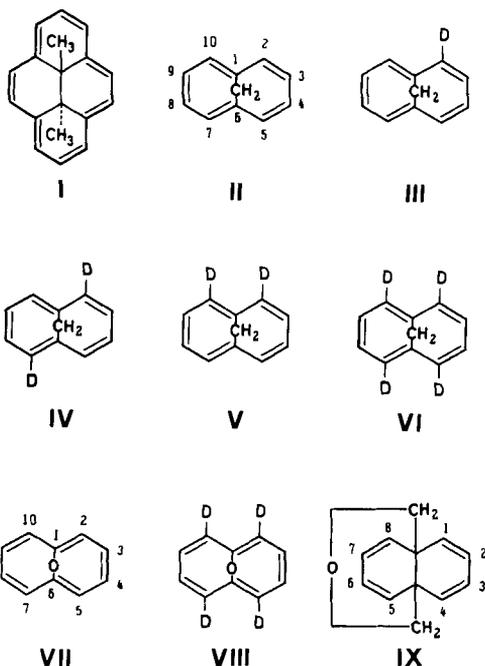


162. Die ESR.-Spektren der Radikal-Anionen 1,6-überbrückter Cyclodecapentaene

von F. Gerson¹⁾, E. Heilbronner¹⁾, W. A. Böll²⁾ und E. Vogel²⁾

(10. VII. 65)

Vor einiger Zeit berichteten wir über die ESR.-Spektren der Radikal-Ionen des *trans*-15,16-Dimethyl-dihydropyrens (I) [1], eines Kohlenwasserstoffs, in welchem ein rein zyklisches, der HÜCKEL'schen $(2+4r)$ -Regel genügendes π -Elektronensystem eine zentral gelegene, gesättigte Alkyleinheit umschliesst. In der Zwischenzeit ist eine weitere Verbindung dieses Typs dargestellt und chemisch eingehend untersucht worden [2]: das 1,6-Methano-cyclodecapentaen (II). In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die ESR.-Spektren der Radikal-Anionen von II, seiner deuterierten Derivate III, IV, V und VI sowie des 1,6-Oxido-cyclodecapentaens (VII) [3] und der entsprechenden 2,5,7,10-Tetradeuteroverbindung VIII. Ausserdem wurde zu Vergleichszwecken das Radikal-Anion der Verbindung IX [4] untersucht.



¹⁾ Laboratorium für Organische Chemie, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich.

²⁾ Institut für Organische Chemie, Universität Köln.

Die Struktur von II, die in Fig. 1 schematisch dargestellt ist, wird vor allem durch die RÖNTGEN-Strukturanalyse der 1,6-Methano-cyclodecapentaen-2-carbonsäure eindeutig bewiesen [5], nachdem bereits die Gesamtheit der bisher bekannten chemischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften [2] [3] [6] einzig mit dieser

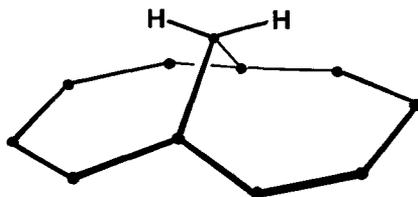


Fig. 1. Schematisches Modell des 1,6-Methano-cyclodecapentaens (II)

Struktur vereinbar waren. Im Gegensatz zu I, in welchem das π -Elektronensystem des peripheren Rings innerhalb der Fehlergrenzen eben ist, weist II (und somit auch seine Derivate III bis VIII) ein nicht-ebenes π -Elektronensystem auf. Die Abweichungen von der Koplanarität, die ihm von der zentralen Methylengruppe (Winkel $\widehat{CCC} \approx 100^\circ$ [5]) aufgezwungen werden, sind aber durchwegs klein. Zwei konsekutive $2p_z$ -AO's sind nie um mehr als etwa $25\text{--}30^\circ$ gegeneinander verdrillt, wobei sich diese maximalen Winkel auf die Bindungen 1–2, 5–6, 6–7 und 1–10 konzentrieren. Will man den dadurch bewirkten Abfall in der freien Delokalisation der π -Elektronen in einem HMO-Modell erfassen, so muss man im Modell des völlig ebenen Zehnrings (Bindungsordnung $p = 0,647$ für alle Bindungen) die folgenden Änderungen vornehmen: Resonanzintegrale $\beta_{1,2} = \beta_{5,6} = \beta_{6,7} = \beta_{1,10} = \beta \cdot \cos\theta \approx 0,9 \beta$. Die dadurch induzierte Alternanz in den Bindungsordnungen $p_{\mu\nu}$ – und somit auch in den Bindungslängen $R_{\mu\nu}$ – ergibt sich aus einer einfachen Störungsrechnung. Mit $\delta\beta$ als Störung der Resonanzintegrale der verdrillten Bindungen 1–2, 5–6, 6–7 und 1–10 erhält man für die Bindungsordnungen:

$$p_{\mu\nu} = 0,647 + \delta\beta (\pi_{\mu\nu,12} + \pi_{\mu\nu,56} + \pi_{\mu\nu,67} + \pi_{\mu\nu,110}),$$

worin die $\pi_{\mu\nu,\rho\sigma}$ die Bindungs-Bindungs-Polarisierbarkeiten bedeuten. Im speziellen findet man:

$$p_{12} = 0,647 + \delta\beta \cdot 0,075; \quad p_{23} = 0,647 - \delta\beta \cdot 0,116; \quad p_{34} = 0,647 + \delta\beta \cdot 0,082.$$

Für $\delta\beta \approx -0,10$ ergibt dies die Werte $p_{12} = 0,640$, $p_{23} = 0,659$ und $p_{34} = 0,639$, d. h. eine für viele Fälle vernachlässigbare Lokalisierungstendenz der Bindungen 2–3, 4–5, 7–8 und 9–10.

Dass diese Folgerung zutrifft, wird sowohl durch das chemische Verhalten als auch durch andere Eigenschaften der Verbindung II und ihrer Derivate bestätigt. So liefert beispielsweise das Protonenresonanzspektrum einen Beweis für die freie Beweglichkeit der π -Elektronen, indem neben den Signalen der acht peripheren Ringprotonen bei $\delta = 7$ ppm (gegenüber Tetramethylsilan) die Signale der beiden Methylenprotonen bei $\delta = -0,5$ ppm, d. h. bei höherem Feld als Tetramethylsilan beobachtet werden [2] (siehe auch Fig. 9 im experimentellen Teil). Als Vergleich mögen die für das Dimethyl-dihydropyren I gefundenen Werte dienen: periphere Ringprotonen bei $\delta = 8,0$ bis $8,7$ ppm und Methylenprotonen bei $\delta = -4,3$ ppm [7].

