

## Notizen

Radikationen, 47<sup>1)</sup>

### Notiz: Die Strukturänderung während der Einelektronen-Oxidation von Bis(dimethylamino)disulfid

Hans Bock\*, Wolfgang Schulz<sup>2)</sup> und Udo Stein<sup>2)</sup>

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt,  
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt (M) 50

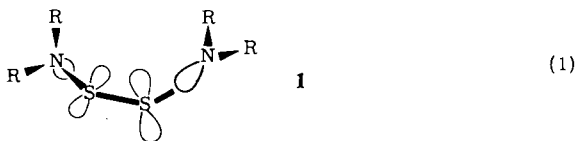
Eingegangen am 23. Dezember 1980

Radical Ions, 47<sup>1)</sup>

#### Note on the Structural Change during the One-Electron Oxidation of Bis(dimethylamino) Disulfide

On one-electron oxidation,  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}-\text{S}-\text{S}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  considerably changes its structure: whereas the neutral molecule according to the ionization band pattern of the PE spectrum displays N and S lone pairs perpendicular to each other, an ESR spectroscopic comparison suggests a planarized  $\text{N}-\text{S}^{\oplus}\text{S}-\text{N}$  skeleton for the radical cation. INDO closed and open shell total energy hypersurfaces for the model compounds  $\text{H}_2\text{N}-\text{S}-\text{S}-\text{NH}_2$  and  $\text{H}_2\text{N}-\text{S}^{\oplus}\text{S}-\text{NH}_2$  support the discussion of the spectra.

Die Wechselwirkung zwischen Elektronenpaaren, d. h. hohe Elektronendichte an benachbarten Zentren, prägt zahlreiche Moleküleigenschaften. So nehmen bei Dialkyldisulfiden mit sinkendem Torsionswinkel  $\omega(\text{C}-\text{S}-\text{S}-\text{C})$  die S-S-Bindungslänge sowie die Aufspaltung der beiden ersten Ionisierungsenergien  $\Delta IE_{1,2}(n_S)$  zu<sup>3,4)</sup>. Auch die PE-Spektren von  $\Delta^2$ -Tetrazenen lassen sich nur unter der Annahme eines verdrehten Molekülgerüsts zuordnen<sup>5,6)</sup>. Ersetzt man in  $\Delta^2$ -Tetrazenen die beiden zentralen Stickstoffatome durch Schwefel, so resultieren Bis(alkylamino)disulfide **1** mit je 2 senkrecht aufeinanderstehenden N- und S-Elektronenpaaren.



Über die Eigenschaften dieses 4-Zentren/4-Elektronenpaar-Systems liegen bislang nur spärliche Informationen vor, obwohl die Darstellung des Methylderivates bereits 1895<sup>7)</sup> beschrieben wurde: So konnte der Grundkörper der Verbindungsreihe mit  $\text{R} = \text{H}$  noch nicht isoliert<sup>8,9)</sup> werden und die Struktur des NSSL-Gerüsts ist unbekannt<sup>10)</sup>. Im folgenden wird am Beispiel des Tetramethyl-Derivates über die vertikale Ionisation in der Gasphase (PES) sowie über die adiabatische Einelektronen-Oxidation mit  $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$  zum Radikalkation (ESR) berichtet. Ihre Gegenüberstellung läßt die Strukturänderung zwischen Neutramolekül **M** und dem auf verschiedenen We-

gen erzeugten Radikalkation  $M'^{\oplus}$  sichtbar werden: Dem innerhalb von etwa  $10^{-16}$  s ablaufenden vertikalen Elektronenausstoß vermögen nicht einmal die Molekülschwingungen von etwa  $10^{-14}$  s zu folgen, während die adiabatische Relaxation in Lösung eine optimale Ladungsverteilung ermöglicht. Die Strukturunterschiede zwischen  $M$  und  $M'^{\oplus}$  werden durch INDO-Gesamtenergie-Hyperflächen für die Modellverbindungen  $H_2N-S-S-NH_2$  und  $H_2N-S^{\oplus}S-NH_2$  verdeutlicht.

