

## IR-, UV- und ESR-Spektrum des Allylradikals in einer Argon-Matrix

Günther Maier\*<sup>a</sup>, Hans Peter Reisenauer<sup>a</sup>, Bernhard Rohde<sup>a</sup>  
und Kurt Dehnicke<sup>b</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen<sup>a</sup>,  
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen, und  
Fachbereich Chemie der Universität Marburg<sup>b</sup>,  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Eingegangen am 3. Juni 1982

---

Blitzthermolyse der Vorläufer **1**–**4** liefert das Allylradikal **5**, welches in einer Argon-Matrix bei 10 K isoliert und spektroskopisch (IR, UV, ESR) identifiziert werden kann. Mit Hilfe eines neu entwickelten Computerprogramms gelingt es, die anisotrope Hyperfeinstruktur des ESR-Spektrums von **5** zu simulieren.

### IR, UV, and ESR Spectra of the Allyl Radical in an Argon Matrix

Flash pyrolysis of precursors **1**–**4** yields allyl radical **5**, which is isolated in an argon matrix at 10 K and identified spectroscopically (IR, UV, ESR). The anisotropic hyperfine coupling of the ESR spectrum of **5** can be simulated using a newly developed computer program.

---

Die Kurzzeitpyrolyse bei sehr geringen Drucken (oft auch als Blitzpyrolyse bezeichnet) ist eine spezielle Form der Gasphasenpyrolyse und als Methode zur Erzeugung kurzlebiger Zwischenprodukte wohl etabliert<sup>1)</sup>. Sehr kurze Verweildauer in der Heizzone und geringe Teilchendichte verhindern unerwünschte Folgereaktionen – wie beispielsweise Dimerisierungen –, erschweren aber andererseits die direkte spektroskopische Untersuchung. Abhilfe schafft hier die Kombination mit der Matrixisolationstechnik. Man kondensiert die Pyrolyseprodukte direkt nach Verlassen der Heizzone gemeinsam mit einem hohen Überschuß an einem Edelgas oder Stickstoff auf einen Matrixträger. Die so isolierten Reaktionsprodukte können nun bequem mit gängigen spektroskopischen Methoden studiert werden. Die Vorzüge der Kurzzeitpyrolyse und der Matrixisolationstechnik ergänzen sich dabei in idealer Weise.

In dieser Mitteilung wird über das UV/VIS-, IR- und das ESR-Spektrum des Allylradikals berichtet, das aus vier verschiedenen Vorläufern **1**–**4** durch Kurzzeitpyrolyse erzeugt und in einer Argon-Matrix bei 10 K isoliert werden kann.

Die Infrarotspektren der Pyrolysate von **1**–**4** zeigen neben den Banden von wenig 1,5-Hexadien (**2**), dem Dimeren des Allylradikals, einen gleichen zusätzlichen Satz an Absorptionen (Abb. 1), die dem Allylradikal (**5**) zuzuordnen sind. (Im Falle von Vorläufer **4** sind zusätzlich noch die Banden von CO<sub>2</sub> zu registrieren.) Bei anschließendem Erwärmen der Matrix auf 35–40 K nehmen diese Absorptionen zugunsten derjenigen von Biallyl **2** wieder ab.