Auch das Elektronenspektrum von II (vgl. Fig. 2 und Tab. 1) entspricht in seiner Struktur weitgehend der theoretischen Erwartung, wenn man annimmt, dass die Überbrückung der Zentren 1 und 6 und die damit verbundene Deformation des π -Elektronensystems nur eine kleine Störung bedeutet. Für ein zyklisches System aus

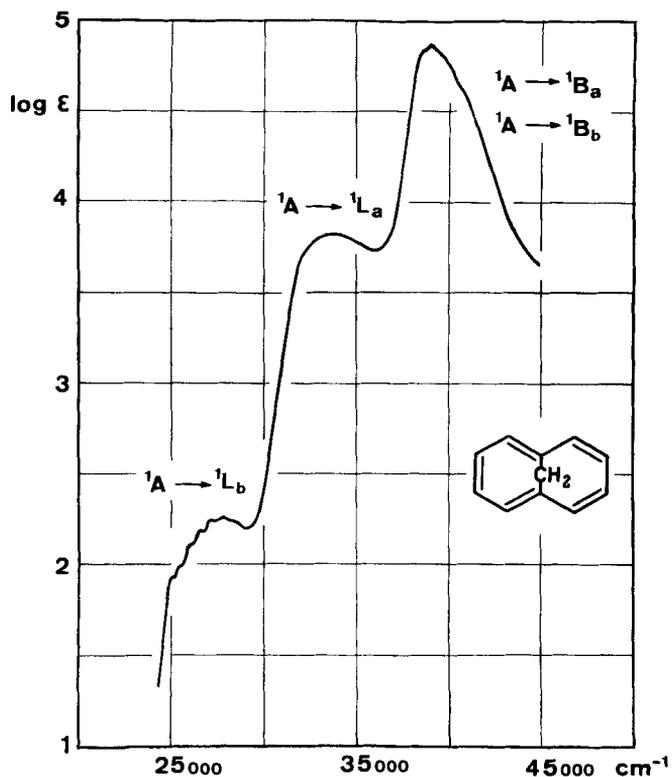
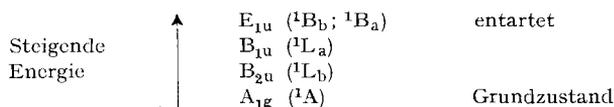


Fig. 2. Elektronenspektrum des 1,6-Methano-cyclodecapentaens (II)

Tabelle 1. UV.-Absorptionsspektrum des 1,6-Methano-cyclodecapentaens (II)
Lösungsmittel: Cyclohexan. Werte in Klammern beziehen sich auf Schulterstellen.

Bande [9]	λ in nm	$\tilde{\nu}$ in cm^{-1}	ϵ
${}^1A \rightarrow {}^1L_b$	400	25000	95
	(395)	(25300)	(100)
	(390)	(25600)	(115)
	385	26000	135
	378	26500	160
	369	27100	180
	361	27700	185
(354)	(28200)	(170)	
${}^1A \rightarrow {}^1L_a$	298	33600	6300
${}^1A \rightarrow {}^1B_{a,b}$	(259)	(38600)	(66000)
	256	39100	71000

einer geraden Zahl von $2p_z$ -AO's sagt die Theorie, z. B. auf Grund eines MO-Modells unter Berücksichtigung der Elektronen-Wechselwirkung, folgende Sequenz für die energetisch niedrigsten Singulett-Zustände voraus [8] (Nomenklatur nach PLATT [9]):



In einem starren, hochsymmetrischen System der Symmetrie D_{nh} (ebenes, regelmässiges n -Eck) sind die ersten beiden Übergänge ${}^1A \rightarrow {}^1L_a$ und ${}^1A \rightarrow {}^1L_b$ verboten, während ${}^1A \rightarrow {}^1B_a, {}^1B_b$ erlaubt ist. In reellen, schwingenden oder deformierten Molekeln dieser Art wird hingegen das Verbot für die ersten beiden Übergänge durchbrochen, so dass sich die betreffenden Banden mit ϵ -Werten von der Grössenordnung 10^2 (${}^1A \rightarrow {}^1L_b$) und 10^3 (${}^1A \rightarrow {}^1L_a$) beobachten lassen. Die entsprechenden Werte für ${}^1A \rightarrow {}^1B_a, {}^1B_b$ liegen bei $\epsilon > 10^4$. Demzufolge sagt man für II eine Bandenfolge voraus, die in ihrem Typus jener des Benzols entspricht, aber gesamthaft nach grösseren Wellenlängen verschoben ist. Berechnet man diese Verschiebung nach einem vereinfachten Konfigurationswechselwirkungs-Verfahren [10] vom Typus PARISER-PARR [11], so findet man³⁾:

Lage der Bande in eV

Bande	Berechnete Werte	Experimentelle Werte	
		Langwellige Kante	Maximum
${}^1A \rightarrow {}^1L_b$	3,13	3,1	3,4
${}^1A \rightarrow {}^1L_a$	3,72	3,7	4,2
${}^1A \rightarrow {}^1B_b$	4,57	}	4,9
${}^1A \rightarrow {}^1B_a$	4,74		

Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie darf als ein weiterer Hinweis gelten, dass die Delokalisation der π -Elektronen in den Molekeln II bis VIII nur geringfügig behindert ist und man demzufolge ein entsprechendes Modell auch für die Deutung der ESR.-Spektren heranziehen darf. (Es sei allerdings bemerkt, dass die Fluoreszenz-Polarisations-Spektren der Verbindungen II und VII [12] zeigen, dass im Bereich von 3 bis 5 eV noch weitere, intensitätsarme Übergänge vorliegen, die in den Absorptionsspektren durch die starken, oben genannten Banden verdeckt werden.)

Analyse der ESR.-Spektren⁴⁾. – *1,6-Methano-cyclodecapentaen (II) und seine Deuteroderivate III, IV, V und VI.* Dem Spektrum des Radikal-Anions von II, das in der Fig. 3A abgebildet ist, können die Kopplungskonstanten

$$a'_H = 2,71 \pm 0,03, a''_H = 0,101 \pm 0,002 \text{ und } a_{CH_2} = 1,15 \pm 0,02 \text{ Gauss}$$

³⁾ Die HMO-Basisfunktionen wurden unter der Voraussetzung berechnet, dass der Verdrillungswinkel θ der Bindungen 1–2, 5–6, 6–7, 1–10 den Wert $\theta = 30^\circ$ aufweist. Alle anderen Parameter wurden aus der Arbeit [10] übernommen.

⁴⁾ Die Spektren wurden mittels eines VARIAN-4502-Spektrometers bei -70° aufgenommen.

direkt entnommen werden. Diese Konstanten gelten für die äquivalenten Ringprotonen in den Stellungen 2, 5, 7 und 10 ($a'_H \equiv a_2$) bzw. in den Stellungen 3, 4, 8 und 9 ($a''_H \equiv a_3$) sowie für die zwei Protonen der Methylenbrücke (a_{CH_2}).

Die obige Zuordnung der Konstanten a'_H und a''_H zu den beiden Sätzen von vier Ringprotonen ergab sich eindeutig aus der Analyse der Hyperfeinstrukturen, die für die Radikal-Anionen der deuterierten Derivate III, IV, V und VI erhalten wurden. Fig. 3B und 4 zeigen die Spektren dieser Radikal-Anionen, deren charakteristische Daten, neben den Kopplungskonstanten der nichtdeuterierten Spezies, in Tab. 2 zusammengefasst sind.

