstimmend zu $\rho_{\text{C}\alpha} \approx 0.7$ und $\rho_{\text{S}} \approx 0.1$. Mit diesem Ergebnis werden die verschiedenen π - σ - und Hyperkonjugationsparameter abgeschätzt, und eine nicht planare Konfiguration des trivalenten Kohlenstoffs wird diskutiert.

Spin Density Distribution in Tris(organylthio)methyl Radicals

The e. s. r. spectra of tris(organylthio)methyl radicals exhibit splitting of the signals by ^{13}C , ^{33}S , and ^1H . The different coupling constants were assigned with the aid of labelled species. The g -factors are quite large compared to those of alkyl radicals. The spin density distribution obtained from the coupling constants is the same as that obtained independently from the g -values: $\rho_{\text{C}\alpha} \approx 0.7$ and $\rho_{\text{S}} \approx 0.1$. On the basis of this result an estimation of the different π - σ - and hyperconjugation parameters was carried out. The deviation from planarity of the trivalent carbon is discussed.

Meß-Ergebnisse

Beim Erhitzen von Tetrakis(alkylthio)- bzw. -(arylthio)methanen und Hexakis(alkylthio)- bzw. -(arylthio)äthanan entstehen die entsprechenden Methylradikale¹⁾.



Ihre ESR-Spektren lassen HFS-Komponenten erkennen, die auf eine magnetische Wechselwirkung des freien Elektrons mit dem zentralen Kohlenstoffatom $a_{^{13}\text{C}\alpha} \approx 42$ G, mit den Schwefelatomen $a_{^{33}\text{S}} \approx 4$ G, jeweils einem Kohlenstoffatom des Substituenten R $a_{^{13}\text{C}\beta} \approx 7$ G und, falls R = CH₃, mit den Methylprotonen $a_{\text{CH}_3} = 2.09$ G zurückgeführt werden können. Die g -Faktoren liegen bei 2.005. Bei den angegebenen Zahlen handelt es sich um abgerundete Durchschnittswerte aus allen vermessenen Verbindungen. Die genauen Meßergebnisse für die einzelnen Verbindungen sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Zuordnung der verschiedenen Aufspaltungen zu den betreffenden Atomen der Moleküle wurde durch Isotopen-Markierung des zentralen C-Atoms und des Schwefels gesichert^{1, 2)}.

1) D. Seebach, H. B. Stegmann, K. Scheffler, A. K. Beck und K.-H. Geiß, Chem. Ber. 105, 3905 (1972); D. Seebach und A. K. Beck, ebenda 105, 3892 (1972).

2) D. Seebach, H. B. Stegmann und A. K. Beck, Angew. Chem. 83, 534 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 10, 500 (1971).

Tab. 1. ESR-Daten der Tris(alkyl- bzw. arylthio)methyl-Radikale

R ¹	R ² , R ³	Entwickl.- Temp. (°C)	a ¹³ C _α (G)	a ³³ S (G)	a ¹³ C _β (G)	a _H (G)	ΔH (G)	g- Faktor
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	110	42.20 ^{a)}	4.20	7.50	—	1.0	2.00495
c-C ₆ H ₁₁	c-C ₆ H ₁₁	80	41.00	3.80	6.60	—	1.1	2.00520
o-CH ₃ -C ₆ H ₄	o-CH ₃ -C ₆ H ₄	55	42.65	4.50	6.60	—	1.1	2.00506
CH ₃	C ₆ H ₅	115	—	—	≈ 6.0	2.09	1.0	2.00515
CH(CH ₃) ₂ ^{b)}	C ₆ H ₅	170	—	—	—	8.6	1.25	2.00491

^{a)} Der früher publizierte Wert von 43.69 ist inkorrekt.

^{b)} In diesem Radikal ist der Isopropylrest direkt an den Methylkohlenstoff gebunden, es handelt sich also um 2-Methyl-1,1-bis(phenylthio)propyl.

Ermittlung der Spindichten

Um aus den experimentell gewonnenen ESR-Parametern auf die Spindichte-Verteilung im Molekül schließen zu können, müssen 4 Gleichungen herangezogen werden, die die ESR-Kopplungen mit den Spindichten verknüpfen. Um ihre Auswertung nicht von vornherein unmöglich zu machen, kann die Zahl der Gleichungsparameter durch ESR-spektroskopisch gewonnene Argumente verringert werden, wenn die folgenden 3 Vereinfachungen angenommen werden.

