

Substituenteneffekte und Störung von  $\pi$ -Systemen, XXXVI<sup>1)</sup>

## **Me<sub>3</sub>C-, Me<sub>3</sub>Si-, Me<sub>3</sub>Ge-, Me<sub>3</sub>Sn- und Me<sub>3</sub>Pb-substituierte Benzol- und Naphthalin-Derivate und ihre Radikalanionen**

Wolfgang Kaim, Holger Tesmann und Hans Bock\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt,  
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

Eingegangen am 18. Dezember 1979

Der Einfluß von Substituenten  $-X(CH_3)_3$  ( $X = C, Si, Ge, Sn, Pb$ ) in 1,4-disubstituierten Benzolen und Naphthalinen wird untersucht: PE-Spektren und CT-Anregungsenergien liefern die Energiedifferenzen zwischen dem Grundzustand des Neutralmoleküls M und den einzelnen Zuständen des Radikalkations  $M^{\oplus}$ . Reduktionspotentiale können mit den Energiedifferenzen zwischen dem Radikalanion  $M^{\ominus}$  und M korreliert werden. Während sich die Bleiverbindungen nicht reversibel reduzieren lassen, gelingt es durch Verwendung des Reduktionssystems K/Dicyclohexyl-18-krone-6 in DME, beständige Me<sub>3</sub>Ge- und Me<sub>3</sub>Sn-substituierte Radikalanionen zu erzeugen. Ihre hochaufgelösten ESR-Spektren erlauben <sup>73</sup>Ge-, <sup>117</sup>Sn- und <sup>119</sup>Sn-Isotopenkopplungen zu beobachten. Ebenso konnte das Radikalanion von 1,4-Di-*tert*-butylbenzol erstmals nachgewiesen werden.

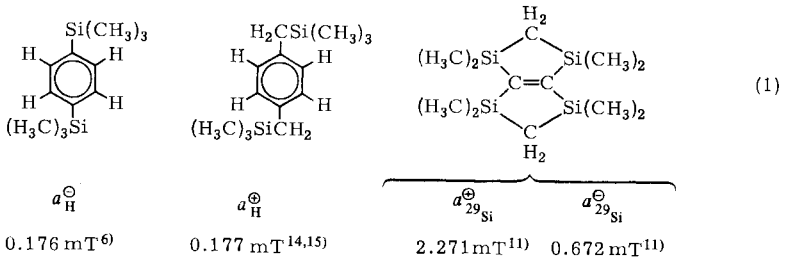
Substituent Effects and Perturbation of  $\pi$ -Systems, XXXVI<sup>1)</sup>

## **Me<sub>3</sub>C-, Me<sub>3</sub>Si-, Me<sub>3</sub>Ge-, Me<sub>3</sub>Sn-, and Me<sub>3</sub>Pb-Substituted Benzene and Naphthalene Derivatives and Their Radical Anions**

The effects of substituents  $-X(CH_3)_3$  ( $X = C, Si, Ge, Sn, Pb$ ) in 1,4-disubstituted benzenes and naphthalenes are investigated: PE spectra and CT excitation energies yield the energy differences between the ground state of the neutral molecule M and the various states of its radical cation  $M^{\oplus}$ . Reduction potentials can be correlated with the energy differences between the radical anion  $M^{\ominus}$  and M. Whereas lead compounds did not undergo reversible reduction, by use of the reduction system K/dicyclohexyl-18-crown-6 in DME, persistent Me<sub>3</sub>Ge- and Me<sub>3</sub>Sn-substituted radical anions could be generated. Their high-resolution ESR spectra allow to observe <sup>73</sup>Ge, <sup>117</sup>Sn, and <sup>119</sup>Sn isotope coupling. Also for the first time, the radical anion of 1,4-di-*tert*-butylbenzene could be identified.

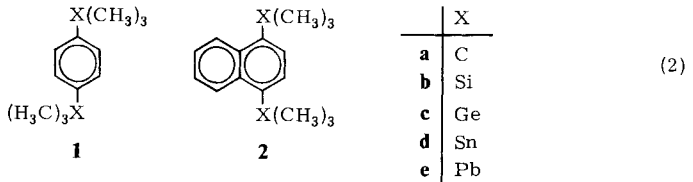
Trialkylsilyl-substituierte  $\pi$ -Systeme verhalten sich bei Abgabe oder Aufnahme eines Elektrons ambivalent: Die starke  $\pi$ -Akzeptorwirkung<sup>2, 3)</sup> von R<sub>3</sub>Si-Gruppen begünstigt die Erzeugung beständiger Radikalanionen in Lösung<sup>4–11)</sup>, andererseits erniedrigen Trialkylsilyl-(R<sub>3</sub>Si-) und insbesondere Trialkylsilylalkyl-Substituenten (R<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>-) die Ionisierungsenergie von  $\pi$ -Systemen und ermöglichen so die Erzeugung neuartiger Radikalkationen<sup>11–17)</sup> mit Hilfe des Einelektronenoxidations-Systems AlCl<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, z. B. gemäß (1).

Die unterschiedlichen Substituenteneffekte von Me<sub>3</sub>C-, Me<sub>3</sub>Si- und Me<sub>3</sub>Ge-Gruppen in aromatischen Radikalanionen sind bereits mehrfach verglichen worden<sup>5, 8–10)</sup>; dage-



gen waren außer dem wenig beständigen 4,4'-Bis(trimethylstannyl)biphenylid<sup>5)</sup> keine weiteren Radikalanionen mit  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Sn}$ -Substituenten bekannt. Kürzlich berichteten wir über die Einelektronen-Reduktion monosubstituierter Naphthalin-Derivate mit  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{X}$ -Substituenten ( $\text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ )<sup>2)</sup>, deren Beständigkeit sich durch Zugabe von 18-Kronenether-6 als komplexierendem Agens für das  $\text{K}^{\oplus}$ -Gegenion erheblich erhöhen ließ<sup>18)</sup>.

Nachstehend werden die Gasphasen-Ionisierung, die Charge-Transfer-Anregung sowie das Reduktionsverhalten der repräsentativen Organometall-Verbindungen **1a–e** und **2a–e** aus der VI. Hauptgruppe des Periodensystems beschrieben.



Die Meßdaten  $\text{IE}_n$ ,  $\nu_{\text{m}}^{\text{CT}}$  und  $E_{1/2}^{\text{Red}}$  liefern Informationen über die Energiedifferenzen zwischen den einzelnen Molekülzuständen; die ESR-Kopplungskonstanten erlauben Rückschlüsse auf die Spin- und Ladungsverteilung.

### A. Photoelektronen-Spektren: Ionisierung in der Gasphase

Die PE-Spektren monosubstituierter Benzole  $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}(\text{CH}_3)_3$  mit Elementen X der IV. Hauptgruppe des Periodensystems sind bereits vergleichend diskutiert und anhand von MO-Modellen interpretiert worden<sup>19, 20)</sup>. In den 1,4-disubstituierten Benzolderivaten **1a–e** hat die 1,4-Zweifachsubstitution eine größere Aufspaltung der ersten beiden Ionisationsbanden zur Folge; zugleich wird erstmals eine Blei-Verbindung in derartige Untersuchungen einbezogen (Abb. 1).