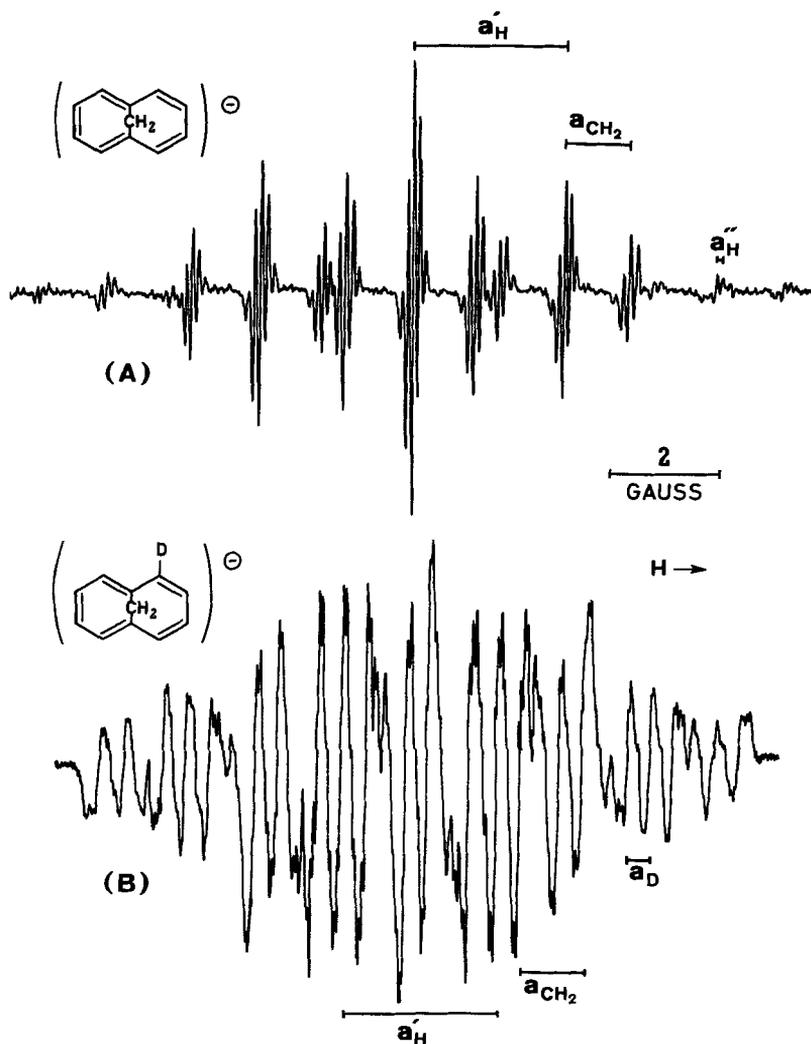


Fig. 3. ESR.-Spektren der Radikal-Anionen des 1,6-Methano-cyclodecapentaens II (A) und seines Monodeuteroderivats III (B)

Lösungsmittel: 1,2-Dimethoxyäthan; Gegenion: Na^{\oplus} ; Aufnahmetemperatur: -70° .

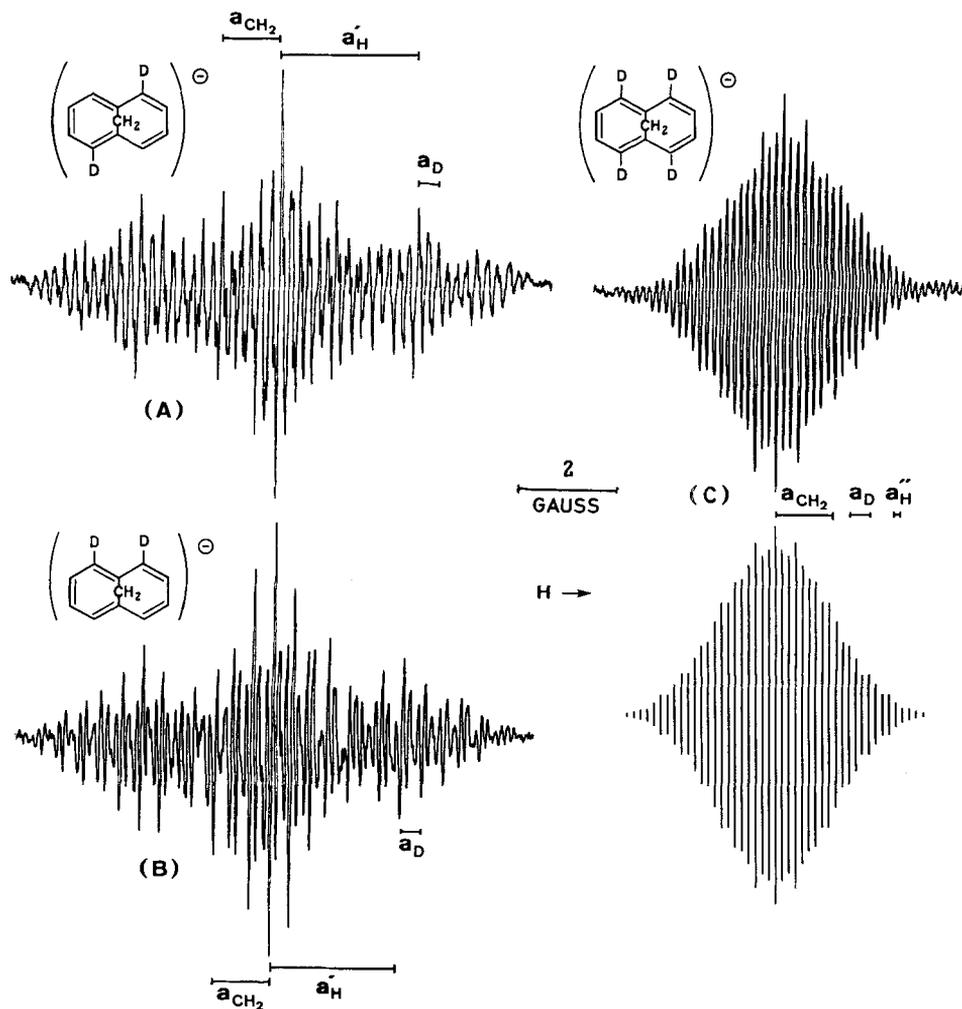


Fig. 4. ESR-Spektren der Radikal-Anionen der Polydeuteroderivate IV (A), V (B) und VI (C) des 1,6-Methano-cyclodecapentaens

Aufnahmebedingungen wie für die Spektren in der Fig. 3. Unter dem Spektrum des Radikal-Anions der Tetra-deuteroverbindung VI (C) die rekonstruierte Hyperfeinstruktur.