Erstens: Bei den vorliegenden Meßbedingungen ist die Rotation um die S-C_β-Bindung nicht behindert. Diese Annahme kann dadurch gestützt werden, daß keine Temperaturabhängigkeit der Kopplungen und keine Linienbreitenvariationen der HFS-Komponenten beobachtet werden konnten.

Zweitens: Die drei Bindungen am trivalenten Kohlenstoffatom sollen weitgehend coplanar angenommen werden. Als Argument, daß das zentrale Kohlenstoffatom näherungsweise sp²-hybridisiert ist, können die α-¹³C-Kopplungen herangezogen werden, die nicht gravierend von den für das Methylradikal ermittelten Werten³⁾ (a_{13C} = 38.5 G) abweichen. Darüber hinaus konnte aus dem Verhältnis von a_{Hβ}:a_{Hα} = 1.18 für das Radikal H₃C-CH-S-C₂H₅ geschlossen werden⁴⁾, daß durch die Einführung einer Organylthiogruppe die Geometrie der Alkyldradikale nicht wesentlich verändert wird.

Drittens: Die Spindichte ist nur über das C_α- und die drei Schwefelatome delokalisiert. Diese Voraussetzung ist durch die im ESR-Spektrum nicht zu beobachtende Kopplung der Phenylgruppen gesichert.

Damit können die gemessenen Kopplungsparameter in folgender Form dargestellt werden:

$$a_{33S} = (PS + Q_{S-C_\alpha}^S + Q_{S-C_\beta}^S) \varrho_S + Q_{C_\alpha-S}^S \varrho_{C_\alpha} \quad (1)$$

$$a_{13C_\alpha} = 3 Q_{S-C_\alpha}^{C_\alpha} \varrho_S + (SC_\alpha + 3 Q_{C_\alpha-S}^{C_\alpha}) \varrho_{C_\alpha} \quad (2)$$

$$a_{13C_\beta} = \frac{1}{2} B_{C_\alpha-S-C_\beta}^{C_\beta} \varrho_{C_\alpha} + Q_{S-C_\beta}^{C_\beta} \varrho_S \quad (3)$$

$$a_{CH_3} = \frac{1}{2} B_{S-CH_3}^{CH_3} \varrho_S \quad (4)$$

³⁾ R. W. Fessenden und R. H. Schuler, J. Chem. Phys. 43, 2704 (1971).

⁴⁾ A. J. Dobbs, B. C. Gilbert und R. O. C. Norman, J. C. S. Perkin II 1972, 786.

Die linken Seiten der Gleichungen geben die ESR-Kopplungsparameter an, die bis auf ihr Vorzeichen aufgrund der durchgeführten Messungen bekannt sind. Auf den rechten Seiten ist die Wechselwirkung formuliert, die sich aus π - σ -Termen (Q) und Hyperkonjugationsanteilen ($1/2 B$, Voraussetzung 1, freie Rotation) und den entsprechenden Spindichten ($\rho_{C\alpha}$ und ρ_S , Voraussetzung 3) zusammensetzt. Somit kann die Spindichte-Verteilung allgemein wie folgt formuliert werden:

$$\rho_C + 3 \rho_S = 1 \quad (5)$$

Das System von 5 Gleichungen mit 12 a priori unbekanntem Parametern ist direkt nicht zu lösen. Die Zahl der Parameter läßt sich nur verringern, wenn Beispiele aus der Literatur herangezogen und Korrelationen zwischen den Parametern aufgestellt werden.

Untersuchungen von Sullivan⁵⁾ an S-heterocyclischen Kation-Radikalen lieferten ³³S-Kopplungen, deren Interpretation aufgrund des Gleichungstyps (1) vorgenommen wurde. Mit Hilfe von MO-berechneten Spindichten und Annahme einer positiven ³³S-Kopplung wurde auf π - σ -Parameter von

$$P^S + Q_{S-C\alpha}^S + Q_{S-C\beta}^S = (32.4 \pm 0.7) \text{ G und}$$

$$Q_{C\alpha-S}^S = (1.8 \pm 1.5) \text{ G}$$

geschlossen.

Diese an Radikalkationen gewonnenen Daten, wenn sie ohne weiteres auf die hier vorliegenden Neutralradikale übernommen werden, liefern unter Benutzung von Gleichungen (1) und (5) sofort $\rho_S = 0.09$, $\rho_{C\alpha} = 0.73$ und ein positives Vorzeichen für die Kopplung $a_{33S} = +4.2 \text{ G}$.