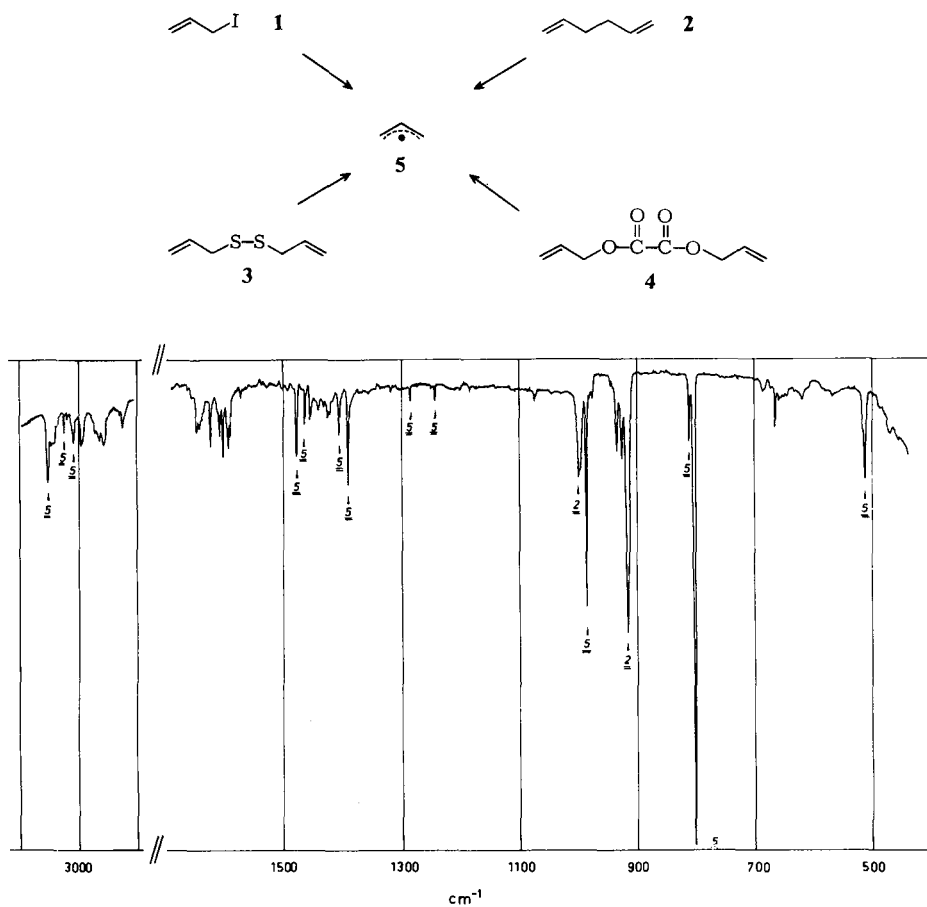


Abb. 1. IR-Spektrum von Allylradikal 5 (Argon, 10 K, Vorläufer 3)

Das Allylradikal 5, dessen acht Atome in einer Ebene liegen, gehört ebenso wie das isoelektronische  $\text{NO}_2$ -Molekül (NO-Bindungslänge 119.7 pm, Bindungswinkel  $134^\circ 15'2''$ ) zur Punktgruppe  $C_{2v}$ . Nach den Auswahlregeln<sup>3)</sup> sind für 5 insgesamt 18 Grundschnwingungen zu erwarten, von denen die zwei Schwingungen der Rasse  $A_2$  IR-inaktiv sind, so daß 16 beobachtbare IR-Absorptionen verbleiben. Bei Anwendung der  $xz$ -Koordinaten (beachte andere Wahl der Koordinaten als in Abb. 5) für die Molekülebene ergibt sich die folgende Erwartung (Tab. 1).

Tab. 1. Grundschnwingungen von 5

Rasse	IR	Anzahl	Zuordnung
$A_1$	a	7	$\nu\text{CH}$ , $\nu_s\text{C}_3$ , $\delta\text{C}_3$ , $\nu_s\text{CH}_2$ , $\nu_{as}\text{CH}_2$ , $\delta\text{CH}_2$ , $\rho\text{CH}_2$
$A_2$	ia	2	$\omega\text{CH}_2$ , $\tau\text{CH}_2$
$B_1$	a	3	$\gamma\text{CH}$ , $\omega\text{CH}_2$ , $\tau\text{CH}_2$
$B_2$	a	6	$\nu_{as}\text{C}_3$ , $\delta\text{CH}$ , $\nu_s\text{CH}_2$ , $\delta\text{CH}_2$ , $\nu_{as}\text{CH}_2$ , $\rho\text{CH}_2$