Vergleicht man in der Tab. 2 die Kopplungskonstanten a'_H oder a''_H miteinander, so stellt man signifikante Unterschiede fest, während die Konstante a_{CH_3} der Methylenprotonen innerhalb der Grenzen experimenteller Genauigkeit gleich bleibt. Die Einführung des Deuteriums an einem Zentrum bewirkt somit beträchtliche Änderungen in den Konstanten der Ringprotonen an den übrigen Zentren. Dies ist der Grund dafür, dass die Spektren der Radikal-Anionen von III, IV und V eine unerwartet grosse Anzahl Linien aufweisen, die sich gegenseitig überlappen und deshalb nur unvollständig aufgelöst sind. (Am schlechtesten ist die Auflösung im Falle der Mono-deuteroverbindung III, wahrscheinlich deswegen, weil in ihr die Symmetrie der Molekel infolge Einführung des Deuteriums die stärkste Reduktion erfahren hat.) Die Differenzen in den entsprechenden Kopplungskonstanten der Ringprotonen kommen auch in der etwas verschiedenen Hyperfeinstruktur der beiden isomeren Radikal-Anionen von IV und V zum Ausdruck (vgl. Fig. 4A und 4B).

Tabelle 2. Kopplungskonstanten der Protonen und der Deuteronen in den Radikal-Anionen des 1,6-Methano-cyclodecapentaens (II), bzw. seiner Deuteroderivate III, IV, V und VI (Werte in Gauss)

	II	III	IV	V	VI
a'_H	2,71 $\pm 0,02$	2,70 $\pm 0,08$	2,75 $\pm 0,03$	2,62 $\pm 0,03$	— —
a''_H	0,101 $\pm 0,002$	unvollständig aufgelöst			0,141 $\pm 0,003$
a_{CH_2}	1,15 $\pm 0,01$	1,14 $\pm 0,05$	1,15 $\pm 0,02$	1,14 $\pm 0,02$	1,13 $\pm 0,02$
a_{D^*}	— —	0,43 $\pm 0,03$	0,41 $\pm 0,01$	0,42 $\pm 0,01$	0,423 $\pm 0,009$

*) Erwartungswert für a'_D : $a_H \cdot 0,1535 = (2,71 \pm 0,02) \cdot 0,1535 = 0,416 \pm 0,003$ Gauss

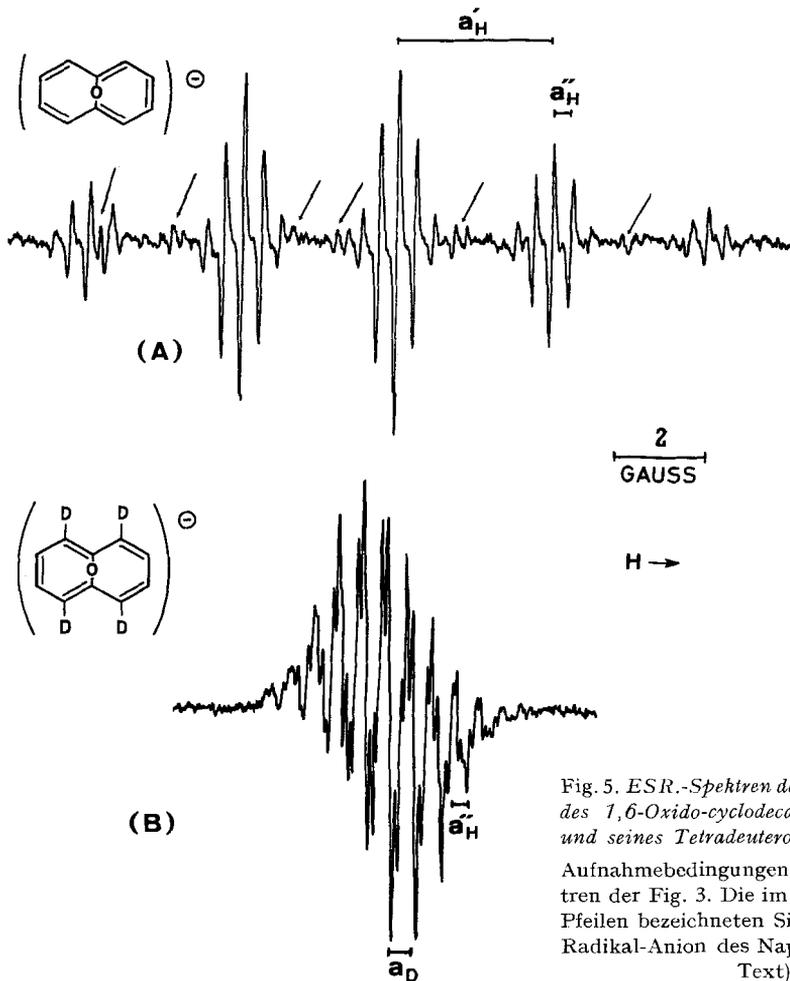


Fig. 5. ESR.-Spektren der Radikal-Anionen des 1,6-Oxido-cyclodecapentaens VII (A) und seines Tetradeuteroderivats VIII (B)

Aufnahmebedingungen wie für die Spektren der Fig. 3. Die im Spektrum (A) mit Pfeilen bezeichneten Signale rühren vom Radikal-Anion des Naphtalins her (siehe Text).

Im Gegensatz zu den Spektren der Radikal-Anionen von III, IV und V konnte jenes des Radikal-Anions der Tetradeuteroverbindung VI vollständig analysiert werden. Die unter der Annahme $a_{\text{CH}_2} = 8a''_{\text{H}}$ und $a_{\text{D}} = 3a''_{\text{H}}$ ($a''_{\text{H}} = 0,141 \pm 0,003$ Gauss) rekonstruierte Hyperfeinstruktur stimmt gut mit der experimentell gefundenen überein (vgl. Fig. 4C). Unstimmigkeiten treten vor allem an beiden Enden des Spektrums auf, an denen mehrere in der Rekonstruktion fehlende Linien beobachtet werden. Diese Linien rühren vom Radikal-Anion der Trideuteroverbindung her (siehe experimenteller Teil). Dass solche Linien im mittleren Bereich des Spektrums sich der Beobachtung entziehen, ist darauf zurückzuführen, dass sie dort durch die weitaus intensiveren Signale des Radikal-Anions von VI verdeckt sind.

1,6-Oxido-cyclodecapentaen (VII). Das Spektrum des Radikal-Anions von VII ist in Fig. 5A wiedergegeben. Die Signal-Intensität nimmt von links nach rechts ab, da während der Aufnahme des Spektrums die Konzentration des unbeständigen Radikal-Anions sinkt. Mehrere mit Pfeilen markierte schwache Linien sind dem Radikal-Anion des Naphthalins zuzuschreiben, in welches das Radikal-Anion der Oxidoverbindung VII übergeht (siehe experimenteller Teil). Die Zuordnung der gemessenen Kopplungskonstanten

$$a'_{\text{H}} = 3,39 \pm 0,05 \text{ und } a''_{\text{H}} = 0,41 \pm 0,01 \text{ Gauss}$$

zu den beiden Sätzen von je vier äquivalenten Ringprotonen in den Stellungen 2, 5, 7 und 10 ($a'_{\text{H}} \equiv a_2$) bzw. 3, 4, 8 und 9 ($a''_{\text{H}} \equiv a_3$) geht aus dem Spektrum des Radikal-Anions der Tetradeuteroverbindung VIII hervor, das in Fig. 5B abgebildet ist. Die Kopplungskonstanten, welche für je vier äquivalente Deuteronen bzw. Protonen gemessen werden, stimmen innerhalb der Fehlergrenze von $\pm 0,01$ Gauss mit den Werten

$a_{\text{D}} = a'_{\text{H}} \cdot 0,1535 = (3,39 \pm 0,05) \cdot 0,1535 = 0,52 \pm 0,01$, bzw. $a''_{\text{H}} = 0,41 \pm 0,01$ Gauss überein.