## PE- und ESR-Spektren

Das PE-Spektrum des 50-Valenzelektronen-Moleküls Bis(dimethylamino)disulfid zeigt nur im Bereich zwischen 7 und 12 eV aufgelöste Banden (Abb. 1).

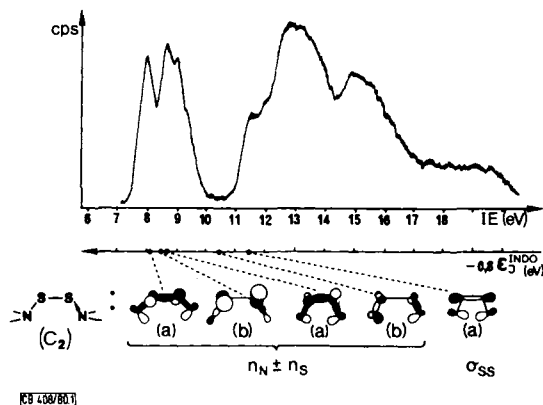


Abb. 1. PE-Spektrum von  $(H_3C)_2N-S-S-N(CH_3)_2$  mit Zuordnung der Banden bei 8.02, 8.66, 8.76, 9.10 und 11.60 eV anhand von INDO-Berechnungen

Das PES-Bandenmuster im Bereich zwischen 7 und 10 eV ist nach *Koopmans'* Korrelation  $IE_n - \epsilon_j^{INDO}$  den insgesamt 4 Radikalkation-Zuständen mit überwiegenden N- und S-Elektronenpaar-Anteilen zuzuordnen (Abb. 1). Die relativ geringe Aufspaltung  $\Delta IE_{1,4}$  von nur  $\approx 1$  eV – für das planare  $8\pi$ -Elektronensystem Octatetraer erwartet man demgegenüber  $\Delta IE_{1,4}^{\pi} \approx 4$  eV<sup>11)</sup> – spricht für einen Torsionswinkel  $\omega(N-S-S-N) \approx 90^\circ$  in Bis(dimethylamino)disulfid, d. h. in etwa senkrecht aufeinander stehende Elektronenpaare  $n_S$  sowie auch für geringe  $n_N/n_S$ -Wechselwirkungen. Bei 11.60 eV folgt der Radikalkation-Zustand  $\tilde{D}(\text{}^2A)$  – zugeordnet unter der Annahme von  $C_2$ -Gerüstsymmetrie –, der daher außer dem SS-Bindungs-Hauptanteil noch Elektronenpaar-Anteile gleicher Rasse  $n_N + n_S$  (A) enthält<sup>12)</sup>. Unter dem sich anschließenden und kaum strukturierten Vielbandenhügel überlappen die zahlreichen Ionisierungen vom Typ  $\sigma_{NS}$ ,  $\sigma_{CH}$  oder  $\sigma_{NC}$ . Die vertikale erste Ionisierungsenergie von nur 8.02 eV entspricht derjenigen anderer elektronenreicher Verbindungen, wie  $(H_3C)_2N-N=N-N(CH_3)_2$  mit  $IE_1 = 7.70$  eV<sup>6)</sup>,  $(H_2C)_3S_2$  mit  $IE_1 = 8.25$  eV<sup>3)</sup> oder  $(H_3C)_2N-N(CH_3)_2$  mit  $IE_1 = 8.27$  eV<sup>13)</sup>, und läßt daher erwarten, daß Bis(dimethylamino)disulfid wie diese<sup>3, 14, 15)</sup> adiabatisch in Lösung zu einem vermutlich persistenten<sup>16)</sup> Radikalkation oxidiert werden kann. Als selektives und sauerstoff-freies Redoxsystem hat sich  $AlCl_3/H_2CCl_2$  bewährt<sup>16)</sup>, für dessen Anwendbarkeit die zu oxidierende Verbindung eine vertikale erste Ionisierungsenergie von etwa 8 eV unterschreiten sollte<sup>3, 17)</sup>. Das bei 210 K aufgenommene ESR-Spektrum (Abb. 2: A) kann unter der Annahme entarteter Kopplungskonstanten  $a_{14N} \approx a_{H^3}^{CH_3} = 0.75$  mT zufriedenstellend simuliert werden (Abb. 2: B).