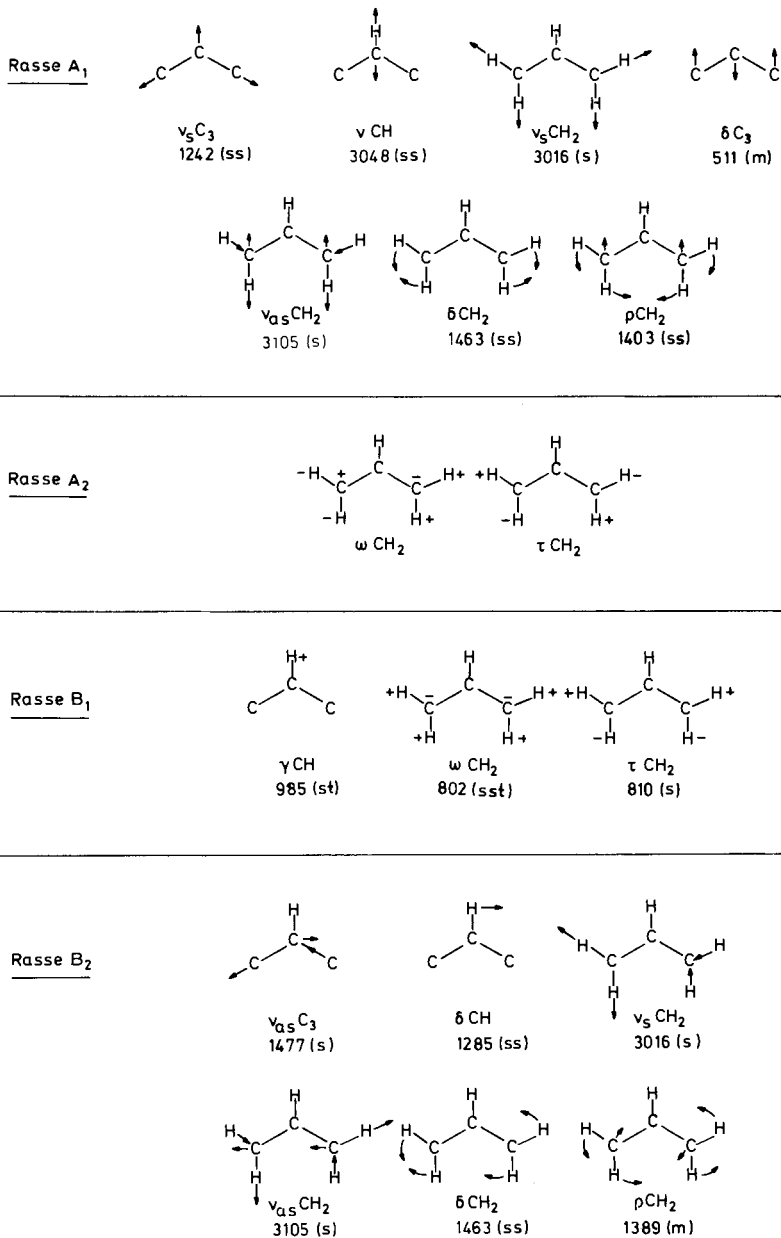


Abb. 2. Vergleich zwischen erwartetem und gemessenem IR-Spektrum vom Allylradikal (5) [ $\text{cm}^{-1}$ ] (Intensitäten: ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark)

Im IR-Spektrum (Abb. 1) werden insgesamt 13 Banden beobachtet. Berücksichtigt man, daß die beiden symmetrischen und die beiden antisymmetrischen  $\text{CH}_2$ -Valenzschwingungen des Gleichtakt- ( $A_1$ ) und des Gegentakttyps ( $B_2$ ) weitgehend ungekoppelt zueinander schwingen und daher zufällig entartet sein können, was man anhand der Symmetriekoordinaten auch für die beiden  $\text{CH}_2$ -Deformationen der Rassen  $A_1$  und  $B_2$  erwarten darf, so erniedrigt sich die Anzahl der beobachtbaren IR-Banden auf 13, was mit dem Befund übereinstimmt. Das IR-Spektrum ist auch hinsichtlich der Erwartung der Frequenzverteilung in Übereinstimmung mit dem Experiment (Abb. 2).

*Schwingungen des  $C_3$ -Gerüsts:* Für dieses werden zwei Valenzschwingungen ( $A_1$ ,  $B_2$ ) und eine Deformation ( $A_1$ ) erwartet. Unter der plausiblen Annahme, daß der Bindungswinkel nicht kleiner als  $100^\circ$  ist (wahrscheinlicher Wert  $120^\circ$ ), muß  $\nu_{as}$  kürzerwellig auftreten als  $\nu_s$ , wie Berechnungen der Kopplungseinflüsse in Abhängigkeit vom Bindungswinkel dreiatomiger Modellmoleküle zeigen<sup>3</sup>). Wir ordnen daher  $\nu_{asC_3}$  der Bande bei  $1477\text{ cm}^{-1}$  zu und  $\nu_{sC_3}$  der deutlich schwächeren Absorption bei  $1242\text{ cm}^{-1}$ . Dies ist sowohl im Hinblick auf das Intensitätsverhältnis als auch durch den Vergleich mit dem Spektrum des  $\text{NO}_2$ -Moleküls gerechtfertigt, in dem die entsprechenden Valenzschwingungen bei  $1618$  bzw.  $1320\text{ cm}^{-1}$  auftreten<sup>4</sup>). Die insgesamt längerwellige Lage der  $\text{CC}$ -Valenzschwingungen von **5** im Vergleich zu  $\text{NO}_2$  ist plausibel, wenn man den Vergleich der Valenzschwingung des  $\text{NO}$ -Moleküls ( $1876\text{ cm}^{-1}$ ) mit  $\nu_{\text{C-C}}$  des Ethylens ( $1623\text{ cm}^{-1}$ )<sup>3</sup>) berücksichtigt. Andererseits steht für die  $C_3$ -Deformationsschwingung nur die Bande bei  $511\text{ cm}^{-1}$  zur Verfügung, die im Vergleich zu  $\text{NO}_2$  ( $750\text{ cm}^{-1}$ ) etwas zu langwellig erscheint. Die Ursache hierfür sehen wir in der starken Kopplung mit der Rocking-Schwingung des Gleichtakttyps (Rasse  $A_1$ ), welche diese kurzwellig,  $\delta C_3$  hingegen langwellig beeinflusst.