9,10-Dihydronaphthalin-Derivat IX. Fig. 6A zeigt das Spektrum des Radikal-Anions von IX, dessen Analyse die drei Kopplungskonstanten $a'_{\text{H}} = 3,80 \pm 0,05$, $a''_{\text{H}} = 1,51 \pm 0,02$ und $a'''_{\text{H}} = 0,45 \pm 0,01$ Gauss für drei Sätze von je vier äquivalenten Protonen liefert. Zwei dieser Sätze enthalten die Ringprotonen in den Stellungen 1, 4, 5 und 8, bzw. 2, 3, 6 und 7 (Kopplungskonstanten a_1 , bzw. a_2), während der dritte Satz aus den Protonen der beiden Methylengruppen besteht (Konstante a_{CH_2}).

Obwohl im Falle von IX keine deuterierten Derivate zur Verfügung standen, war es doch möglich, eine plausible Zuordnung der Kopplungskonstanten a'_{H} , a''_{H} und a'''_{H} zu den drei Sätzen äquivalenter Protonen zu treffen. Diese Zuordnung stützt sich auf experimentelle Daten, die kürzlich für das Radikal-Anion des *trans*-1,3-Butadiens veröffentlicht wurden [13]: $7,62 \pm 0,01$ und $2,79 \pm 0,01$ Gauss für die Kopplungskonstanten der vier endständigen Protonen in den Stellungen 1 und 4, bzw. der beiden Protonen in den Stellungen 2 und 3.

Da sich die Verbindung IX aus zwei *cis*-Butadien- π -Elektronensystemen zusammensetzt, die über die sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatome 9 und 10 verbunden sind, sollten die Kopplungskonstanten a_1 und a_2 des Radikal-Anions von IX ungefähr halb so gross sein wie die entsprechenden Messwerte des Radikal-Anions des *trans*-1,3-Butadiens: $a_1 \approx 7,62/2 = 3,81$ und $a_2 \approx 2,79/2 = 1,40$ Gauss. Ein Vergleich dieser Erwartungswerte für a_1 und a_2 mit den Kopplungskonstanten a'_{H} , a''_{H} und a'''_{H} führt zu einer Zuordnung, die an Eindeutigkeit wenig zu wünschen übriglässt. Die Konstanten $a'_{\text{H}} = 3,80$ und $a''_{\text{H}} = 1,51$ Gauss werden demnach mit a_1 bzw. a_2 identi-

fiziert, so dass $a_H''' = 0,45$ Gauss als die Konstante a_{CH_2} der Methylenprotonen zu deuten ist. Eine solche Zuordnung entspricht auch deshalb der Erwartung, weil die Methylenprotonen durch drei σ -Bindungen von den π -Elektronensystemen des Butadiens getrennt sind und nur zu einer relativ geringen Hyperfeinaufspaltung Anlass geben.

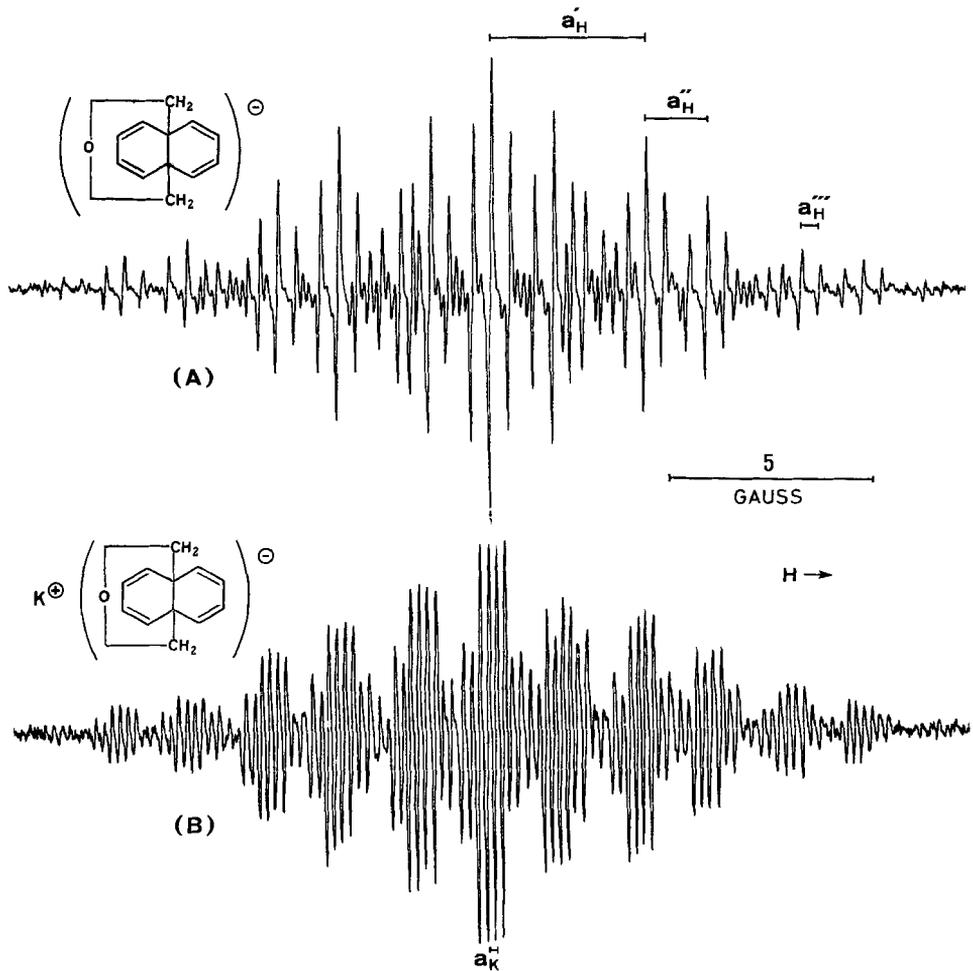


Fig. 6. ESR.-Spektren des Radikal-Anions der 9,10-Dihydronaphthalin-Verbindung IX

Spektrum (A): Aufnahmebedingungen wie für die Spektren der Fig. 3.

Spektrum (B): Gegenion: K^+ ; Aufnahme bei Zimmertemperatur.