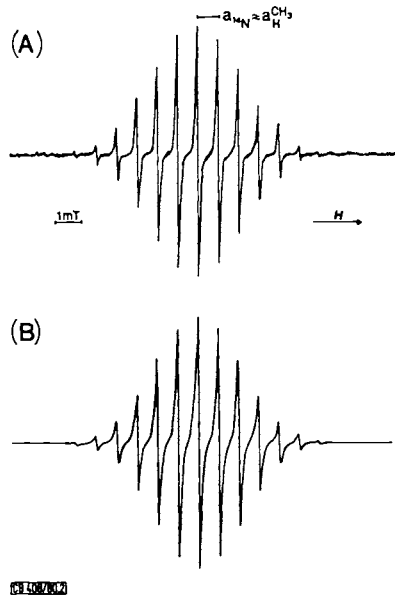


Abb. 2. ESR-Spektrum des  $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Oxidationsproduktes von Bis(dimethylamino)disulfid (A) sowie seine Simulation (B) unter Annahme eines  $^{14}\text{N}$ -Quintetts und eines  $^1\text{H}$ -Tridezetts entsprechend dem Radikalkation  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N} - \text{S}^{\oplus} - \text{S} - \text{N}(\text{CH}_3)_2$

Tab. 1. Vergleich ESR-spektroskopischer  $\pi$ -Spinpopulationen für die inneren ( $\rho_{2,3}$ ) und äußeren ( $\rho_{1,z}$ ) Positionen von Radikalionen mit 4-Zentren/5-Elektronen- $\pi$ -Systemen<sup>14)</sup> mit den nach *McLachlan* berechneten Werten für das Radikalkation- $\pi$ -System  $\text{R}_2\text{N} - \text{S}^{\oplus} - \text{S} - \text{NR}_2$

Radikalion (R = CH <sub>3</sub> )	Lit. zit.	$\rho_{2,3}^{\pi}$	$\rho_{1,4}^{\pi}$
	23)	0.13	0.37
	24)	0.15	0.32
	25)	0.16	0.34
	26)	0.08	0.42
	14)	0.11	0.39 <sup>a)</sup>
	(ber.)	0.10	0.40 <sup>a)</sup>

a) Spinpopulation für die gesamte  $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{N}$ - oder  $\text{R}_2\text{N}$ -Gruppe.

Für die Oxidation von  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}-\text{S}-\text{S}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  mit  $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ <sup>18)</sup> zu seinem Radikalkation, in dessen ESR-Spektrum (Abb. 2) <sup>33</sup>S-Satelliten ( $I = 3/2$ , nat. Häufigkeit 0.74%) leider nicht zu beobachten sind, lassen sich folgende weitere Argumente anführen: Gesättigte Fünfring-Dialkyldisulfide mit höheren vertikalen ersten Ionisierungsenergien können bereits adiabatisch zu persistenten Radikalkationen oxidiert werden<sup>3)</sup>. Der ermittelte  $g$ -Faktor von 2.0047 liegt wie bei anderen Schwefel-Radikationen infolge der höheren S-Spin/Bahn-Kopplung über dem Wert  $g = 2.0023$  des freien Elektrons<sup>19,20)</sup>. Des weiteren sind die nach *McLachlan*<sup>21,22)</sup> berechneten Spindichten  $\rho_\mu$  (vgl. Exp. Teil) für das 4-Zentren/7-Elektronen- $\pi$ -System  $\text{R}_2\text{N}-\text{S}^{\cdot\oplus}\text{S}-\text{NR}_2$  denen anderer (und planarer) 4-Zentren- $\pi$ -Systeme mit einem ungepaarten Elektron vergleichbar (Tab. 1).