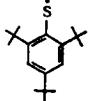
Eine Abschätzung der π -Dichte-Verteilung gelingt ebenfalls unter Verwendung der experimentell zugänglichen g -Faktoren. Radikale mit weitgehender Lokalisation des freien Elektrons am Schwefel, also $\rho_S \approx 1$, sind von verschiedenen Autoren, allerdings bei Systemen mit einbindigem Schwefel, also Radikalen des Typs $R-S^{\cdot}$, beschrieben worden. Weiterhin sind einige (Alkylthio)methyl-Radikale bekannt. Wird eine lineare Abhängigkeit des g -Faktors dieser Radikale von ρ_S angenommen, so ist für $\rho_S = 0$ der Wert des Methylradikals oder des Triphenylmethylradikals $g = 2.00260$ einzusetzen⁶⁾.

Eine Zusammenstellung der in der Literatur beschriebenen Schwefelradikale ist in Tab. 2 angegeben. Mit $a_{H\alpha}$ wird die Protonenkopplung des direkt mit dem Radikalzentrum verbundenen Wasserstoffkerns bezeichnet. $a_{H\gamma}$ gibt die Aufspaltung der Protonen an, die über den Schwefel hinweg mit dem freien Elektron koppeln. Die Spindichte am Schwefel wurde mit Hilfe der Gleichung (5) aus $\rho_{C\alpha}$ berechnet. Zur Ermittlung der freien Elektronendichte am α -C-Atom wurde $a_{H\alpha}$ entsprechend $a_{H\alpha} = Q_{C-H}^H \rho_{C\alpha}$ verwendet, wobei $|Q_{C-H}^H| = 22.5 \text{ G}$ gewählt wurde¹⁵⁾. Als Δg wird die Differenz der g -Faktoren zwischen dem betreffenden Radikal und dem Methylradikal bezeichnet.

⁵⁾ P. D. Sullivan, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 3618 (1968).

⁶⁾ B. G. Segal, M. Kaplan und G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys. **43**, 4191 (1965).

Tab. 2. ESR-Daten einiger Schwefelradikale

Nr.	Radikal	$a_{H\alpha}$	$a_{H\gamma}$	g_S	g - Faktor	Δg	Lit.
1		—	—	1	2.0103	0.0077	7)
2	$\cdot S-CH_2-CH(NH_3^+)CO_2H$	—	—	1	2.0108	0.0082	8)
3	$\cdot S-CH_2-CH(NH_3^+)CO_2H$	—	—	1	2.0106	0.0080	9)
4	$\cdot CH_2-S-CH_3$	16.3 ^{a)}	3.1	0.27	2.0048	0.0022	10, 11)
5	$\cdot CH_2-S-CH_2-CH_3$	16.2	2.2	0.28	2.0049	0.0023	12)
6	$\cdot CH(CH_3)-S-CH_2-CH_3$	16.8 ^{a)}	1.6	0.25	2.0044	0.0018	13, 14)
7	$\cdot C(SCH_3)(SC_6H_5)_2$	—	2.09	(0.32)	2.0051	0.0025	1, 2)

^{a)} Mittelwerte über die Angaben der verschiedenen Autoren.

In der Abb. sind die g -Faktoren-Differenzen gegen die berechneten Schwefelspindichten aufgetragen. Alle zur Verfügung stehenden Meßpunkte (einschließlich Koordinatenursprung) sprechen für einen offenbar linearen Zusammenhang zwischen den betrachteten Größen.