*CH-Valenzschwingungen:* Von den insgesamt fünf CH-Valenzschwingungen von **5** – welche in ihrer Lage den Absorptionen von aromatischen bzw. olefinischen CH-Bindungen entsprechen müssen – kann man erwarten, daß die beiden symmetrischen sowie die beiden antisymmetrischen  $\text{CH}_2$ -Valenzschwingungen zufällig entarten, so daß der Befund von drei beobachteten CH-Valenzschwingungen mit dem Modell in Einklang ist. Die Zuordnung der Bande bei  $3048\text{ cm}^{-1}$  zur CH-Valenzschwingung des mittleren C-Atoms wird durch die geringe Intensität dieser Bande nahegelegt, da die beiden anderen Banden dieses Bereichs wegen ihrer zufälligen Entartung eine größere Intensität aufweisen sollten.

*$\text{CH}_2$ -Deformationsschwingungen:* Von den Schwingungen dieses Typs sind für die  $\text{CH}_2$ -Gruppen je zwei mit Deformationen ( $\delta$ )-, Wagging ( $\omega$ )-, Twisting ( $\tau$ )- und Rocking ( $\rho$ )-Charakter zu erwarten, jeweils als Gleich- und Gegentaktsschwingung. Zwei von ihnen, nämlich eine  $\tau$ - und eine  $\omega$ -Schwingung, gehören der  $A_2$ -Rasse an und sind IR-inaktiv. Die beiden  $\delta$ -Schwingungen der Rassen  $A_1$  und  $B_2$  können als zufällig entartet gelten, so daß insgesamt fünf beobachtbare  $\text{CH}_2$ -Deformationen resultieren. Nach allen Erfahrungen<sup>3</sup>) sind die Schwingungen des  $\delta\text{CH}_2$ -Typs die kürzestwelligen Deformationen, so daß für diese Schwingung nur die Bande bei  $1463\text{ cm}^{-1}$  in Betracht kommt. Die große Intensität und die Frequenzlage der Absorption bei  $802\text{ cm}^{-1}$  lassen den  $\omega$ -Typ erkennen, wie Vergleiche mit 1-Alkenen zeigen<sup>3</sup>). Als ebenfalls sehr langwellige  $\text{CH}_2$ -Deformation ist danach<sup>3</sup>) die  $\tau$ -Schwingung der Rasse  $B_1$  zu erwarten, für die nur noch die Bande bei  $810\text{ cm}^{-1}$  übrig bleibt. Dagegen sollten die  $\text{CH}_2$ -Deformationen des  $\rho$ -Typs nur wenig langwelliger auftreten als die des  $\delta$ -Typs. Hierfür bieten sich die Banden bei  $1403\text{ cm}^{-1}$  (Rasse  $A_1$ ) und bei  $1389\text{ cm}^{-1}$  (Rasse  $B_2$ ) an.

*CH-Deformationsschwingungen:* Für diese Schwingungen sind je eine des ebenen ( $\delta$ ) und des nichtebenen Typs ( $\gamma$ ) zu erwarten. Als Zuordnungshilfe kann das zum Allylradikal isoelektronische Formiat-Ion dienen, bei dem diese beiden Schwingungen bei  $1385$  und  $1062\text{ cm}^{-1}$  liegen<sup>5</sup>). Im IR-Spektrum des Allylradikals tritt ein Bandenpaar mit einer vergleichbaren Energiedifferenz bei  $1285$  und  $985\text{ cm}^{-1}$  auf. Es erscheint deshalb plausibel, die erstgenannte Absorption der  $\delta\text{CH}$ -, die zweite der  $\gamma\text{CH}$ -Schwingung zuzuordnen. Zudem zeigen die IR-Spektren von 1-Alke-

nen, daß die nichtebene CH-Deformation recht lagekonstant im Bereich von  $950 - 1000 \text{ cm}^{-1}$  auftritt. Da sich der Bindungscharakter der CH-Gruppe im Allylradikal im Vergleich zu dem von 1-Alkenen nur unwesentlich ändert, ist auch für 5 eine entsprechende Bande in dieser Gegend zu erwarten.