In  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}-\text{S}^{\cdot\oplus}\text{S}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  sollten sich demnach sowohl Spin wie Ladung ebenfalls bevorzugt an den Außenzentren 1 und 4 befinden (Tab. 1): Die  $\text{NR}_2$ -Gruppen wirken als Donator-Substituenten, die wie bei Tetrazen-Radikalkationen den größeren Anteil der positiven Ladung übernehmen. Die Übereinstimmung in den  $\pi$ -Spinpopulationen mit denen planarer 4-Zentren/5 $\pi$ -Elektronen-Radikationen (Tab. 1) legt zugleich die zur Delokalisierung erforderliche Einebnung des  $\text{N}-\text{S}^{\cdot\oplus}\text{S}-\text{N}$ -Gerüsts (Symmetrie  $\text{C}_2 \rightarrow \text{C}_{2h}$ ) im Bis(dimethylamino)disulfid-Radikalkation nahe.

### Die Strukturänderung während der Oxidation

Die unbekanntenen Strukturen von Bis(dimethylamino)disulfid und seines Radikalkations wurden durch INDO-closed- und -open shell-Gesamtenergie-Hyperflächen<sup>15)</sup> für die unsubstituierten Modellverbindungen  $\text{H}_2\text{N}-\text{S}-\text{S}-\text{NH}_2$  und  $\text{H}_2\text{N}-\text{S}^{\cdot\oplus}\text{S}-\text{NH}_2$  angenähert (Abb. 3). Wie ersichtlich werden bei Oxidation die beiden Stickstoff-Zentren aus der  $\text{C}_2$ -Struktur in die  $\text{C}_{2h}$ -Molekülebene angehoben.

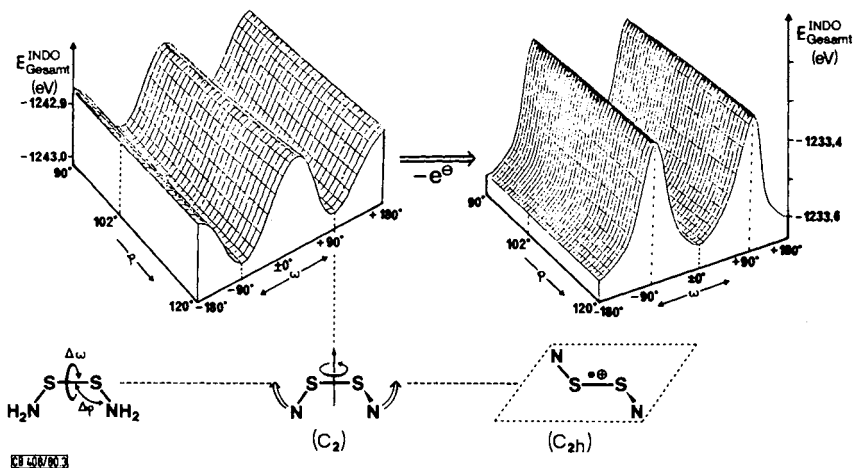
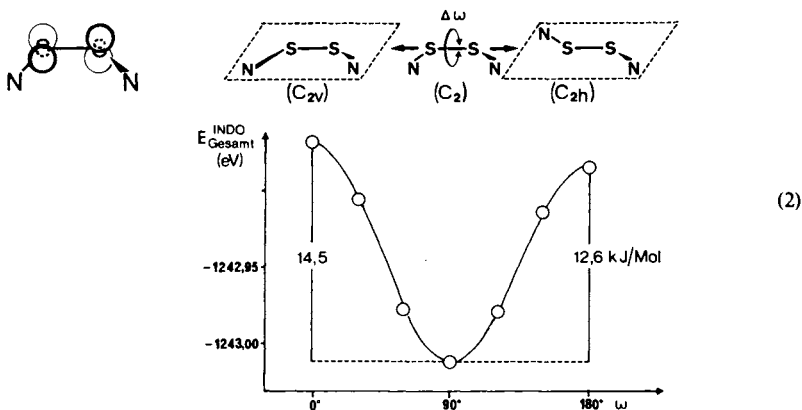