Nimmt man die ESR-Spektren des Radikal-Anions von IX nicht bei -70° , sondern bei Zimmertemperatur auf, so ergeben sich komplizierte Hyperfeinstrukturen. In Fig. 6B ist ein solches Spektrum abgebildet, das bei $+25^\circ$ mit K^+ als Gegenion erhalten wurde. Die Struktur dieses Spektrums lässt sich rekonstruieren, wenn man jede der 125 Hyperfeinlinien des Radikal-Anions von IX (Fig. 6A) in vier Komponenten gleicher Intensität im Abstand $0,195 \pm 0,005$ Gauss weiter aufspaltet. Die zusätzliche Aufspaltung, in der Fig. 6B mit a_K bezeichnet, rührt vom Kern ^{39}K (Spinquantenzahl $I = 3/2$) des Gegenions, das mit dem Radikal-Anion assoziiert ist, her. Asso-

zierte dieser Art sind häufig beobachtet worden [14] [15], insbesondere für Radikal-Anionen, die, wie jenes von IX, Heteroatome mit freien Elektronenpaaren enthalten [15]. Da mit sinkender Temperatur die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels zunimmt, hat Abkühlen der Messprobe eine bessere Solvatisierung des Ionenpaares zur Folge. Bei tiefen Temperaturen kann daher die Assoziation eines Radikal-Anions mit seinem Gegenion soweit zurückgedrängt werden, dass die durch den Kern des letzteren bewirkte Aufspaltung nicht mehr auftritt.

Diskussion der Resultate. – Vernachlässigt man die Störungen, die durch die zentral gelegene Methylengruppe, bzw. durch den Äther-Sauerstoff und durch Abweichungen von der Koplanarität hervorgerufen werden, so kann man das π -Elektronensystem der Verbindungen II bis VIII durch einen reinen Perimeter der Symmetrie D_{10h} modellmässig darstellen. In ihm sind sämtliche Zentren μ einander äquivalent (alle COULOMB-Integrale $\alpha_\mu = \alpha$) und alle Bindungen weisen das gleiche Bindungs-Integral $\beta_{\mu, \mu+1} = \beta$ auf. Abgesehen von ψ_0 und ψ_5 sind alle anderen MO's ψ_J ($J = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4$) entartet. In der Näherung nach HÜCKEL (HMO) bleiben diese Entartungen auch dann erhalten, wenn man das System so auf eine niedrigere Symmetrie deformiert, dass alle Zentren μ in einer gemeinsamen Ebene bleiben. In der Fig. 7 wurden deshalb die obersten bindenden HMO's ψ_{b+} und ψ_{b-} (äquiv. ψ_{+2} und ψ_{-2}) sowie die untersten antibindenden HMO's ψ_{a+} und ψ_{a-} (äquiv. ψ_{+3} und ψ_{-3}) symmetriemässig an das uns interessierende System angepasst. ($D_{10h} \rightarrow D_{2h}$)

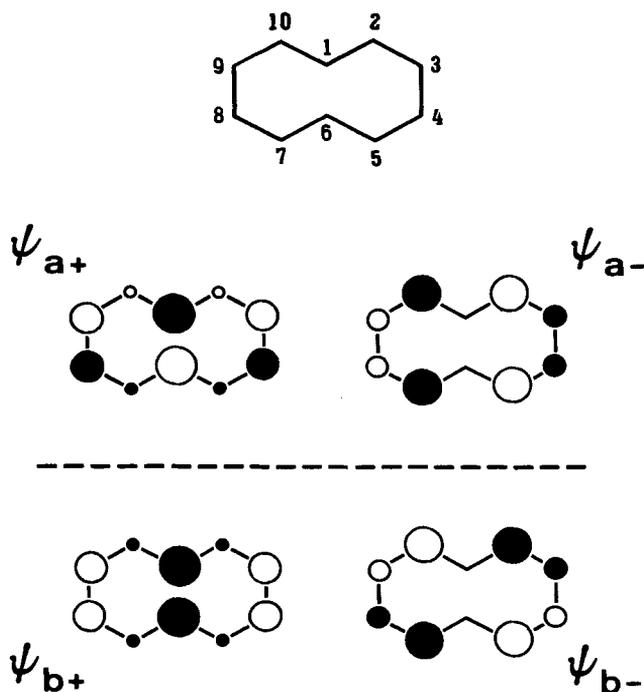


Fig. 7. Schematische Darstellung der untersten antibindenden (ψ_a) und obersten bindenden (ψ_b) Perimeter-MO's

Volle und leere Kreise beziehen sich auf das verschiedene Vorzeichen der LCAO-Koeffizienten $c_{a\mu}$ und $c_{b\mu}$. Die Radien der Kreise sind den Beträgen $|c_{a\mu}|$ bzw. $|c_{b\mu}|$ proportional und die Kreisflächen somit den Quadraten $c_{a\mu}^2$ bzw. $c_{b\mu}^2$.

ψ_{a+} und ψ_{b+} sind symmetrisch, ψ_{a-} und ψ_{b-} antisymmetrisch bezüglich der Spiegelebene durch die Zentren 1 und 6. Im speziellen findet man für ψ_{a+} und ψ_{a-} :

$$\begin{aligned}\psi_{a+} &= 0,447 (\phi_1 - \phi_6) - 0,138 (\phi_2 - \phi_5 - \phi_7 + \phi_{10}) - 0,362 (\phi_3 - \phi_4 - \phi_8 + \phi_9); \\ \psi_{a-} &= 0,425 (\phi_2 + \phi_5 - \phi_7 - \phi_{10}) - 0,263 (\phi_3 + \phi_4 - \phi_8 - \phi_9).\end{aligned}$$

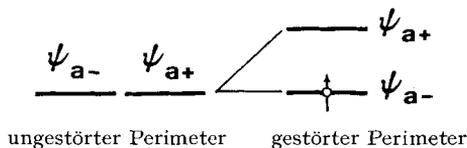
Durch weitere nicht-ebene Deformationen des Perimeters ($D_{2h} \rightarrow C_{2v}$) und vor allem durch den Einfluss der zentral gelegenen Methylengruppe (bzw. des Äthersauerstoffs) wird nun in den 1,6-überbrückten Systemen die Entartung der einzelnen HMO's aufgehoben. Für den Kohlenwasserstoff II und seine Derivate III bis VI ist zu erwarten, dass eine solche Störung vorwiegend auf den induktiven Effekt der Methylenbrücke zurückzuführen ist. Ihr elektronenschiebender Effekt (relativ zum Einfluss eines H-Atoms in einer C-H-Bindung) wächst mit zunehmendem *p*-Charakter des hybriden AO's, mit dem sie an der $C(sp^2)$ - $C(sp^3)$ -Bindung beteiligt ist. Er sollte in II besonders gross sein, da der Winkel C_1 - C_{Methylen} - C_6 nur $100^\circ \pm 1^\circ$ beträgt [5] und somit die beiden in den C-C-Bindungen engagierten AO's der Methylengruppe einen höheren *p*-Charakter haben, als man für Alkylsubstituenten üblicherweise erwartet. (Im Gegensatz dazu liegen die entsprechenden Winkel der zentralen Butan-Gruppierung des *trans*-15,16-Dimethyl-dihydropyrens I bei $114,5^\circ$ [1].) Man würde zunächst vermuten, dass in den Äthern VII und VIII der Sauerstoff, entsprechend seiner höheren Elektronegativität, eine elektronenanziehende Wirkung über die beiden σ -Bindungen auf die Zentren 1 und 6 ausübt, d. h., dass sein Einfluss demjenigen der Methylengruppe entgegengesetzt wäre. Dies umso mehr, als der in aromatischen Äthern üblicherweise auftretende mesomere Effekt, der sonst zu einer Überkompensation des reinen induktiven Effekts führt, wegen der speziellen Geometrie der Oxido-Verbindung VII weitgehend ausfällt. Im Gegensatz zu dieser Annahme hat sich aber bei der Diskussion des induktiven Einflusses von Substituenten auf die Elektronenspektren aromatischer Verbindungen gezeigt, dass bereits der direkte induktive Effekt einsamer Elektronenpaare auf die π -Elektronen eines aromatischen Restes jenen entgegengesetzten Effekt kompensieren und sogar übertreffen kann, der durch die σ -Bindung geleitet wird [16]. Da ein solcher Effekt der freien Elektronenpaare in den vorliegenden Verbindungen durch die relative räumliche Lage der einzelnen Zentren stark begünstigt wird, darf auch in VII die Resultierende der Einflüsse, die der Äthersauerstoff auf das periphere π -Elektronensystem ausübt, im Sinne eines elektronenschiebenden induktiven Effekts gedeutet werden.