Die niedrigsten Ionisierungsenergien der 1,4-disubstituierten Benzol-Derivate **1** (Tab. 1) zeigen Substituenteneffekte, welche denjenigen der monosubstituierten Derivate ähnlich sind<sup>20)</sup>:  $\text{IE}_1$  und  $\text{IE}_2$  sind via Kopmans Theorem den beiden gestörten und daher nicht mehr entarteten Benzol- $\pi(\text{e}_{2g})$ -Orbitalen  $\pi_s$  und  $\pi_{as}$  zuzuordnen, die folgenden Ionisierungen entsprechen Radikalkation-Zuständen mit überwiegender Anteilen  $\sigma_{\text{CX}}$  und/oder  $\sigma_{\text{Ring}}$ .

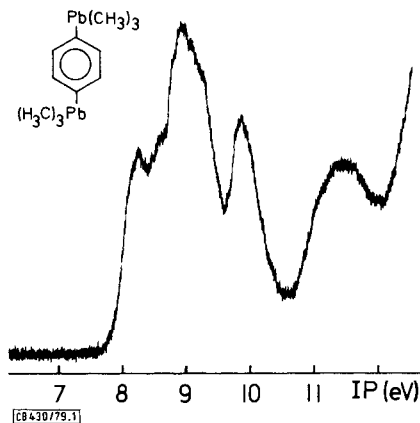


Abb. 1. He(I)-PE-Spektrum von 1,4-Bis(trimethylplumbyl)benzol (**1e**) im Energiebereich 6 bis 13 eV

Tab. 1. Vertikale Ionisierungsenergien  $IE_n^v$  (eV) 1,4-disubstituierter Benzole **1a–e** und Naphthaline **2b** und **d**

	X	$IE_1$	$IE_2$	$IE_{n \geq 3}$ (eV)	
	H	9.25	9.25	11.40	12.23
	CMe <sub>3</sub>	8.40	8.90	(>10.5) <sup>a)</sup>	
	SiMe <sub>3</sub>	8.7	9.0	9.7	(10.8) <sup>a)</sup>
	GeMe <sub>3</sub>	8.6	9.0	9.5	(10.4) <sup>a)</sup>
	SnMe <sub>3</sub>	8.5	8.9	(9.6) <sup>a)</sup>	(9.8) <sup>a)</sup>
	PbMe <sub>3</sub>	8.25	(8.6) <sup>a)</sup>	(8.9) <sup>a)</sup>	9.8
	H	8.15	8.88	10.10	
	SiMe <sub>3</sub>	7.85	8.6	9.45	
	SnMe <sub>3</sub>	7.80	8.6	(9.4) <sup>a)</sup>	

<sup>a)</sup> Überlappende Banden.

Die CMe<sub>3</sub>-Gruppe erniedrigt als starker hyperkonjugativer Donator<sup>16)</sup> (Störung 2. Ordnung) die erste Ionisierungsenergie relativ zu Benzol um  $\Delta IE_1 = 0.85$  eV (Tab. 1); die geringere Absenkung  $\Delta IE_2 = 0.35$  eV kann durch eine induktive Störung beschrieben werden<sup>15, 21)</sup>. Die Me<sub>3</sub>Si-, Me<sub>3</sub>Ge- und Me<sub>3</sub>Sn-substituierten Derivate zeigen erwartungsgemäß<sup>2)</sup> kleinere Differenzen  $\Delta IE_1$  und  $\Delta IE_2$  (Tab. 1), dagegen sinken die  $\sigma_{CX}$ -Ionisierungen, und es tritt eine Bandenhäufung im niederenergetischen Bereich auf: so sind im PE-Spektrum der Bleiverbindung **1e** (Abb. 1) unterhalb von 10 eV bereits fünf Ionisierungen zu beobachten. Von diesen könnte die Bande bei 9.8 eV zumindest teilweise der Ionisierung von Methyl-Radikalen<sup>22)</sup> zuzuschreiben sein, da zur Erzeugung des Meßdampfdruckes von etwa 0.1 Torr die luftbeständige Verbindung **1e** auf etwa 100 °C erhitzt werden muß. Die erste Ionisierungsenergie von **1e** ist deutlich niedriger als die des entsprechenden Zinn-Derivates (Tab. 1), ein Befund, der sich qualitativ mit einer Mischung von Benzol- $\pi$ - und  $\sigma_{PbC}$ -Orbitalen erläutern läßt: Bereits Tetramethylblei weist eine erste Ionisierungsenergie von 8.76 eV<sup>23)</sup> auf.



Naphthaline zeigen üblicherweise drei PE-Ionisierungen im niederenergetischen Bereich, die den Orbitalen  $A_u$ ,  $B_{1u}$  und  $B_{2g}$  zugeordnet werden. Ein Vergleich der untersuchten Derivate **2b** und **d** bestätigt die Erwartung: So sollte die 2. Ionisierung, da das  $B_{1u}$ -Orbital einen Knoten durch die Substitutionszentren aufweist<sup>24</sup>, nur induktiv beeinflusst und am wenigsten abgesenkt werden. Zugleich wird wieder die geringe Varianz in der Reihe Si-(Ge)-Sn deutlich (Tab. 1).

Trotz ersten Ionisierungsenergien von 7.85 und 7.80 eV ließen sich die Naphthalin-Derivate **2b** und **d** nicht zu Radikalkationen in Lösung oxidieren<sup>13-17</sup>, die Empfindlichkeit  $\alpha$ - $R_3Si$ - und  $\alpha$ - $R_3Sn$ -substituierter  $\pi$ -Systeme gegenüber elektrophilen Agenzien<sup>25</sup>) verhindert vermutlich eine reversible Eielektronen-Oxidation.

## B. Charge-Transfer(CT)-Anregungsenergien

CT-Anregungsenergien von Donator/Akzeptor-Komplexen sind bei Verwendung des gleichen Akzeptors und bei sterischen gleichartigen<sup>15</sup>) Donatormolekülen der vertikalen Ionisierungsenergie des Donators  $D$ <sup>26</sup>) direkt proportional. Alle untersuchten Verbindungen, auch das Bleiderivat **1e**, reagieren mit Tetracyanethylen (TCNE) in  $H_2CCl_2$  zu bei Raumtemperatur beständigen Donator/Akzeptor-Komplexen. In ihren Elektronenspektren überlappen teils die Absorptionsbanden, so daß zur Ermittlung der ersten und zweiten CT-Anregungsenergien der TCNE-Komplexe von **1a-e** sowie von **2b** und **d** eine Bandenzerlegung<sup>26</sup>) erforderlich ist (Tab. 2).