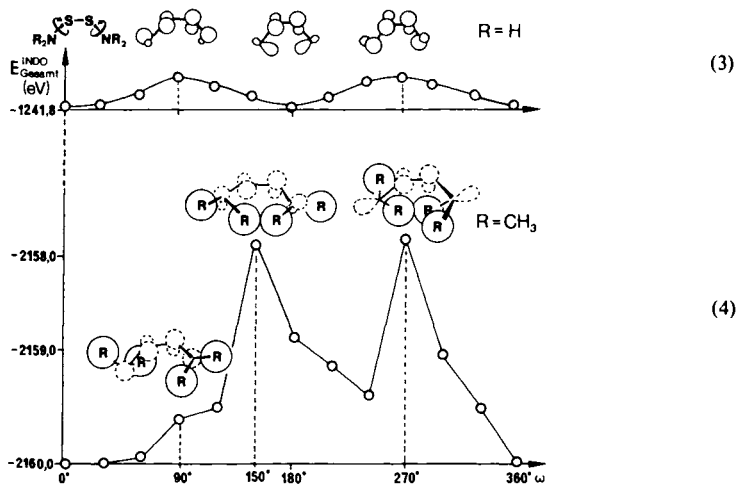
Abb. 3. INDO-closed- und -open shell-Gesamtenergie-Hyperflächen für die Modellverbindungen  $\text{H}_2\text{N}-\text{S}-\text{S}-\text{NH}_2$  und  $\text{H}_2\text{N}-\text{S}^{\cdot\oplus}\text{S}-\text{NH}_2$  in Funktion des Torsionswinkels  $\omega(\text{N}-\text{S}-\text{S}-\text{N})$  und des Bindungswinkels  $\varphi(\text{NSS})$  am Schwefel

Im einzelnen ist anzumerken: Das Neutramolekül hat sein Energieminimum bei  $\omega = \pm 90^\circ$  und  $\varphi = 102^\circ$ , d. h. in der  $\text{C}_2$ -Konformation mit geringster abstoßender Wechselwirkung zwischen den beiden benachbarten Schwefel-Elektronenpaaren. Die Barrieren sind allerdings nur ge-

ring: Durchdrehen durch die *syn*-planare Konformation ( $C_{2v}$ ) erfordert erwartungsgemäß etwas höhere Energie als durch die *anti*-planare ( $C_{2h}$ ) (2).



Im Bereich des Energieminimums bei  $\omega = 90^\circ$  und  $\varphi = 102^\circ$  wurden zusätzlich die  $\text{NH}_2$ -Gruppen gleichsinnig und simultan um die S-N-Achse rotiert. Das resultierende Energieprofil (3) zeigt, daß Konformationen mit senkrecht aufeinander stehenden Elektronenpaaren Minima der Gesamtenergie aufweisen. Die Rotation um die kürzere S-N-Bindung führt wie erwartet zu größeren Barrieren als diejenige um die S-S-Bindung.

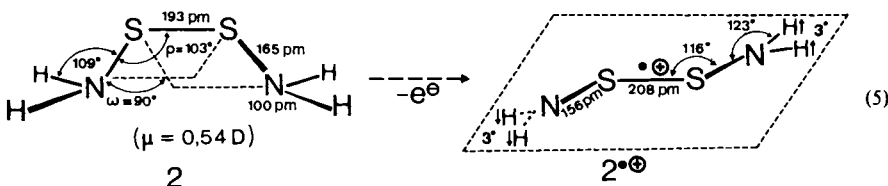


Die Gegenüberstellung der gleichen Molekülbewegung beim Tetramethyl-Derivat (4) belegt eine beträchtliche gegenseitige Behinderung der Methylgruppen, Energiemaxima werden bei  $\omega = 150^\circ$  und  $\omega = 270^\circ$  erreicht, d. h. für Konformationen, in denen die Wirkungsradien von je zwei Methylgruppen besonders stark überlappen. Wenn auch eine zusätzliche Rotation der Methylgruppen mit dem Ziel verringerter Überlappung im Rahmen der insgesamt groben Näherung nicht durchgeführt wurde, so erweist sich der sterische Substituenteneffekt relativ zur Elektronenpaar-Wechselwirkung doch als unerwartet groß. Zusammenfassend ist daher festzustellen, daß die Ver-

drilling des NSSN-Gerüsts von Bis(dialkylamino)disulfiden nur dann zu Energieminima für senkrecht aufeinanderstehende N- und S-Elektronenpaare führt, wenn die sterische Behinderung der Alkylsubstituenten gering gehalten werden kann.