Dieser Effekt lässt sich innerhalb des HMO-Modells durch eine positive Änderung der COULOMB-Integrale α_1 und α_6 simulieren, die man demzufolge relativ zu ihrem Standard-Wert α im ungestörten Perimeter als

$$\alpha_1 = \alpha_6 = \alpha + \delta \alpha \quad (\delta \alpha > 0)$$

ansetzt. Die dadurch hervorgerufenen Energieänderungen und die Aufhebung der Entartung von ψ_{a+} und ψ_{a-} hängen von den Quadraten c_{a1}^2 und c_{a6}^2 der Koeffizienten an den überbrückten Zentren 1 und 6 ab. Es ist anhand der Fig. 7 leicht zu erkennen, dass durch die induktive Störung ψ_{a+} stark destabilisiert wird ($c_{a+,1}^2 = c_{a+,6}^2 = 0,2$), während ψ_{a-} , das eine Knotenebene durch die Zentren 1 und 6 aufweist, in der ersten Näherung von der Störung unbeeinflusst bleibt ($c_{a-,1}^2 = c_{a-,6}^2 = 0$). Die Theorie sagt

deshalb voraus, dass ψ_{a-} tiefer liegt als ψ_{a+} , so dass in den Radikal-Anionen von II bis VIII ψ_{a-} und nicht ψ_{a+} durch das ungepaarte Elektron zu besetzen ist (vgl. folgendes Schema).



Die Tab. 3 enthält jene Erwartungswerte für die Spinpopulationen $\varrho_{\mu+}$ und $\varrho_{\mu-}$, die nach dem Verfahren von McLACHLAN unter Verwendung des Parameters $\lambda = 1,2$ [17] und ausgehend von den Quadraten $c_{a+, \mu}^2$ bzw. $c_{a-, \mu}^2$ berechnet wurden. Sie entsprechen der Annahme, dass das ungepaarte Elektron in den Radikal-Anionen der Verbindungen II bis VIII entweder das HMO ψ_{a+} oder das HMO ψ_{a-} besetzt. Für die beiden Sätze äquivalenter Zentren 2, 5, 7 und 10 sowie 3, 4, 8 und 9 ergeben sich dadurch die folgenden Relationen für die Spinpopulationen:

- a) Besetzung von ψ_{a+} : $|\varrho_{2+}| < |\varrho_{3+}|$
- b) Besetzung von ψ_{a-} : $|\varrho_{2-}| > |\varrho_{3-}|$

Die oben angeführten Betrachtungen über den induktiven Einfluss der zentralen Methylengruppe in II bis VI bzw. des Äther-Sauerstoffs in VII und VIII lassen ein Verhältnis der Spinpopulationen entsprechend b) erwarten.

Tabelle 3. Theoretische Erwartungswerte für die π -Spinpopulationen in den Radikal-Anionen des 1,6-Methano- und des 1,6-Oxido-cyclodecapentaens (II bzw. VII). Perimeter-Modell

μ = Stellung; vgl. Formelschemata.
 $c_{a+, \mu}^2$ und $c_{a-, \mu}^2$ = Quadrate der LCAO-Koeffizienten von ψ_{a+} bzw. ψ_{a-} .
 $\varrho_{\mu+}$ und $\varrho_{\mu-}$ = Spinpopulationen, berechnet aus $c_{a+, \mu}^2$ bzw. $c_{a-, \mu}^2$ nach dem Verfahren von Mc LACHLAN [17] mit $\lambda = 1,2$.
 a_{μ} = Kopplungskonstante eines Ringprotons in Stellung μ der Radikal-Anionen von II und VII (Werte in Gauss).

μ	$c_{a+, \mu}^2$	$\varrho_{\mu+}$	$c_{a-, \mu}^2$	$\varrho_{\mu-}$	a_{μ} (II)	a_{μ} (VII)
1	0,200	0,270	0,000	-0,070		
2	0,019	-0,037	0,181	0,237	2,71	3,39
3	0,131	0,152	0,069	0,048	0,101	0,41

Es sollte somit möglich sein, durch den Vergleich von Kopplungskonstanten a_2 und a_3 der Ringprotonen zu entscheiden, ob das einfach besetzte HMO im Radikal-Anion von II und VII symmetrisch (ψ_{a+}) oder antisymmetrisch (ψ_{a-}) ist. Das experimentelle Resultat

$$a'_H \equiv a_2 \gg a''_H \equiv a_3$$

macht es wahrscheinlich, dass sich, in Einklang mit der theoretischen Aussage, die Verteilung der Spinpopulation nach ψ_{a-}^2 und nicht nach ψ_{a+}^2 richtet.

Während also der experimentelle Befund ($a_2 > a_3$) durchaus der Erwartung entspricht, ist die absolute Grösse der beobachteten Kopplungskonstanten a_2 und a_3 im

Widerspruch zu den von der Theorie geforderten Werten. Nach der McCONNELL'schen Gleichung [18]:

$$a_{\mu} = Q \cdot \rho_{\mu} \quad (Q \approx -24 \text{ Gauss})$$

sollten nämlich für eine Besetzung des HMO's ψ_{a-} die folgenden Beträge $|a_2|$ und $|a_3|$ gefunden werden:

$$|a_2 \text{ (theor.)}| \approx 5,7; \quad |a_3 \text{ (theor.)}| \approx 1,2.$$

Ein Vergleich mit den experimentellen Daten (Tab. 3) zeigt, dass die gemessenen Kopplungskonstanten viel kleiner sind als die obigen Erwartungswerte. Um eine Übereinstimmung zwischen den berechneten Spinpopulationen und den experimentellen Daten zu erhalten, müsste man für Q in der McCONNELL'schen Gleichung die Beträge

$$|Q| \approx 10 \text{ Gauss (Kohlenwasserstoff II) bzw. } |Q| \approx 13 \text{ Gauss (Äther VII)}$$

verwenden.