Auch die UV-Spektren der matrixisolierten Pyrolysate aller vier Vorläufer zeigen die gleichen Banden<sup>6)</sup>: Eine sehr intensive Absorption bei 213 nm mit einer Schulter bei 220 nm und eine sehr schwache Bande mit ausgeprägter Schwingungsfeinstruktur zwischen 408.5 und 360 nm. Das Intensitätsverhältnis der beiden Banden beträgt etwa 200:1; hiernach ist dem Allylradikal ein „verbotener“ Übergang bei 408.5 nm und ein „erlaubter“ bei 213 nm zuzuschreiben. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen blitzlichtspektroskopischer Arbeiten, nach denen das Allylradikal Absorptionen zwischen 210 und 230 nm<sup>7a)</sup> und von 410 – 370 nm<sup>7b)</sup> haben soll. Die theoretischen Berechnungen der UV-Absorptionen<sup>8)</sup> variieren in ihren Ergebnissen stark. Dem Experiment am nächsten kommt eine LCI-SCF-Rechnung<sup>8b)</sup>, die einen streng verbotenen Übergang bei 423 nm und einen erlaubten Übergang bei 197 nm voraussagt.

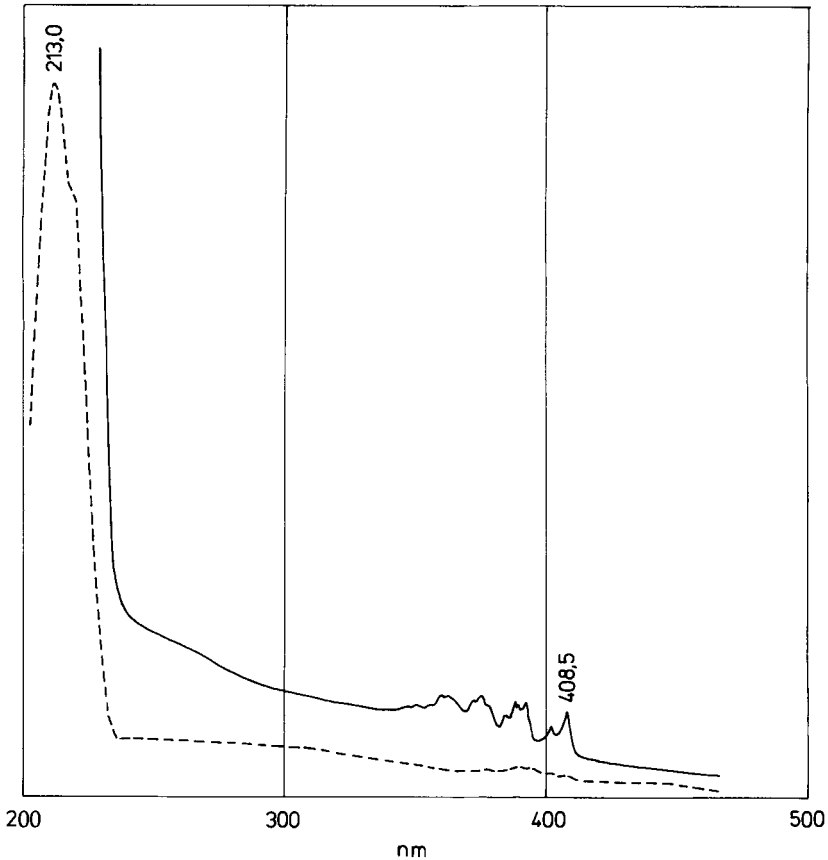


Abb. 3. UV-Spektrum vom Allylradikal (5) (Argon, 10 K, Vorläufer 2) mit geringer (-----) und großer (—) Schichtdicke

Zur Messung des ESR-Spektrums wurden 1,5-Hexadien (2) bzw. Allyliodid (1) im Gemisch mit Argon (Mischungsverhältnis 1 : 500 bis 1 : 5000) pyrolysiert und das Produkt auf einen 10 K kalten Kupfer-Stift aufgedampft. Das Spektrum zeigte das für einen amorphen Festkörper zu erwartende linienreiche Muster (Abb. 4). Während bei der Aufnahme von ESR-Spektren gelöster Radikale alle dipolaren magnetischen Wechselwirkungen zwischen Elektron und koppelnden Kernen durch die schnellen Molekularbewegungen herausgemittelt werden und nur der isotrope Teil des Hyperfeinkopplungstensors gemessen wird, wird im Festkörper – wegen der nun fixierten Lage der Radikale – die Anisotropie des  $g$ -Tensors und der Hyperfeinkopplungstensenoren zu den bestimmenden Faktoren des Spektrums. Zu einer weiteren Komplizierung führt in polykristallinen Proben oder amorphen Festkörpern (z. B. Matrices) die statistische Orientierung der Radikale gegenüber dem äußeren Magnetfeld. Das gemessene Spektrum ist die Summe aller jeweils einer bestimmten Orientierung des Radikals zukommenden Teilspektren.