Für den Grundkörper  $\text{H}_2\text{N}-\text{S}-\text{S}-\text{NH}_2$  wurde zusätzlich eine MNDO-Rechnung mit Optimierung des NSSN-Gerüsts durchgeführt. Diese ergibt eine Bildungsenthalpie  $\Delta H = +37.7 \text{ kJ/mol}$  – in Übereinstimmung mit der bislang nicht gelungenen Darstellung. Als Struktur wird **2** erhalten.

Relativ zu Dialkyldisulfiden mit  $\overline{d_{\text{SS}}} = 204 \text{ pm}$  resultiert eine kurze SS-Bindung, die der von  $\text{ClSSCl}^{12)}$  mit  $193 \text{ pm}^{27)}$  vergleichbar ist. Die Gegenüberstellung mit dem  $\text{C}_2$ -Isomeren von  $\text{FSSF}^{11)}$  mit  $d_{\text{SS}} = 189 \text{ pm}^{28)}$  zeigt, daß auch benachbarte N-Zentren als Elektronenakzeptoren aus der elektronenreichen SS-Bindung wirken können<sup>3)</sup>.



Das Radikalkation  $\text{H}_2\text{N}-\text{S}^{\oplus}\text{S}-\text{NH}_2$  ist nach der INDO-open shell-Gesamtenergie-Hyperfläche (Abb. 3) planar zu erwarten<sup>15)</sup>. Die Energieminima finden sich bei  $\Delta\omega = \pm 180^\circ$  und  $\varphi = 102^\circ$ . Zusätzliche MNDO-Rechnungen unter vollständiger Geometrieoptimierung des NSSN-Gerüsts sowie der Winkel SNH (vgl. Exp. Teil) ergeben für das *trans*-konfigurierte Radikalkation  $2^{\oplus}$  eine nahezu ebene Struktur; die Wasserstoffe liegen lediglich  $3^\circ$  ober- und unterhalb der NSSN-Ebene (5).

Für die Konformation, in der die  $\text{NH}_2$ -Gruppen gleichsinnig um  $91^\circ$  um die NS-Bindungen verdreht vorliegen, d.h. mit senkrecht auf dem  $\text{S}^{\oplus}\text{S}$ -System stehenden Stickstoff-Elektronenpaaren, wird eine vergleichbar große MNDO-Gesamtenergie berechnet und hieraus auf eine geringe Barriere für die Rotation um die NS-Bindungen geschlossen.

Durch die INDO-Gesamtenergie-Hyperflächen (Abb. 3) wird in Übereinstimmung mit den spektroskopischen Daten (Abb. 1 und 2) einmal mehr<sup>3,15,17)</sup> der Unterschied zwischen vertikaler Ionisation unter Erhaltung der Molekülgeometrie und adiabatischer Einelektronen-Oxidation aufgezeigt. Mit den durch optimale Ladungsverteilung bedingten Strukturen in den Gesamtenergieminima – im Neutralmolekül mit senkrecht zueinander angeordneten Elektronenpaaren und im Radikalkation mit  $\pi$ -Delokalisierung nach Einebnung – sind zahlreiche Literaturbefunde an vergleichbaren Verbindungen in Einklang: Von den *Gillespie/Nyholm*-Regeln für die Strukturen elektronenreicher Nichtmetall-Derivate<sup>29)</sup> bis zu der Vielzahl planarer Molekülonen<sup>17)</sup> wie  $\text{>N}^{\oplus}\text{N}^{\ominus}<$ <sup>15)</sup>,  $-\text{S}^{\oplus}\text{S}-$ <sup>3)</sup> oder  $\text{S}_4\text{N}_4^{\oplus}$ <sup>30)</sup>.

Die Untersuchungen wurden von Dr. *Liebig* (Bayer AG) angeregt und vom *Land Hessen*, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert.

## Experimenteller Teil

*Bis(dimethylamino)disulfid* wurde freundlicherweise von der Bayer AG zur Verfügung gestellt und seine Reinheit NMR-spektroskopisch überprüft<sup>10)</sup>. Auch PE- und ESR-spektroskopisch waren keine Verunreinigungen zu erkennen.