Tab. 2. CT-Anregungsenergien  $\tilde{\nu}_{1,2}^{CT}$  ( $cm^{-1}$ ) der TCNE-Komplexe von  $Me_3X$ -substituierten Benzolen und Naphthalinen in  $CH_2Cl_2$

	X	$\tilde{\nu}_1^{CT}$	$\tilde{\nu}_2^{CT}$ ( $cm^{-1}$ )
	CMe <sub>3</sub>	19 700	23 900
	SiMe <sub>3</sub>	22 000	24 400
	GeMe <sub>3</sub>	21 600	24 800
	SnMe <sub>3</sub>	20 900	24 500
	PbMe <sub>3</sub>	20 000	a)
	SiMe <sub>3</sub>	17 000	22 150
	SnMe <sub>3</sub>	16 400	21 900

a) Mehrere überlappende Banden.

Die CT-Anregungsenergien korrelieren mit den PES-Ionisierungsenergien zufriedenstellend; die Regression (3)

$$\tilde{\nu}_m^{CT} = 6696 \cdot IE_n^v - 35\,673 \quad (3)$$

weist die geringe Standardabweichung  $SE = 339$  auf. Die PE-spektroskopisch ermittelten Substituenteneffekte wie die Reihenfolge  $Pb \approx C \gg Sn > Ge > Si$  oder die Konstanz der zweiten Ionisierung, die jeweils Radikalkation-Zuständen mit Knotenebenen durch die Substitutionszentren zugeordnet werden, erfahren eine weitere Bestätigung.

### C. Erzeugung der Radikalanionen und Analyse ihrer ESR-Spektren

Radikalanionen der 1,4-disubstituierten Benzole **1a–c** sind bereits beschrieben worden: So ließ sich die Di-*tert*-butylverbindung **1a** zu einem wenig beständigen Radikal-kation oxidieren<sup>27)</sup>, eine Einelektronen-Reduktion mit Kalium in 1,2-Dimethoxyethan (DME) mißlang jedoch<sup>6, 10)</sup> bisher. Dagegen sind die Radikalanionen von 1,4-Bis(trimethylsilyl)benzol (**1b**) und 1,4-Bis(trimethylgermyl)benzol (**1c**) bekannt und teils ESR-spektroskopisch untersucht worden<sup>5–8)</sup>. Bemerkenswerterweise ist die Stabilität des  $\text{Me}_3\text{Ge}$ -substituierten Radikal-anions **1c**<sup>⊖</sup>, für das lediglich die Phenylprotonen-Kopplungskonstante bestimmt werden konnte<sup>8)</sup>, bereits wieder geringer als die des  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Derivates **1b**<sup>⊖</sup>.

Bei unseren Untersuchungen erwies sich die Alkalimetall-Reduktion in DME unter Hinzufügung von Kronenether als vorteilhaft. Allgemein führt die Alkalimetall-Komplexierung oft zu höherer Beständigkeit empfindlicher Radikal-anionen in Lösung<sup>2,18)</sup>, und es lassen sich noch Verbindungen mit sehr negativem Reduktionspotential reduzieren<sup>28)</sup>.

#### 1,4-Di-*tert*-butylbenzol-Radikal-anion (**1a**<sup>⊖</sup>)

Bei der K + Kronenether-Reduktion von 1,4-Di-*tert*-butylbenzol (**1a**) konnte zunächst nur die intensive ESR-Resonanzlinie „solvatisierter Elektronen“<sup>6)</sup> beobachtet werden. Nach längerer Einwirkung bei 200 K wird ein Quintett mit einer Kopplungskonstante von 0.455 mT sichtbar (Abb. 2), welches dem Radikal-anion **1a**<sup>⊖</sup> zugeordnet wird. Die Überlagerung durch das ESR-Signal des freien Elektrons ist, wie in anderen Fällen<sup>29)</sup>, auf das Gleichgewicht  $\text{M} + \text{e}^\ominus \rightleftharpoons \text{M}^\ominus$  zurückzuführen, welches hier überwiegend auf der Seite von M liegt.

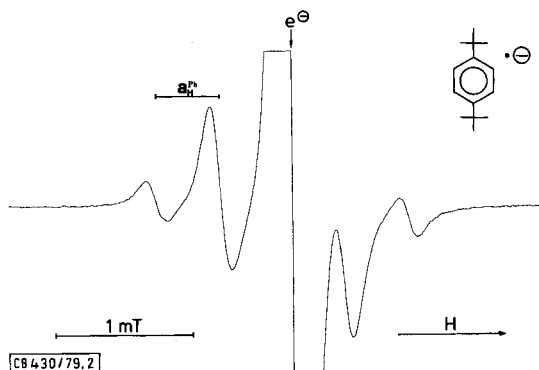


Abb. 2. Reaktion von Kalium und Dicyclohexyl-18-krone-6 in DME mit 1,4-Di-*tert*-butylbenzol (**1a**) bei 200 K: ESR-Spektrum bestehend aus dem Signal des freien Elektrons ( $\text{e}^\ominus$ ) und dem Quintett des Radikal-anions **1a**<sup>⊖</sup>

Die Quintett-Kopplungskonstante von 0.455 mT kann mit der für das *tert*-Butylbenzol-Radikal-anion ( $a_{\text{H}_o} = a_{\text{H}_m} = 0.466 \text{ mT}^4$ ) verglichen werden. Sie ist signifikant kleiner als die Ringprotonenkopplung im *p*-Xylol-Radikal-anion ( $a_{\text{H}} = 0.534 \text{ mT}^{30)$ ) – entsprechend stärkerer  $\pi/\sigma_{\text{CC}}$ -Delokalisation in der höher alkylierten Verbindung.

*1,4-Bis(trimethylgermyl)benzol-Radikalanion (1c<sup>⊖</sup>)*

Für das Radikalanion 1c<sup>⊖</sup> ist bislang nur eine Protonenkopplung angegeben worden<sup>8)</sup>, offenbar waren Konzentration oder Beständigkeit des Radikals zu gering,