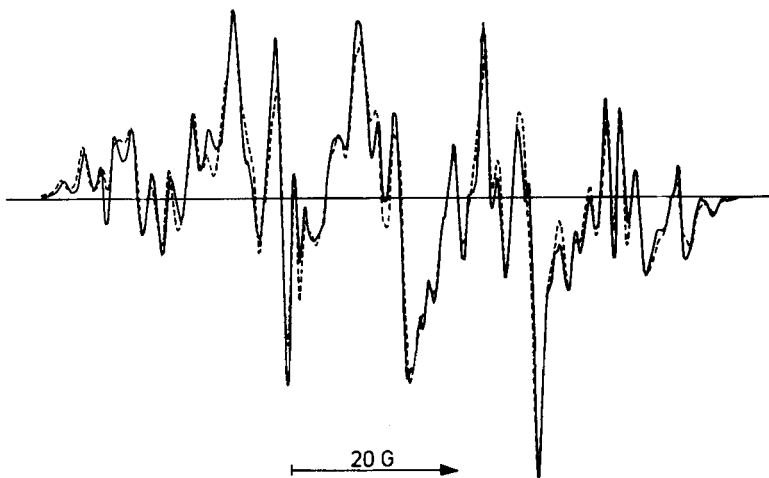
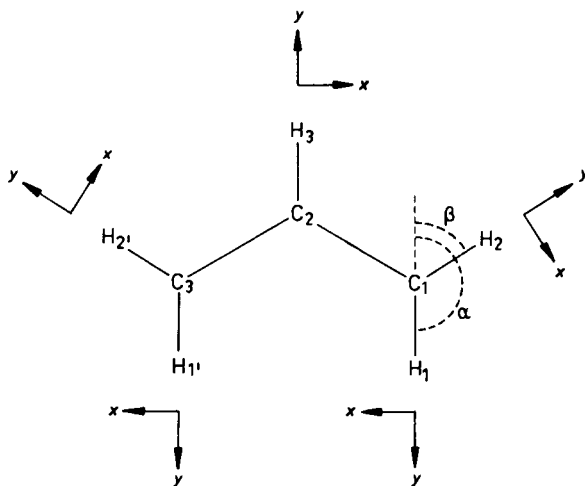


Abb. 4. Simuliertes (-----) und gemessenes (—) ESR-Spektrum vom Allylradikal (5) (Argon, 10 K, Vorläufer 2, Verdünnung 1 : 5000)

Die Auswertung solcher anisotropen Hyperfeinstrukturen ist im allgemeinen nur noch mit Hilfe von Computer-Simulationsprogrammen möglich. Da sich die uns zugänglichen Programme als ungeeignet<sup>9a)</sup> oder als zu langsam<sup>9b)</sup> herausstellten, wurde ein eigenes Simulationsprogramm entwickelt. Die Rechenzeit für die Simulation des Allylradikal-Spektrums konnte so von ca. 700<sup>9b)</sup> auf ca. 15 s verkürzt werden. Die Anzahl der für das Allylradikal zu variierenden Parameter ist mit 15 (Tab. 2) relativ hoch. Das Simulationsprogramm wurde daher mit einem Optimierverfahren<sup>10)</sup> gekoppelt und so die Variation der Parameter und die Anpassung des gemessenen und berechneten Spektrums ebenfalls dem Rechner überlassen. Ausgehend von einem beliebigen Startparametersatz – beispielsweise den isotropen Kopplungskonstanten<sup>11)</sup> – war nach ca. 300 Simulationen ein Optimum erreicht. Bis auf eine Verunreinigung durch Methylradikale (ca. 0.1 %) ergab sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und simulierten Spektren (Abb. 4). Der zugrundeliegende Parametersatz ist in Tab. 2, die Richtung der Hauptachsen der Kopplungstensenoren in Abb. 5 wiedergegeben<sup>12)</sup>.

Abb. 5. Hauptachsensysteme der Kopplungstensoren von **5** ( $z$ -Achse senkrecht zur Papierebene)Tab. 2. Hauptwerte des  $g$ -Tensors und der Hyperfeinkopplungstensoren von **5**<sup>13</sup>)

	$x$	$y$	$z$
$g$	2.0026	2.0031	2.0023
$A_1$	21.1	6.8	14.1
$A_2$	23.2	7.6	14.6
$A_3$	6.1	3.8	2.6

$\alpha = 184^\circ$ ,  $\beta = 59^\circ$ , Linienbreite 0.78 G (Lorentz-Form).