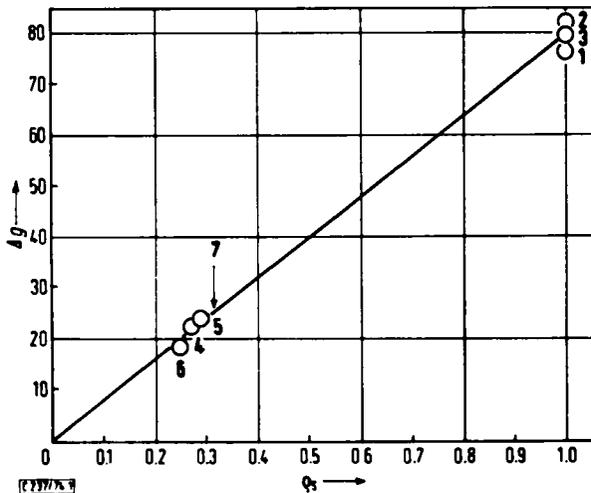


Abb. Abhängigkeit der g -Faktor-Differenzen von der Schwefelspindichte

- 7) W. Rundel und K. Scheffler, *Angew. Chem.* **77**, 220 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **4**, 243 (1965).
 8) W. A. Armstrong und W. G. Humphreys, *Can. J. Chem.* **45**, 2589 (1967).
 9) W. Wolf, J. C. Kertez und W. C. Landgraf, *J. Magn. Res.* **1**, 618 (1969).
 10) I. Biddles, A. Hudson und T. J. Wiffen, *Tetrahedron* **28**, 867 (1972); E. A. C. Lucken und P. Poncioni, *Helv. Chim. Acta* **55**, Fasc. 7, 2673 (1972).
 11) Eigene Ergebnisse durch Röntgenbestrahlung von $H_3C-S-CH_3$ in einer Adamantanmatrix bei Raumtemperatur.
 12) B. C. Gilbert, J. P. Larkin und R. O. C. Norman, *J. C. S. Perkin II* **1973**, 272.
 13) O. H. Griffith und M. H. Mallon, *J. Chem. Phys.* **47**, 837 (1967).
 14) J. Q. Adams, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 4535 (1970).

Somit ist es ohne weiteres möglich, unter Verwendung der experimentell leicht zugänglichen Δg -Werte unserer Radikale ρ_S aus der Kurve abzulesen. Es ergibt sich z. B. für Verbindung 7 $\Sigma \rho_S = 0.315$ und damit für $\rho_S = 0.10$. Dieser Wert befindet sich in guter Übereinstimmung mit dem unter Verwendung der Schwefelkopplung $a_{13S} > 0$ berechneten Betrag von 0.09, so daß damit das Problem der Spindichte-Verteilung in den Tris(alkyl- bzw. arylthio)methyl-Radikalen als gelöst betrachtet werden kann.

Diskussion

Aufgrund der über die beiden unabhängigen Verfahren ermittelten Spindichte-Verteilung soll die Abschätzung der Q - und B -Werte für die ^{13}C -Kopplungen und die Methylaufspaltung (Gleichungen 2–4) versucht werden.

Die Kopplung für das $^{13}\text{C}_\alpha$ -Atom lautet jetzt:

$$\pm 42 = Q_{S-C_\alpha}^{C_\alpha} 0.3 + (S^{C_\alpha} + 3 Q_{C_\alpha-S}^{C_\alpha}) 0.7$$

$Q_{C_\alpha-S}^{C_\alpha}$ beschreibt dabei den Anteil der $^{13}\text{C}_\alpha$ -Kopplung, der durch die Spindichte ρ_{C_α} über eine Spinpolarisation der $C_\alpha-S$ -Bindung hervorgerufen wird. Der bis auf das Vorzeichen gleiche Mechanismus führt, charakterisiert durch $Q_{C_\alpha-S}^S$, zu einer ^{33}S -Kopplung. Somit sind die beiden Q -Werte korreliert. Unter Verwendung von SCF-Funktionen¹⁶⁾ kann die Näherung $Q_{C_\alpha-S}^C = -1.2 Q_{C_\alpha-S}^S$ benutzt werden. Mit dem übernommenen Wert von $Q_{C_\alpha-S}^S = 1.8$ Gauss ergibt sich damit:

$$Q_{C_\alpha-S}^{C_\alpha} = -2.16 \text{ Gauss}$$

Wenn für den Austauschwechselwirkungsparameter S^{C_α} der von *Karplus* und *Fraenkel*¹⁷⁾ vorgeschlagene Wert -12.7 G eingeführt wird, liefert die Gleichung (2)

$$Q_{S-C_\alpha}^{C_\alpha} = +185 \text{ Gauss für } a_{13C} = +42 \text{ Gauss}$$

oder
$$Q_{S-C_\alpha}^{C_\alpha} = -95 \text{ Gauss für } a_{13C} = -42 \text{ Gauss}$$

Der Wert von S^{C_α} wurde von den Autoren für Alkyldradikale angegeben, seine Verwendung bei unseren Radikalen erscheint deshalb gerechtfertigt, da er den Einfluß des π -Elektrons auf die $1s^2$ -Elektronen des Kohlenstoffs beschreibt und diese Wechselwirkung sicherlich nur wenig von den mit dem Kohlenstoff verbundenen Liganden beeinflusst wird. Eine wesentliche Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Argumenta-

tion ist jedoch die Planarität des hier diskutierten -Systems.