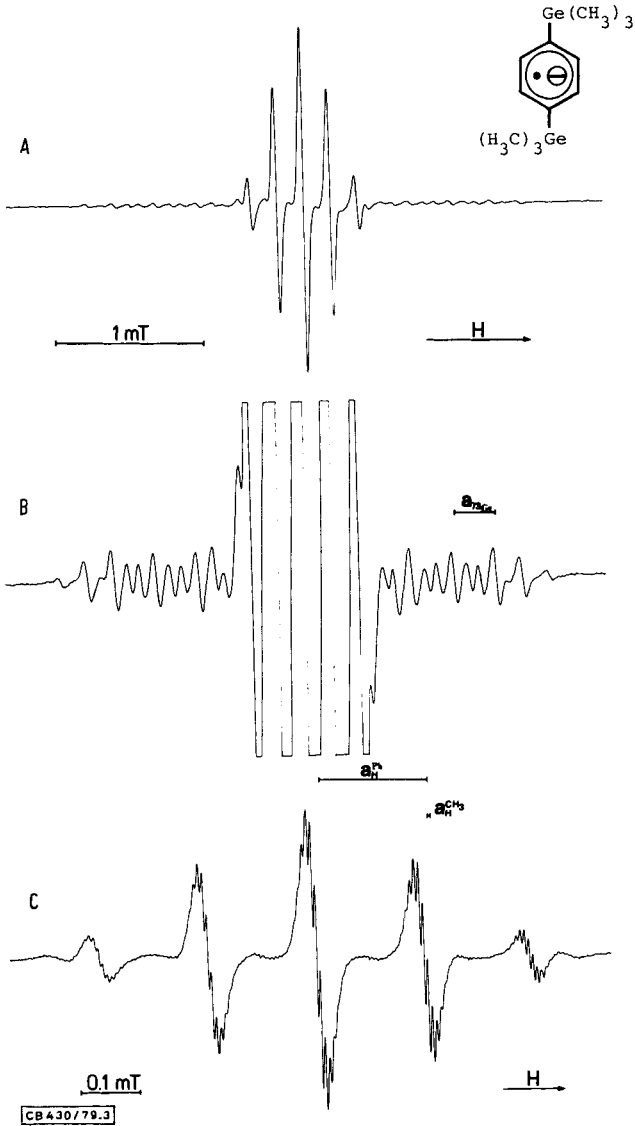


Abb. 3. ESR-Spektren des Radikalanions von 1,4-Bis(trimethylgermyl)benzol 1c<sup>⊖</sup>, erzeugt mit K in DME unter Zusatz von Dicyclohexyl-18-krone-6: Gesamtspektrum (A), verstärktes Gesamtspektrum mit <sup>73</sup>Ge-Satelliten (B) sowie hochaufgelöster Mittelteil (C)

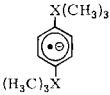
um weitere Meßdaten zu erhalten. Durch Verwendung von Dicyclohexyl-18-krone-6 gelingt es jedoch, eine bis etwa 280 K beständige Lösung des Anion-Radikals  $1c^{\ominus}$  in DME herzustellen und hochaufgelöste ESR-Spektren aufzunehmen (Abb. 3).

Die durch Kronenether-Zugabe erreichbare hohe Konzentration erlaubt, die Kopplungskonstante des  $^{73}\text{Ge}$ -Isotops zu bestimmen, welches im natürlichen Isotopengemisch mit 7.76% Häufigkeit vertreten ist. Der ungewöhnliche Kernspin  $I = 9/2$  von  $^{73}\text{Ge}$  führt zu einem Satellitenspektrum mit einer 10fachen Aufspaltung des Phenylprotonen-Quintetts (Abb. 3, B), wobei die Intensität etwa 1.5% des Hauptspektrums beträgt (Abb. 3, A und B). Eine stark verdünnte Lösung des Radikalanions  $1c^{\ominus}$  zeigt schließlich noch die Hyperfeinaufspaltung durch die 18 Germylmethylprotonen (Abb. 3, C).

### Reduktion der $\text{Me}_3\text{Sn}$ - und $\text{Me}_3\text{Pb}$ -Derivate

Versuche, auch 1,4-Bis(trimethylstanny)lbenzol (**1d**) unter möglichst schonenden Bedingungen zu reduzieren – Umsetzung mit K in einer Lösung von DME/THF (1:1) unter Zusatz von Dicyclohexyl-18-krone-6 – führten jedoch auch bei 180 K nicht zu einem ESR-spektroskopisch nachweisbaren Radikalanion. Reduktionsversuche der Bleiverbindung **1e** blieben gleichfalls ohne Ergebnis.

Tab. 3. ESR-Hyperfeinkopplungskonstanten  $a_X$  (mT) der Radikalanionen von 1,4-Di-*tert*-butyl-, 1,4-Bis(trimethylsilyl)- und 1,4-Bis(trimethylgermyl)benzol (**1a**–**c** $^{\ominus}$ ) in DME

X	$a_{\text{H}}^{\text{Ph}}$	$a_X$	$a_{\text{H}}^{\text{XCH}_3}$ (mT)
	C	0.455	– a)
	Si <sup>7)</sup>	0.176	0.617
	Ge	0.176 <sup>b)</sup>	0.281
			0.0065

a) Nicht beobachtet. – b)  $a_{\text{H}}^{\text{Ph}} = 0.188$  mT in THF<sup>8)</sup>.


Die Kopplungskonstanten der Radikalanionen **1a** $^{\ominus}$ , **1b** $^{\ominus}$ , **1c** $^{\ominus}$  sind in Tab. 3 zusammengestellt.

### Halbstufen-Reduktionspotentiale

Die besondere Stabilität des  $\text{Me}_3\text{Si}$ -substituierten Radikalanions **1b** $^{\ominus}$  wird auch durch polarographische Reduktionspotentiale deutlich: Während sich die  $\text{Me}_3\text{C}$ -,  $\text{Me}_3\text{Ge}$ - und  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -substituierten Benzole **1a**, **c** und **d** im Meßbereich  $E_{1,2}^{\text{Red}} > -2.5$  V nicht mehr reduzieren lassen, ist das Potential von 1,4-Bis(trimethylsilyl)benzol (**1b**) ( $E_{1,2}^{\text{Red}} = -2.36$  V) dem der Bleiverbindung ( $E_{\text{Red}}(\mathbf{1e}) = -2.34$  V) vergleichbar. Im letzteren Falle verläuft die Einelektronen-Einlagerung – wie das unsymmetrische Wechselstrom-Polarogramm zeigt – allerdings irreversibel<sup>31)</sup>. Alle untersuchten Naphthalinderivate **2a**–**e** lassen sich im polarographischen Meßbereich reduzieren (Tab. 4).

Bemerkenswert ist bei den  $\text{Me}_3\text{X}$ -substituierten Naphthalinen (Tab. 4) – wie bereits bei den Benzolderivaten **1** erwähnt – die leichte Elektroneneinlagerung in die  $\text{Me}_3\text{Si}$ - und  $\text{Me}_3\text{Pb}$ -Verbindungen. Während  $\text{Me}_3\text{Ge}$ - und  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Substituenten schwächere  $\pi$ -Akzeptoren als die  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppe sind, wirken Alkylsubstituenten als Elektronendo-

Tab. 4. Halbstenen-Reduktionspotentiale  $E_{1,2}^{\text{Red}}$  (V) von Naphthalin und 1,4-disubstituierten Derivaten

	X	$E_{1,2}^{\text{Red}}$ (V)	X	$E_{1,2}^{\text{Red}}$ (V)
	H	-2.00	Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-1.86 <sup>7)</sup>
	CH <sub>3</sub>	-2.03	Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-1.88
	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-1.81 <sup>a)</sup>	H/Pb(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-1.81 <sup>2)</sup>

a) In Lit.<sup>7)</sup> werden -1.80 V angegeben.

natoren – ein Effekt, der insbesondere auch durch die Spinverteilung in Alkylbenzol-Radikalanionen illustriert wird<sup>30)</sup>.