Die als Mittelwerte der Hauptwerte der Kopplungstensoren erhaltenen isotropen Kopplungskonstanten ( $A_{1,\text{iso}} = 14.0$  G,  $A_{2,\text{iso}} = 15.1$  G,  $A_{3,\text{iso}} = 4.2$  G<sup>13</sup>) stimmen mit den in Lösung gemessenen Werten (13.93, 14.83, 4.08 G)<sup>11</sup>) gut überein. Die Simulation ermöglicht außerdem die Zuordnung der endständigen Protonen. Die größere Kopplungskonstante kommt den *exo*-ständigen Wasserstoffatomen ( $H_2/H_2'$ ) zu. Eine Vertauschung beider Werte führt zu anderen Spektren, eine Optimierungsprozedur mit diesen als Startwerten führt zu den ursprünglichen zurück.

Um die Planarität des Allylsystems zu testen, haben wir zusätzlich den Torsionswinkel um eine C–C-Achse als freien Parameter in das Optimierungsprogramm aufgenommen. Jede nicht planare Geometrie führte zu schlechterer Übereinstimmung.

Vorliegende Arbeit zeigt, daß die Kombination von Blitzpyrolyse und Matrixisolationsspektroskopie eine wirkungsvolle Methode zur Erzeugung und Untersuchung hochreaktiver Spezies darstellt. Selbst extrem leicht dimerisierende Spezies wie Radikale<sup>14,15</sup>) können in guter Ausbeute und genügend großer Menge matrixisoliert werden, so daß neben ESR- auch IR- und UV-spektroskopische Untersuchungen möglich sind. Die Simulation der ESR-Spektren matrixisolierter Radikale ist möglich und macht wichtige Informationen über die Struktur der eingefrorenen Zwischenprodukte zugänglich.

## Experimenteller Teil

*Kryostat zur Matrixisolation:* Displex Closed Cycle Refrigeration System CSA 202 der Firma Air Products.

*Matrixträger:* IR: KBr, UV: BaF<sub>2</sub>, ESR: Kupferstift.

*Spektrometer:* IR: Perkin-Elmer 521. – UV: Cary 15. – ESR: Varian E-4.

*Pyrolyseofen:* In einem an den Kryostaten angeflanschten wassergefüllten Vakuummantel befindet sich ein Pyrolyserohr aus Quarz (Länge 8 cm, innerer Durchmesser 0.8 cm, Länge der Heizzone 5 cm, Abstand Pyrolyserohr-Ende/Matrixträger ca. 5 cm), das mit einer Heizspirale (Miniatur-Mantel-Heizleiter, Firma Philips) umgeben ist. Die Temperaturmessung erfolgt über ein Thermoelement (Pt/Pt-Rh) an der Innenwand des Quarzrohres. Es können Temperaturen bis zu 1000°C erzeugt werden.

### *Darstellung des Allylradikals*

*Aus 1 und 2:* In einem mit einem Manometer versehenen Vorratskolben wurden definierte Argon/Substanz-Gemische hergestellt (ca. 500:1 bei IR- und UV-Messungen, 500:1 bis 5 000:1 bei ESR-Messungen), über ein regelbares Nadelventil langsam (Aufdampftrate etwa 2–3 mmol Gasgemisch/h) durch das 850°C heiße Pyrolyserohr geschickt und auf dem Matrixträger (10 K) kondensiert. Die Linienbreite der ESR-Signale hing stark von der Konzentration ab; für eine möglichst gute Auflösung war eine Verdünnung von mindestens 1 000:1 notwendig.

*Aus 3 und 4:* Wegen der zu geringen Flüchtigkeit konnten definierte Gasgemische nicht hergestellt werden. Die Substanzen wurden in einer direkt mit dem Ofen verbundenen Vorlage auf –50°C (3) bzw. –5°C (4) gekühlt (um einen Substanzdruck von ca. 10<sup>-5</sup> bis 10<sup>-4</sup> Torr einzustellen), innerhalb 15–75 min (UV-Messungen) bzw. 120–150 min (IR-Messungen) mit einem hohen Überschuss aus Argon durch das 750°C (3) bzw. 850°C (4) heiße Pyrolyserohr geschickt und auf dem Matrixträger (10 K) kondensiert.