Die Abschätzung der übrigen Parameter gelingt jetzt unter wesentlich schwächeren Voraussetzungen. Da in Tris(arylthio)methyl-Radikalen davon ausgegangen werden kann, daß sowohl C_α als auch C_β als sp^2 -Hybride vorliegen, muß $Q_{S-C_\alpha}^{C_\alpha} = Q_{S-C_\beta}^{C_\beta}$ sein, und für die Hyperkonjugationskonstante $B_{C_\alpha \dots S-C_\beta}^{C_\beta}$ ergibt sich aus Gleichung

¹⁵⁾ K. Scheffler und H. B. Stegmann, Elektronenspinresonanz, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1970.

¹⁶⁾ J. R. Morton, Chem. Rev. **64**, 453 (1964).

¹⁷⁾ M. Karplus und G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys. **35**, 1312 (1961).

(3) der Wert $+46.6$ G bzw. 6.6 G für $a_{13C\beta} > 0$ bzw. < 0 . Für die $^{13}C_{\alpha}$ -Kopplung mußte hier der negative Wert $a_{13C} = -42$ G zugrunde gelegt werden, weil anderenfalls negative B -Faktoren resultieren, die mit bisherigen ESR-spektroskopischen Befunden nicht in Einklang zu bringen sind.

Für die Hyperkonjugationswechselwirkung der Methylprotonen ist schließlich aus Gleichung (4)

$$B_{S-CH_3}^{CH_3} = 42 \text{ Gauss}$$

zu entnehmen.

Die Spindichte-Verteilung des vorliegenden Systems wurde durch zwei unabhängige Methoden (π - σ -Konstanten und g -Faktoren) in befriedigender Übereinstimmung zu $\rho_S \approx 0.1$ und $\rho_{C_{\alpha}} \approx 0.7$ ermittelt. Beide Methoden weisen jedoch Schwächen auf. Die π - σ -Konstanten wurden von Kationradikalen übernommen, während die Korrelation g -Faktor/Spindichte Werte enthält, die ebenfalls anderen Systemen ($-\bar{S}\cdot$) entnommen sind. Da die g -Faktoren unserer Radikale jedoch sehr nahe bei denen der vergleichbaren Verbindungen 4, 5 und 6 liegen, sollte die daraus gewonnene Spindichte-Verteilung, unabhängig von der speziellen Form der g -Faktor/Spindichte-Korrelation, für unsere Systeme zutreffen.

Die gefundene Spindichte-Verteilung und die übernommenen Q -Werte der Gleichung (1) bestimmen jetzt aber vollständig die übrigen Q - und B -Parameter, die für die Deutung der weiteren experimentell gefundenen Kopplungen ($a_{13C_{\alpha}}$, $a_{13C_{\beta}}$ und a_{CH_3}) ausschlaggebend sind. Abgesehen von z. T. ungewöhnlichen Vorzeichen und Beträgen dieser Konstanten, ergibt sich eine negative Kopplung des Methylkohlenstoffs, im völligen Gegensatz zu den experimentellen Befunden an Methyl- und Triphenyl-Radikalen.

Ein ebenfalls überraschendes Ergebnis liefert der Vergleich von $\rho_{C_{\alpha}}$ unserer Radikale mit den entsprechenden Werten der Mono(alkylthio)-Radikale 4, 5 und 6. Offenbar vermögen 3 Schwefelatome nur unwesentlich mehr freie Elektronendichte vom Methylkohlenstoff abzuziehen als es eine Organylthiogruppe vermag, denn die $\rho_{C_{\alpha}}$ -Werte sind für beide Substanzklassen mit ≈ 0.7 nahezu gleich.

Als Grund hierfür könnte doch ein Abweichen des Methylkohlenstoffs von reiner sp^2 -Hybridisierung und somit eine nicht ebene Konfiguration, bedingt durch die Anwesenheit von 3 Organylthiogruppen, verantwortlich sein.

Die damit verbundene Beimischung von s -Anteilen zum freien p -Elektron bedingt eine starke positive Kopplung mit dem ^{13}C -Methylkohlenstoff, die für 25% s -Charakter (sp^3 -Konfiguration) etwa 280 G beträgt¹⁶⁾.