Die polarographischen Meßdaten entsprechen den beobachteten Stabilitäten der durch chemische Reduktion mit Alkalimetallen erzeugten Radikalanionen. Diese lassen sich aufgrund der niedrigen Reduktionspotentiale (Tab. 4) nicht nur aus Naphthalin<sup>32)</sup> selbst sowie den Me<sub>3</sub>Si- und Me<sub>3</sub>Ge-Verbindungen<sup>7-9)</sup>, sondern auch aus dem Di-*tert*-butyl-Derivat **2a**<sup>9)</sup> als beständige Species erzeugen. Hier soll insbesondere über die Ein-elektronen-Reduktion von 1,4-Bis(trimethylstannylnaphthalin (**2d**) berichtet werden, bei der es gelang, die Metall-Hyperfeinkopplungskonstanten  $a_{117\text{Sn}}$  und  $a_{119\text{Sn}}$  zu messen.

#### 1,4-Bis(trimethylstannylnaphthalin-Radikalanion (**2d**<sup>⊖</sup>)

Unter Zusatz von Dicyclohexyl-18-krone-6 reagiert eine entgaste Lösung von **2d** in DME mit einem Kaliumspiegel bei Temperaturen  $T < 270$  K zu einem beständigen Radikalanion; erst nach einigen Tagen wird die Abscheidung von elementarem Zinn beobachtet. Hochoauflösung des intensiven ESR-Signals enthüllt außer dem Hauptspektrum (Abb. 4, A und C) zwei Satelliten-Dubletts (Abb. 4, B), welche von den beiden Isotopen <sup>117</sup>Sn ( $I = 1/2$ , 7.51 % nat. Häufigkeit) und <sup>119</sup>Sn ( $I = 1/2$ , 8.45 % nat. Häufigkeit) hervorgerufen werden.

Erwartungsgemäß besteht das Hauptsignal des ESR-Spektrums von **2d**<sup>⊖</sup> aus drei Triplets (Abb. 4, C). Nach Verstärken lassen sich sämtliche Linien des Satellitenspektrums erkennen (Abb. 4, B); die kleinere der beiden Kopplungskonstanten wird dem Isotop <sup>117</sup>Sn mit der etwas geringeren natürlichen Häufigkeit zugeordnet. Die Kopplungskonstanten sind in Tab. 5 den Literaturwerten für die Radikalanionen **2a**<sup>⊖</sup> – **2c**<sup>⊖</sup> gegenübergestellt.

Das Verhältnis der beiden temperaturabhängigen Zinn-Kopplungskonstanten  $a_{119\text{Sn}}/a_{117\text{Sn}} = 1.046$  ist exakt gleich dem Verhältnis der magnetischen Kernmomente  $\mu_{119\text{Sn}}/\mu_{117\text{Sn}}$ <sup>33a)</sup>; die Spinverteilung sollte demnach vom Isotop unabhängig sein. Bemerkenswert ist ferner die größere Linienbreite und damit geringere Höhe des Hochfeldsatelliten (Abb. 4, B). Dieser durch anisotrope Wechselwirkungen hervorgerufene Effekt erlaubt die Bestimmung des Vorzeichens der Kopplungskonstanten  $a_{\text{Sn}}$ <sup>33b)</sup>: Wegen des negativen magnetischen Kernmoments der Zinn-Isotope <sup>117</sup>Sn und <sup>119</sup>Sn und unter Annahme einer positiven Spindichte  $\rho_{\text{Sn}}$  resultiert ein negatives Vorzeichen der Zinn-Kopplungskonstanten. Wegen des gleichartigen Mechanismus der Spinübertragung und wegen der ebenfalls negativen magnetischen Kernmomente sollten daher auch die <sup>73</sup>Ge- und <sup>29</sup>Si-Kopplungskonstanten negative Vorzeichen tragen. Anisotropie-



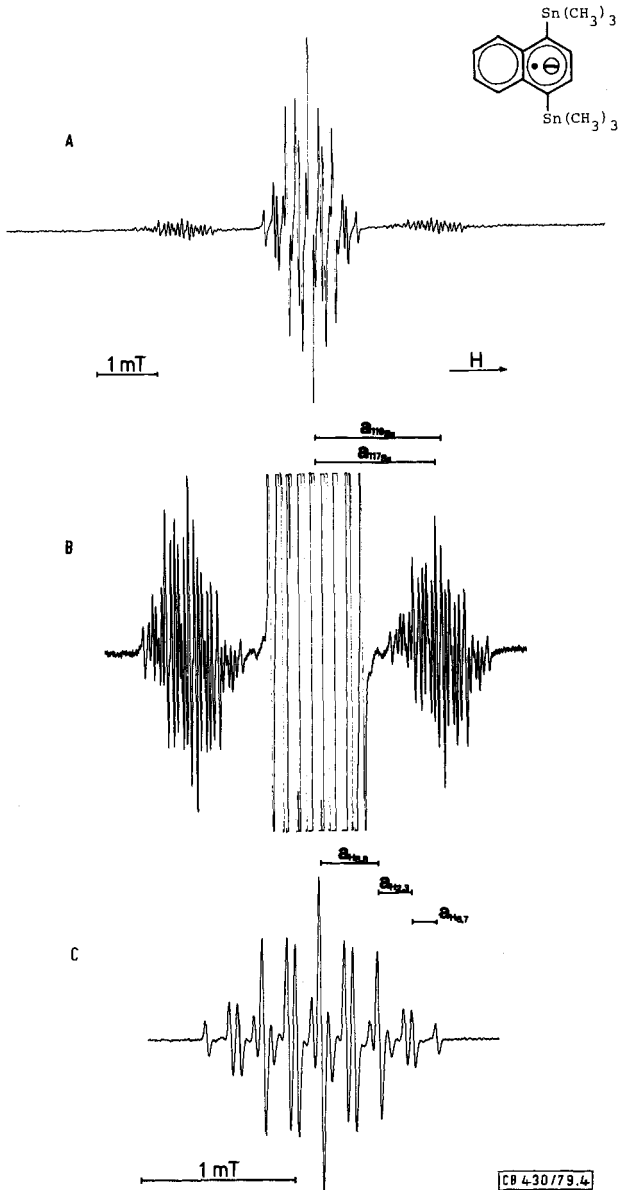



Abb. 4. ESR-Spektrum des Radikalanions von 1,4-Bis(trimethylstannyl)naphthalin ( $2\text{d}^{\ominus}$ ), erzeugt mit K in DME unter Zusatz von Dicyclohexyl-18-krone-6: Gesamtspektrum (A), verstärktes Gesamtspektrum mit  $^{117}\text{Sn}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -Satelliten (B) sowie hochaufgelöstes Hauptspektrum (C)

Untersuchungen an Silicium-substituierten Radikalanionen haben bislang noch keinen Aufschluß über das Vorzeichen der  $^{29}\text{Si}$ -Kopplungskonstante ergeben<sup>34)</sup>. Dieser wäre

auch für McLachlan-Berechnungen wichtig, welche für  $^{29}\text{Si}$ -Kopplungskonstanten in den Radikalanionen trimethylsilyl-substituierter  $\pi$ -Systeme eine vereinfachte Beziehung  $a_{\text{Si}} = Q_{\text{CSi}} \cdot \rho_{\mu}$  nahelegen, wobei  $Q_{\text{CSi}}$  die Polarisation in der  $\sigma_{\text{CSi}}$ -Bindung durch das ungepaarte Elektron am Zentrum  $\mu$  beschreibt<sup>34</sup>). Aufgrund der – wie abgeleitet – negativen Kopplungskonstanten  $a_{\text{Si}}$  erhält somit auch der Parameter  $Q_{\text{CSi}}$  ein negatives Vorzeichen – analog zum Karplus-Fraenkel-Parameter  $Q_{\text{CC}}$ , für  $^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten<sup>35</sup>).