Das *PE-Spektrum* wurde in einem Spektrometer Perkin-Elmer PS 16 mit einer He(I)-Lampe (21.21 eV) aufgenommen. Als Eichgase dienten Xenon ( $^2\text{P}_{3/2}$ : 12.13 eV) und Argon

( $^2P_{3/2}$ : 15.76 eV); die erzielte Auflösung beträgt  $\approx 0.03$  eV (Halbwertsbreite des Eichpeaks). Die thermisch empfindliche Verbindung wurde mit Hilfe eines beheizbaren Einlaßsystems im Spektrometer verdampft.

Das ESR-Spektrum wurde mit einem Spektrometer Varian E9 registriert; die Tieftemperatur-Ausstattung erlaubte Messungen bis  $\approx 190$  K. Die Eichung der Spektren erfolgte mit Hilfe einer Doppelcavity in Verbindung mit einem Zweikanalschreiber unter Verwendung von Fremys Salz,  $\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2$ , in gesättigter  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lösung ( $a_{\text{N}} = 13.09$  G,  $g = 2.0056^{11}$ ) und dem Perylen-Radikalanion ( $a_{\text{H}} = 0.4503$  G,  $a_{\text{H}} = 3.0473$  G,  $a_{\text{H}} = 3.4937$  G,  $g = 2.00266^{12}$ ) als Eichradikalen. Die erzielbare Meßgenauigkeit bei den Spektren beträgt  $\approx 1\%$ , bei den angegebenen Temperaturen etwa  $\pm 5$  K.

Zur ESR-Spektren-Simulation diente das Programm ESPLOT, eine erweiterte und an die Univac 1108 des Frankfurter Hochschulrechenzentrums adaptierte Version des Simulations-Programmes ESOP von Prof. A. v. Zelewski (Universität Fribourg).

HMO-Rechnungen nach McLachlan unter Einschluß der Polarisierbarkeiten erfolgten mit den Standard-Parametern<sup>31)</sup>:

$$h_{\text{S}} = 1.0, h_{\text{N}} = 1.5, h_{\text{CH}_3} = 3.0, k_{\text{NS}} = 1.0, k_{\text{CN}} = 0.9, \lambda = 1.2.$$

INDO-closed- und -open-shell-Rechnungen wurden mit einer von Dr. A. Semkow<sup>15)</sup> zusammengestellten Programmversion durchgeführt, welche eine Davidson-Fletcher-Powell-Geometrieoptimierung enthält. Als interatomare Abstände wurden die Literatur-Standardwerte  $d_{\text{SS}} = 204$  pm,  $d_{\text{NS}} = 167$  pm und  $d_{\text{NH}} = 100$  pm vorgegeben; die Aminowasserstoffatome besetzen Tetraederpositionen.

Die MNDO-Rechnungen erfolgten mit der freundlicherweise von M. J. S. Dewar (Austin/Texas) zur Verfügung gestellten Programmversion<sup>32)</sup>, welche eine Fletcher-Powell-Subroutine zur Geometrieoptimierung verwendet. Herrn B. Roth danken wir für seine Unterstützung bei zusätzlichen MNDO-Rechnungen.