Bei unseren Radikalen würde eine Beimischung von 8–9% s -Charakter, entsprechend einer Abweichung von 11–12° von der Coplanarität, bei gleichbleibender Spin-Verteilung eine $^{13}C_{\alpha}$ -Kopplung von +42 Gauss bewirken. Gleichzeitig läßt sich für $Q_S^C \rho_{C_{\alpha}} \approx -30$ Gauss abschätzen, ein Wert, der mit den π - σ -Parametern

$$\begin{aligned} Q_{C-C}^C &= -23 \text{ G}^{17)} && (C-C \text{ } sp^2\text{-}sp^3\text{-Bindung}), \\ Q_{C-C}^C &= -13 \text{ G}^{17)} && (C-C \text{ } sp^2\text{-}sp^2\text{-Bindung}) \text{ und} \\ Q_{O-C}^C &= -26 \text{ G}^{18)} \end{aligned}$$

¹⁸⁾ M. R. Das und G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys. **42**, 1350 (1965); W. M. Gulick Jr. und D. H. Geske, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 4119 (1966).

vergleichbar ist. Ebenso ergibt sich aus Gleichung (3) mit $B_{C_{\alpha}-S-C_{\beta}}^{C_{\beta}} \approx +28$ Gauss ($B_{C-C-C}^{C'} = +20$ Gauss¹⁵⁾) für den β -Kohlenstoff die positive Kopplung von $a_{13}C_{\beta} = +7$ Gauss.

Ohne auf die angegebenen numerischen Werte der Q - und B -Faktoren ein zu großes Gewicht legen zu wollen, konnten diese Parameter durch die Beimischung von s -Anteilen zum freien p -Elektron in bezug auf Vorzeichen und Größe den in der Literatur vorhandenen Vergleichsgrößen angepaßt werden. Ebenso erscheint die experimentell gesicherte relativ große Lokalisation des freien Elektrons am Methylkohlenstoff durch die Annahme einer nicht ebenen Konfiguration der drei Methylkohlenstoff-Bindungen plausibel.

Die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und der *Fonds der Chemischen Industrie* haben diese Untersuchungen unterstützt. Wir danken beiden Institutionen für ihre großzügige Hilfe.

Experimenteller Teil

Die Herstellung, Reinigung und Charakterisierung der Ausgangsverbindungen wurde bereits ausführlich beschrieben¹⁾.

Die ESR-Spektren wurden mit einem Varian E 12 Spektrometer aufgenommen. Aufgrund der relativ großen Linienbreiten zeigten die Signale keine Abhängigkeit von der Feldmodulation, so daß einheitlich mit 100 kHz moduliert wurde. Das beste Signalrauschverhältnis wurde bei einer Modulationsamplitude von 500 mG und einer Mikrowellenenergie von 5 mW erhalten. Zur Erzielung der gewünschten Proben­temperatur wurde die Varian-Temperatur­einheit verwendet, die unmittelbar vor den Messungen mit Hilfe eines Thermoelements geeicht war. Als Entwicklungstemperatur wurden in Tab. 1, S. 65 die Werte angegeben, bei denen das Signal erstmalig beim Aufheizen von Raumtemperatur deutlich erkannt werden konnte. Die angegebenen ESR-Parameter sind aus Intensitätsgründen aus Messungen, die 20–30°C oberhalb der Entwicklungstemperatur durchgeführt wurden, entnommen worden. Eine Temperaturabhängigkeit dieser Werte wurde nicht beobachtet.

Als Probenröhrchen wurden zylindrische Glas- oder Quarzrohre von 3 mm Durchmesser benutzt. In diese wurden jeweils etwa 10 mg Ausgangsverbindung gegeben und mit absol. Xylol oder Toluol 5 cm hoch überschichtet. Nach 10 min langem Spülen mit Kupferturm-Stickstoff wurden die Proben abgeschmolzen und derart in der Cavity des Spektrometers befestigt, daß ein eventuell vorhandener fester Bodenkörper sich außerhalb der Meßzone befand. Die erhaltenen Signale zeigten keine Lösungsmittelabhängigkeit.

Die g -Faktoren sind unter Verwendung eines Doppelhohlraumresonators und mit Hilfe des geeichten Feldvorschubes an den g -Faktor des 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenoxyls, $g = 2.00463$, angeschlossen worden.

[237/74]