- 1) Übersichten zur Kurzzeitpyrolyse: *E. Hedaya*, *Acc. Chem. Res.* **2**, 367 (1969); *D. M. Golden*, *G. N. Spokes* und *S. W. Benson*, *Angew. Chem.* **85**, 602 (1973); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **12**, 534 (1973); *G. Seybold*, *Angew. Chem.* **89**, 377 (1977); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **16**, 365 (1977); *R. F. C. Brown*, *Pyrolytic Methods in Organic Chemistry*, Academic Press, New York 1980.
- 2) *G. R. Bird*, *J. Chem. Phys.* **25**, 1040 (1956).
- 3) <sup>3a)</sup> *J. Weidlein*, *U. Müller* und *K. Dehnicke*, *Schwingungsspektroskopie*, G. Thieme Verlag, Stuttgart-New York 1982. – <sup>3b)</sup> *N. B. Colthup*, *L. H. Daly* und *S. F. Wiberley*, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 2nd Edition, Academic Press, New York, San Francisco, London 1975.
- 4) *E. T. Arakawa* und *A. H. Nielsen*, *J. Mol. Spectrosc.* **2**, 413 (1958).
- 5) *J. D. Donaldson*, *J. F. Knitton* und *S. D. Ross*, *Spectrochim. Acta* **20**, 847 (1964).
- 6) Mit Diallyldisulfid (3) als Vorläufer ist zusätzlich noch die Bande von S<sub>2</sub> (310–250 nm) zu registrieren, vgl. *G. Herzberg*, *Spectra of Diatomic Molecules*, D. van Nostrand, Princeton 1950.
- 7) <sup>7a)</sup> *A. B. Callaer* und *H. K. Lee*, *Trans. Faraday Soc.* **64**, 308 (1968). – <sup>7b)</sup> *C. L. Currie* und *D. A. Ramsay*, *J. Chem. Phys.* **45**, 488 (1966).
- 8) <sup>8a)</sup> *G. Levin* und *W. A. Goddard III*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1649 (1975). – <sup>8b)</sup> *P. Carsky* und *R. Zahradnik*, *J. Phys. Chem.* **74**, 1249 (1970). – <sup>8c)</sup> *S. D. Peyerimhoff* und *R. J. Buenker*, *J. Chem. Phys.* **51**, 2528 (1969). – <sup>8d)</sup> *H. C. Longuet-Higgins* und *J. A. Pople*, *Proc. Phys. Soc.*, London, Sect. A **68**, 591 (1955).
- 9) <sup>9a)</sup> Program SIM 14, QCPE Nr. 265. – <sup>9b)</sup> Program MARU: *J. Maruani*, Dissertation, Univ. Paris 1966; *R. Lefebvre* und *J. Maruani*, *J. Chem. Phys.* **42**, 1480 (1965).
- 10) Zur Parameteroptimierung wurden mehrere Verfahren getestet. Die schnellste Konvergenz der Parameter war mit einem Programm beruhend auf dem Spiral-Algorithmus von *Jones* zu erzielen [vgl. *A. Jones*, *Comput. J.* **13**, 301 (1970)].



- <sup>11)</sup> R. W. Fessenden und R. H. Schuler, *J. Chem. Phys.* **39**, 2147 (1963); J. K. Kochi und P. J. Krusic, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 7157 (1968).
- <sup>12)</sup> Korrespondenzautor bezüglich der Simulations- und Optimierungsprogramme: B. R., neue Adresse: Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich-Irchel, Winterthurer Str. 190, CH-8057 Zürich.
- <sup>13)</sup> Entsprechend der von der Theorie geforderten negativen Spindichte an C<sub>2</sub> ist A<sub>3</sub> ein positives und A<sub>1</sub>/A<sub>2</sub> ein negatives Vorzeichen zuzuordnen: K. Scheffler und H. B. Stegmann, *Elektronenspinresonanz*, S. 154, 296, Springer Verlag, Berlin 1970.
- <sup>14)</sup> Bei der Photolyse von matrixisoliertem 4-Methylenpyrazolin werden die dem Triplett-Trimethylenmethan zugehörigen ESR-Signale [P. Dowd und K. Sachdev, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 715 (1967)] beobachtet; IR-spektroskopisch läßt sich unter diesen Bedingungen aber nur Methylen-cyclopropan entdecken. Die Konzentration an Trimethylenmethan muß also sehr gering sein. Kein Wunder, daß bei pyrolytischer Zersetzung von Methylenpyrazolin in Kombination mit Matrixisolation auch ESR-spektroskopisch kein Trimethylenmethan nachgewiesen werden kann (Versuche von K. Lanz, unveröffentlicht).
- <sup>15)</sup> Matrixisolation von photochemisch erzeugten Radikalen: J. Pacansky und J. Bargon, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 6896 (1975); J. Pacansky und M. Dupuis, ebenda **104**, 415 (1982).

[176/82]