- 1) 46. Mittel.: H. Bock, G. Brähler, D. Dauplaise und J. Meinwald, Chem. Ber. **114**, 2622 (1981), vorstehend.
- 2) Teil der Dissertationen W. Schulz, Univ. Frankfurt 1979, und U. Stein, Univ. Frankfurt 1980.
- 3) H. Bock und U. Stein, Chem. Ber. **113**, 3208 (1980) sowie zit. Lit. Vgl. auch H. Bock und U. Stein, Angew. Chem. **92**, 863 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 834 (1980).
- 4) Vgl. G. Tschmutowa und H. Bock, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 1616 (1976), und zit. Lit.
- 5) J. Kroner, N. Wiberg und H. Bayer, Angew. Chem. **87**, 203 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 178 (1975).
- 6) P. Bischof, R. Gleiter, R. Bach, D. Enders und D. Seebach, Tetrahedron **31**, 1415 (1975).
- 7) M. Michaelis, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**, 165, 1013 (1895).
- 8) O. Scherer und M. Schmidt (Naturwissenschaften **50**, 302 (1963)) stellten aus Natrium-bis(trimethylsilyl)amid und Schwefel das Trimethylsilyl-Derivat her.
- 9) M. Becke-Goehring und D. Schäfer, Z. Naturforsch., Teil B **21**, 492 (1966).
- 10) W. Hu, J. W. Gilje und T. T. Bopp, Inorg. Chem. **12**, 955 (1973).
- 11) Berechnet mit den empirischen PES-Parametern  $A = -10.25$  eV und  $B = 1.21$  eV (M. Beez, G. Bieri, H. Bock und E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta **56**, 1038 (1973)).
- 12) B. Solouki und H. Bock, Inorg. Chem. **16**, 665 (1977), und zit. Lit.
- 13) K. Osatune, S. Katsumata und K. Kimura, Chem. Phys. Lett. **19**, 369 (1973).
- 14) H. Bock, W. Kaim, N. Wiberg und G. Ziegler, Chem. Ber. **111**, 3150 (1978), und zit. Lit.
- 15) Vgl. z. B. H. Bock, W. Kaim, A. Semkow und H. Nöth, J. Am. Chem. Soc. **102**, 4421 (1980), sowie Angew. Chem. **90**, 308 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 286 (1978), sowie zit. Lit.
- 16) D. Griller und U. Ingold, Acc. Chem. Res. **9**, 13 (1976).
- 17) H. Bock, "Novel Radical Ions: Generation and Properties", Vortrag auf dem IBM Symposium Bad Neuenahr 1979, vgl. "Computational Methods in Chemistry" (ed. J. Bargon), S. 103 ff., Plenum Publ. Co., New York 1980.

- 18) Vgl. z. B. *H. Bock* und *W. Kaim*, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 2343, oder *J. Organomet. Chem.* **135**, C 14 (1977).
- 19) Vgl. z. B. *H. Bock* und *G. Brähler*, *Chem. Ber.* **112**, 3081 (1979).
- 20) Vgl. z. B. *H. Bock*, *G. Brähler*, *U. Henkel*, *R. Schleckner* und *D. Seebach*, *Chem. Ber.* **113**, 289 (1980), und zit. Lit.
- 21) *A. D. McLachlan*, *Mol. Phys.* **3**, 233 (1960).
- 22) Angeführt sei in diesem Zusammenhang, daß sich auch *g*-Faktoren mit *McLachlan*-Spindichten  $\rho_S = -202.98 + 10134 g$  korrelieren lassen (Dissertation *G. Brähler*, Univ. Frankfurt 1978). Aus der berechneten Spindichte  $\rho_S = 0.20$  folgt  $g^{\text{ber.}} = 2.0049$  in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von 2.0047.
- 23) *D. H. Levy* und *R. J. Myers*, *J. Chem. Phys.* **41**, 1062 (1964).
- 24) *F. Gerson*, *J. Heinzer*, *H. Bock*, *H. Alt* und *H. Seidl*, *Helv. Chim. Acta* **51**, 707 (1968).
- 25) *B. Gilbert*, *R. H. Schlossel* und *W. Gulick*, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 2974 (1970).
- 26) *W. M. Tolles*, *D. W. Moore* und *E. W. Thun*, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3476 (1966).
- 27) *B. Beagley*, *G. H. Eckersley*, *D. P. Brown* und *D. Tomlinson*, *Trans. Faraday Soc.* **65**, 2300 (1969).
- 28) *R. L. Kuczkowski*, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3617 (1964).
- 29) Vgl. z. B. *R. J. Gillespie*, *Angew. Chem.* **79**, 885 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 819 (1967).
- 30) *R. J. Gillespie*, *D. R. Shin* und *J. D. Tyrer*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 253. Vgl. hierzu auch *R. Gleiter*, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 3174.
- 31) *W. F. Forbes* und *P. D. Sullivan*, *Can. J. Chem.* **48**, 317 (1968), und zit. Lit.
- 32) *M. J. S. Dewar* und *W. Thiel*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5899 (1977).

[408/80]