Tab. 5. Vergleich der ESR-Kopplungskonstanten  $a_X$  (mT) der Radikalanionen von Naphthalin und 1,4-disubstituierten Derivaten sowie der berechneten Spinpopulation  $\sum \rho_{\mu}$  im unsubstituierten Naphthalin-Ring

X	$a_{\text{H}_{2,3}}$	$a_{\text{H}_{5,8}}$	$a_{\text{H}_{6,7}}$	$a_{\text{H}}^{\text{XCH}_3}$	$a_X$	$\sum_{\mu=5}^8 \rho_{\mu}^{e)}$
	$\text{C}(\text{CH}_3)_3^9)$	0.175	0.525	0.175	– a)	0.516
	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3^7)$	0.231	0.319	0.141	0.006	0.463
	$\text{Ge}(\text{CH}_3)_3^8)$	0.213	0.372	0.154	0.004	– a) 0.388
	$\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$	0.212	0.370 <sup>b)</sup>	0.160	– a)	$\left\{ \begin{array}{l} 3.858^c) \\ 4.035^d) \end{array} \right.$ 0.394
	$\text{H}^{32)}$	0.183	0.495	0.183	–	0.495

a) Nicht beobachtet. – b) Bei 270 K; bei 210 K 0.378 mT. – c) Kopplung des Isotops  $^{117}\text{Sn}$  bei 270 K; bei 210 K 3.948 mT. – d) Kopplung des Isotops  $^{119}\text{Sn}$  bei 270 K; bei 210 K 4.128 mT. –

e) Berechnet nach der McConnell-Gleichung  $\rho = a_{\text{H}}/Q$  mit  $Q = 2.712 \text{ mT} = \sum \rho_{\text{Naphthalin}}^{\text{CH}}$ .

Die Temperaturabhängigkeit der beiden Kopplungsparameter  $a_{\text{Sn}}$  und  $a_{\text{H}_{5,8}}$  hat ihre Ursache vermutlich in der sterischen Wechselwirkung zwischen dem Trimethylstannyl-Substituenten und dem *peri*-Wasserstoffatom. In analoger Betrachtungsweise wird die „Deformation“ von Trimethylsilylgruppen infolge räumlicher Bedrängnis zur Erklärung der ungewöhnlichen geringen Silylmethylprotonen-Kopplungskonstante im Radikalanion  $2\text{b}^{\ominus}$  herangezogen<sup>7</sup>).

Abschließend sei noch auf den Vergleich der Spindichten  $\sum \rho_{\mu}$  für die Zentren  $\mu = 5, 6, 7, 8$  im unsubstituierten Naphthalin-Ring (Tab. 5) hingewiesen: Relativ zu Naphthalin selbst, für das gleichmäßige Verteilung ausgewiesen wird, erhöhen Alkylgruppen die Spindichte, während die anderen  $\text{Me}_3\text{X}$ -Substituenten aus der IVb-Gruppe in der Reihenfolge  $\text{Me}_3\text{Sn} < \text{Me}_3\text{Ge} < \text{Me}_3\text{Si}$  absenken. Trimethylsilyl-Gruppen wirken damit in den hier verglichenen Derivaten als die stärksten  $\pi$ -Akzeptoren.

## D. Zusammenfassung der Substituenteneffekte

Die untersuchten 1,4-disubstituierten Benzole **1a–e** und Naphthalinderivate **2a–e** zeigen charakteristische Sequenzen von Substituenteneffekten<sup>36</sup>) bei der Abgabe und bei der Aufnahme eines Elektrons:

### Ionisierung oder Einelektronen-Oxidation

1.  $\text{Me}_3\text{C}$ -Substituenten erniedrigen als (hyperkonjugative) Donatoren die erste Ionisierungsenergie beträchtlich.

2.  $\text{Me}_3\text{Si}$ -,  $\text{Me}_3\text{Ge}$ - und  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Substituenten unterscheiden sich in ihrem Einfluß auf die  $\pi$ -Ionisierungen nur wenig; die Absenkung ist geringer als bei entsprechenden Kohlenstoff-Derivaten. Auffallend sind jedoch die in der Reihe  $\text{Me}_3\text{Si} < \text{Me}_3\text{Ge} < \text{Me}_3\text{Sn}$  zunehmend leichteren  $\sigma_{\text{CX}}$ -Ionisierungen.

3.  $\text{Me}_3\text{Pb}$ -Substitution führt zur stärksten Erniedrigung der ersten Ionisierungsenergie. Die elektronenreichen  $\sigma_{\text{CX}}$ -Bindungen bewirken eine Bandenhäufung im niederenergetischen Bereich des PE-Spektrums.

### Einelektronen-Reduktion

1. Alkylgruppen und insbesondere *tert*-Butyl-Substituenten erschweren die Einelektronen-Reduktion, das ungepaarte Elektron verteilt sich überwiegend auf den unsubstituierten Teil des  $\pi$ -Systems.

2. Trimethylsilylgruppen erleichtern die Elektroneneinlagerung beträchtlich, die Spinpopulation konzentriert sich auf den  $\text{Me}_3\text{Si}$ -substituierten aromatischen Kern des Naphthalinsystems.

3.  $\text{Me}_3\text{Ge}$ - und  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Substituenten sind zwar ebenfalls noch  $\pi$ -Elektron-Akzeptoren, jedoch schwächer als die  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppe: Die Reduktionspotentiale liegen höher, und die Spinpopulation im substituierten aromatischen Kern ist kleiner als bei der Si-Verbindung (vgl. jedoch die identische Phenylprotonen-Kopplung in  $\mathbf{1b}^\ominus$  und  $\mathbf{1c}^\ominus$ ).

Die Substituenten-Reihenfolge  $\text{Me}_3\text{Si} > \text{Me}_3\text{Ge} \approx \text{Me}_3\text{Sn}$  kann auf die unterschiedlichen Bindungslängen zurückgeführt werden; längere Bindungen  $d_{\text{CX}}$  sollten die  $\pi$ -Akzeptorwirkung vermindern:

X	Si	Ge	Sn	Pb
$d_{\text{CX}}$ (pm) <sup>37)</sup>	193	198	218	229

(4)

Überraschenderweise sind (Trimethylplumbyl)benzole und -naphthaline leichter reduzierbar als die entsprechenden Silylverbindungen; infolge der irreversiblen Einelektronen-Aufnahme – vermutlich bedingt durch eine Spaltung von C–Pb-Bindungen – konnte jedoch kein  $\text{Me}_3\text{Pb}$ -substituiertes Radikalanion erzeugt werden.

Die Untersuchungen wurden durch den *Freistaat Bayern* und das *Land Hessen* gefördert. Dank gilt auch dem *Fonds der Chemischen Industrie* für ein Liebig-Stipendium (W.K.).

## Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H-NMR: Varian T 60,  $\text{CCl}_4$ -Lösungen mit Cyclohexan ( $\delta = 1.43$ ) als internem Standard. – Photoelektronen-(PE)-Spektren: Perkin Elmer PS 16 mit heizbarem Einlaß, Eichung mit Xenon (<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>: 12.13 eV) und Argon (<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>: 15.76 eV).

Charge-Transfer(CT)-Anregungsenergien: Die Komplexe wurden durch Eintragen von sublimiertem Tetracyanäthylen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösungen des jeweiligen Aromaten erhalten. Absorptionsspektren wurden durch ein Gerät Cary N 14 gemessen, die Bandenanalyse erfolgte nach bekannten Verfahren (vgl. Lit.<sup>1, 26)</sup>).

**Polarographische Reduktionspotentiale:** Metrohm Polarocord E 261 R mit mechanischer Regulation der Hg-Tropffrequenz (3.57 Hz), Messungen bei 25 °C gegen Quecksilber in 0.1M Lösung von n-Tetrabutylammoniumiodid in Dimethylformamid (Uvasol). Die Wechselstrom-(AC)-Polarogramme wurden bei einer Spannungsamplitude von 30 mV mit der Frequenz 60 Hz aufgenommen, die Eichung erfolgte mittels Naphthalin ( $E_{\text{Red}} = -2.00$  V) als Referenzsubstanz.

**Elektronenspinresonanzen-(ESR)-Spektren:** Varian E 9 mit Tieftemperaturzubehör E 257, Meßfrequenz 9.5 GHz, 330 mT Magnetfeldstärke und 100 kHz Feldmodulation. Eichung mit Perylen-Radikalanion<sup>38</sup>). Die Erzeugung der Radikalanionen erfolgte durch Alkalimetallreduktion in Hochvakuum-Glasapparaturen: Hierzu wird in einem Seitenarm zunächst durch Destillation ein frischer Kaliumspiegel erzeugt. Auf ca. 1 mg Substrat und etwa 5 mg Dicyclohexyl-18-krone-6 (Aldrich) werden dann 1 ml trockenes 1,2-Dimethoxyethan (DME) kondensiert.

Nach Abschmelzen der Apparatur unter Hochvakuum bringt man die Lösung im Kältebad kurz mit dem K-Spiegel in Kontakt; ein Ausbleiben der tiefblauen Farbe solvatisierter Elektronen zeigt im allgemeinen Reduktion an. Die Lösung wird schließlich in die angebrachte ESR-Küvette (DURAN-Glasröhrchen,  $d_1 = 2$  mm) transferiert und zunächst bei tiefer Temperatur ESR-spektroskopisch untersucht.

**Darstellung der Verbindungen:** Die metallorganischen Umsetzungen wurden unter N<sub>2</sub>-Schutzgasatmosphäre in Schlenk-Geräten durchgeführt. Für die besonders vorteilhafte „in situ Grignard“-Reaktion<sup>39</sup>) wird eine *allgemeine Arbeitsvorschrift* angegeben: Zu einem 50prozentigen Überschuß an pulverisiertem Magnesium und der Trimethylchlorverbindung (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>XCl in absol. THF wird die aromatische Halogen-Verbindung getropft. Nach Abklingen der Reaktion erhitzt man einige Tage unter Rückfluß, hydrolysiert vorsichtig mit verd. Salzsäure, ethert aus und isoliert nach Trocknen mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Abziehen der Lösungsmittel das Produkt durch Umkristallisieren aus Methanol und/oder durch Sublimation im Vakuum.

*1,4-Di-tert-butylbenzol (1a)* ist im Handel erhältlich (Aldrich).

*1,4-Bis(trimethylsilyl)benzol (1b)* wurde durch „in situ Grignard“-Reaktion aus 1,4-Dibrombenzol hergestellt<sup>26</sup>): Ausb. 80%, Schmp. 96 °C. – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 0.26$  (s, 18H), 7.41 (s, 4H).

C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>Si<sub>2</sub> (222.5) Ber. C 64.78 H 9.97 Gef. C 64.74 H 9.94

*1,4-Bis(trimethylgermyl)benzol (1c)* läßt sich nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (s. o.) synthetisieren: Ausb. 42%, Schmp. 102 °C. – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 0.36$  (s, 18H), 7.32 (s, 4H).

C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>Ge<sub>2</sub> (311.5) Ber. C 46.27 H 7.12 Gef. C 46.34 H 7.17

*1,4-Bis(trimethylstannyl)benzol (1d)* wurde ebenfalls durch „in situ Grignard“-Synthese dargestellt: Ausb. 40%, Schmp. 124 °C. – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 0.27$  (s, 18H), 7.30 (s, 4H).

C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>Sn<sub>2</sub> (403.7) Ber. C 35.70 H 5.49 Gef. C 35.89 H 5.49

*1-Brom-4-(trimethylplumbyl)benzol:* Aus 12.5 g (0.50 mmol) Magnesium in 200 ml absol. THF wird bei etwa 30 °C Innentemperatur durch langsame Zugabe von 120 g (0.50 mol) 1,4-Dibrombenzol in 250 ml absol. THF die Mono-Grignard-Verbindung hergestellt. Nach 5 h Rühren tropft man 57 g (0.20 mol) Trimethylbleichlorid<sup>40</sup>) so langsam ein, daß die schwach exotherme Reaktion bei 30–40 °C verläuft. Man läßt über Nacht bei Raumtemp. rühren und arbeitet hydrolytisch auf. Fraktionierte Destillation ergibt 52.2 g (65%) farblose Flüssigkeit mit Sdp. 86–88 °C/2 · 10<sup>-2</sup> Torr.

C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>BrPb (408.3) Ber. C 26.48 H 3.21 Gef. C 26.37 H 3.22

*1,4-Bis(trimethylplumbyl)benzol (1e):* Die Lösung von 17.7 g (43.5 mmol) 1-Brom-4-(trimethylplumbyl)benzol in 70 ml absol. THF wird durch eine CO<sub>2</sub>/Aceton-Mischung auf –70 °C gekühlt. Man läßt innerhalb 15 min unter Rühren 80 ml (45 mmol) einer 0.56M Lösung von n-Butyllithium in Petrolether eintropfen, wobei sich das metallierte Produkt als weißer Nieder-

schlag ausscheidet. Die  $-70^\circ\text{C}$  kalte Lösung läßt man unter starkem Rühren bei Raumtemp. rasch in eine Lösung von 8.5 g (30 mmol) Trimethylbleichlorid in 60 ml absol. THF einlaufen und 10 min im Warmwasserbad reagieren. Das Rohprodukt wird nach hydrolytischer Aufarbeitung aus Petrolether umkristallisiert. Reinigung durch wiederholte Sublimation bei  $120^\circ\text{C}/0.5$  Torr liefert 13 g (77%) farblose Kristalle mit Schmp.  $143^\circ\text{C}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.90$  (s, 18H), 7.32 (s, 4H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{Pb}_2$  (580.7) Ber. C 24.82 H 3.82 Gef. C 24.98 H 3.61

*1,4-Bis(trimethylsilyl)naphthalin (2b)* ließ sich wiederum über die „in situ Grignard“-Synthese darstellen: Ausb. 81%, Schmp.  $92^\circ\text{C}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.46$  (s, 18H), 7.57 (s, 2H), 7.73 (m, 4H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{Si}_2$  (272.5) Ber. C 70.52 H 8.87 Gef. C 70.54 H 9.05

*1,4-Bis(trimethylstannyl)naphthalin (2d)* wird unter Anwendung der allgemeinen Arbeitsvorschrift (s. o.) erhalten: Ausb. 10%, Schmp.  $91^\circ\text{C}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.42$  (s, 18H), 7.50 (s, 2H), 7.56 (m, 4H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{Sn}_2$  (453.7) Ber. C 42.35 H 5.33 Gef. C 42.11 H 5.42

## Literatur

- 1) XXXV. Mittel.: vgl. Lit.<sup>2)</sup>; zugleich 43. Mittel. über Radikationen. – 42. Mittel.: *H. Bock, U. Stein und A. Semkow*, Chem. Ber. **113**, 3208 (1980), vorstehend.
- 2) *H. Bock, W. Kaim und H. Tesmann*, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 1223 (1978).
- 3) Vgl. z. B. *H. Kwart und K. G. King*, d-Orbitals in the Chemistry of Silicon, Phosphorus, and Sulfur, Springer, Berlin/Heidelberg/New York 1977, und die umfassenden Literaturhinweise.
- 4) *J. A. Bedford, J. R. Bolton, A. Carrington und R. H. Prince*, Trans. Faraday Soc. **59**, 53 (1963).
- 5) *M. D. Curtis und A. L. Allred*, J. Am. Chem. Soc. **87**, 2554 (1965).
- 6) *H. Alt, H. Bock, F. Gerson und J. Heinzer*, Angew. Chem. **79**, 933 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 941 (1967).
- 7) *F. Gerson, J. Heinzer, H. Bock, H. Alt und H. Seidl*, Helv. Chim. Acta **51**, 707 (1968).
- 8) *A. L. Allred und L. W. Bush*, J. Am. Chem. Soc. **90**, 3352 (1968).
- 9) *A. G. Evans, B. Jerome und N. H. Rees*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1973**, 2091.
- 10) *H. J. Sipe jr. und R. West*, J. Organomet. Chem. **70**, 353 und 367 (1974).
- 11) *H. Bock, G. Brähler, G. Fritz und E. Matern*, Angew. Chem. **88**, 765 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 669 (1976); vgl. Z. Anorg. Allg. Chem. **439**, 173 (1978).
- 12) *W. Kaim und H. Bock*, J. Organomet. Chem. **164**, 281 (1979).
- 13) *H. Bock und W. Kaim*, Tetrahedron Lett. **1977**, 2343.
- 14) *H. Bock, W. Kaim und H. E. Rohwer*, J. Organomet. Chem. **135**, C14 (1977).
- 15) *H. Bock und W. Kaim*, Chem. Ber. **111**, 3552 (1978).
- 16) *H. Bock, W. Kaim und H. E. Rohwer*, Chem. Ber. **111**, 3573 (1978).
- 17) *W. Kaim und H. Bock*, Chem. Ber. **111**, 3585 (1978).
- 18) Vgl. *W. Kaim und H. Bock*, J. Am. Chem. Soc. **100**, 6504 (1978), oder Chem. Ber. **111**, 3843 (1978).
- 19) *Y. Vignollet, J. C. Maire, A. D. Baker und O. W. Turner*, J. Organomet. Chem. **18**, 349 (1969).
- 20) *P. K. Bischof, M. J. S. Dewar, D. W. Goodman und T. B. Jones*, J. Organomet. Chem. **82**, 89 (1974).
- 21) *M. Klessinger*, Angew. Chem. **84**, 545 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 525 (1972).
- 22) Vgl. z. B. *T. Koenig, T. Balle und W. Snell*, J. Am. Chem. Soc. **97**, 662 (1975), oder *J. Dyke, N. Jonathan, E. Lee und A. Morris*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 **72**, 1385 (1976).
- 23) Vgl. z. B. *S. Evans, J. C. Green, P. J. Joachim, A. F. Orchard, D. W. Turner und J. P. Mair*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 **68**, 1161 (1972), oder *A. E. Jonas, G. Schweitzer, F. A. Grimm und T. A. Carlson*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **1**, 29 (1972/73).
- 24) *P. A. Clark, F. Brogli und E. Heilbronner*, Helv. Chim. Acta **55**, 1415 (1972); vgl. auch *H. Bock und G. Brähler*, Chem. Ber. **112**, 3081 (1979).
- 25) Vgl. *C. Eaborn und W. Bott* in Organometallic Compounds of the Group IV Elements, Vol. 1 (Ed. *A. G. MacDiarmid*), Marcel Dekker Inc., New York 1968.

- 26) Vgl. z. B. *H. Bock* und *H. Alt*, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1569 (1970), sowie dort zitierte Literatur.
- 27) *R. M. Dessau*, *S. Shih* und *E. I. Heiba*, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 412 (1970).
- 28) Vgl. z. B. *G. V. Nelson* und *A. v. Zelewsky*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 6279 (1975).
- 29) Vgl. z. B. *F. Gerson*, *U. Krynitz* und *H. Bock*, *Angew. Chem.* **81**, 786 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 767 (1969).
- 30) Vgl. *J. R. Bolton* und *A. Carrington*, *Mol. Phys.* **4**, 497 (1961).
- 31) Vgl. hierzu *S. F. Nelson* und *C. R. Kessel*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2392 (1977).
- 32) *D. Lipkin*, *D. E. Paul*, *J. Townsend* und *S. I. Weissman*, *Science* **117**, 534 (1953), oder *F. Gerson*, *B. Weidmann* und *E. Heilbronner*, *Helv. Chim. Acta* **47**, 1951 (1964).
- 33) *B. K. Scheffler* und *H. B. Stegmann*, *Elektronenspinresonanz*, Springer-Verlag, Heidelberg 1970. — <sup>33a)</sup> S. 32 f. 33. — <sup>33b)</sup> S. 86 ff.
- 34) *F. Gerson*, *J. Heinzer* und *H. Bock*, *Mol. Phys.* **18**, 461 (1970).
- 35) *M. Karplus* und *G. K. Fraenkel*, *J. Chem. Phys.* **35**, 1312 (1961).
- 36) Vgl. z. B. *H. Bock*, *Angew. Chem.* **89**, 631 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 613 (1977).
- 37) *L. O. Brockway* und *H. O. Jenkins*, *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 2036 (1936).
- 38) *J. R. Bolton*, *J. Phys. Chem.* **71**, 3702 (1967).
- 39) *R. L. Merker* und *M. J. Scott*, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2243 (1963).
- 40) *G. Brauer*, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, Enke Verlag, Stuttgart 1954.