Die Gründe, die zu einer scheinbaren Reduktion des Parameters Q führen, können mannigfaltiger Art sein. An dieser Stelle soll aber nur ein Faktor näher diskutiert werden, der unseres Erachtens ausschlaggebend sein kann: die mangelnde Koplanarität des π -Elektronensystems in den untersuchten Verbindungen. Durch die deutliche Verbiegung des peripheren Rings [5] wird die übliche, in aromatischen Systemen postulierte Orthogonalität zwischen den Orbitalen der σ -Bindungen und den π -Orbitalen empfindlich gestört. Es kommt zu einer endlichen Überlappung zwischen den beiden Funktionstypen und somit zu einer direkten Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in die $1s$ -AO's der C-H- σ -Bindungen (Fig. 8b). Die durch diesen Mechanismus bewirkte zusätzliche Spinpopulation in den $1s$ -AO's besitzt aber das gleiche Vorzeichen wie die Population ρ_{μ} im $2p_z$ -AO des Zentrums μ , welches das betreffende Proton trägt, während bekanntlich die durch σ - π -Spinpolarisation hervorgerufene $1s$ -Population das umgekehrte Vorzeichen aufweist [19] (Fig. 8a) (wie durch den negativen Q -Wert in der McCONNELL'schen Relation angedeutet wird). Die direkte Delokalisation des ungepaarten Elektrons in die $1s$ -AO's eines nicht-ebenen aromatischen Systems entspricht übrigens völlig dem Mechanismus, welchen man für den Grossteil der Spinpopulation an den β -Protonen der Alkylsubstituenten aromatischer Radikal-Ionen verantwortlich macht (Hyperkonjugation) [20]. Sind nun in nicht-planaren Radikal-Ionen beide Mechanismen wirksam – d. h. σ - π -Spinpolarisation und direkte Delokalisation –, so sollte man, des entgegengesetzten Vorzeichens der beiden Effekte

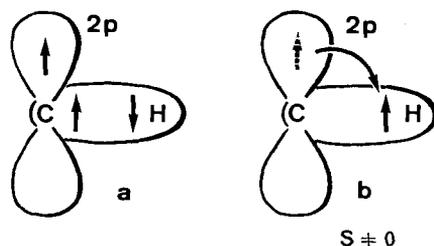


Fig. 8. Schematische Darstellung der Mechanismen zur Erzeugung einer endlichen Spinpopulation am Proton der C-H-Bindung: a) Spinpolarisation, b) Spin-Delokalisation bei endlicher Überlappung.

wegen, eine Reduktion in den effektiven Spinpopulationen erwarten, in extremen Fällen vielleicht sogar eine Umkehr des Vorzeichens.

Die Tatsache, dass die scheinbare Reduktion des Parameters Q im Radikal-Anion von VII weniger ausgeprägt ist als in jenem von II, würde somit darauf hindeuten, dass der Äther VII eine mehr planare Struktur besitzt als der Kohlenwasserstoff II. Andere chemisch-physikalische Eigenschaften der beiden Molekeln, wie die Elektronen- [21] und Protonenresonanz-Spektren [22], weisen in dieselbe Richtung.

Um eine grobe Einsicht in den hier postulierten Effekt zu erhalten, wurde, unter Verwendung der aus der RÖNTGEN-Analyse zur Verfügung stehenden Parameter für die Geometrie des Kohlenwasserstoffs II, ein erweitertes HMO-Modell nach dem Verfahren von HOFFMANN berechnet [23]. In diesem Modell finden für jedes Kohlenstoffzentrum ein $2s$ - und drei orthogonale $2p$ -AO's und für jedes Wasserstoffatom ein $1s$ -AO Verwendung. Die für die Berechnung der 54×54 Matrixelemente notwendigen Energie-Parameter (COULOMB- und Überlappungs-Integrale) entsprachen denen, die in der Arbeit [23] angegeben sind. Ferner wurde unter den gleichen Voraussetzungen ein erweitertes HMO-Modell des *m*-Xylols berechnet, für dessen Radikal-Anion die Kopplungskonstante der Methylprotonen 2,26 Gauss beträgt [24]. In beiden Fällen findet man für die interessierenden Protonen (Ring- und Methylen-Protonen von II, Methylprotonen des *m*-Xylols) nicht verschwindende Beiträge der $1s$ -AO's zum untersten antibindenden MO. Über Einzelheiten dieser Berechnungen soll in anderem Zusammenhang berichtet werden.

Die Änderungen in den Kopplungskonstanten $a'_H \equiv a_2$ und $a''_H \equiv a_3$ der Ringprotonen, als Folge der Substitution von II mit Deuterium (vgl. Tab. 2), sind grösser als analoge Werte, die für aromatische Radikal-Ionen im nicht-entarteten Grundzustand beobachtet wurden [25]. Dies lässt darauf schliessen, dass sich hier, angesichts der relativ geringen Energiedifferenz von ψ_{a+} und ψ_{a-} , der Einfluss des Deuteriums auf die Verteilung der Spinpopulation besonders stark auswirkt (vgl. [26]).

Bezüglich des Radikal-Anions der Dihydronaphtalin-Verbindung IX wurde bereits auf die Tatsache hingewiesen (S. 1501), dass die Kopplungskonstanten der Ringprotonen halb so gross sind wie die entsprechenden Messwerte für das Radikal-Anion des *trans*-1,3-Butadiens. Die Beträge dieser Konstanten $a'_H \equiv a_1$ und $a''_H \equiv a_2$ weichen nicht stark von den theoretischen Erwartungswerten ab (gemessen: $|Q| \approx 21$ Gauss). Da die beiden *cis*-1,3-Butadien-Systeme in IX, im Gegensatz zu den Cyclodecapentaen-Systemen in II bis VIII, eben sind, stützt ein solches Resultat die eingangs erwähnten Argumente.

Die Bildung der relativ stabilen Assoziate des Radikal-Anions von IX mit Alkali-metall-Kationen ist nicht überraschend. Das Kation hält sich wahrscheinlich in der Nähe des Sauerstoffatoms auf. Dafür spricht die Tatsache, dass IX bereits im Dampfzustand an der Metalloberfläche zum Radikal-Anion reduziert wird. Das Sauerstoffatom in IX dürfte beim Elektronentransfer die Rolle der Sauerstoffatome in den ätherischen Lösungsmitteln wie 1,2-Dimethoxyäthan oder Tetrahydrofuran spielen.

Experimentelles

Darstellung der Deuteroderivate III, IV, V, VI und VIII des 1,6-Methano-cyclodecapentaens, bzw. des 1,6-Oxido-cyclodecapentaens. – 2-Deutero-1,6-methano-cyclodecapentaen (III): 4,42 g (20 mMol) 2-Brom-1,6-methano-cyclodecapentaen [6] wurden unter Stickstoffatmosphäre in 15 ml Äther mit 0,6 g (25 mMol) Magnesium in die GRIGNARD-Verbindung übergeführt.

Anschliessende Zersetzung mit schwerem Wasser (99,75% D-Gehalt; E. MERCK AG., Darmstadt) lieferte 2,55 g III (90-proz. Ausbeute)⁵⁾.

2,7-Dideutero-1,6-methano-cyclodecapentaen (IV): 1,50 g (5 mMol) 2,7-Dibrom-1,6-methano-cyclodecapentaen [6] in 50 ml Äther wurden unter Eiskühlung mit 12 ml 0,95 N ätherischem Butyllithium versetzt. Die Hydrolyse der resultierenden Dilithium-Verbindung mit D₂O ergab 0,62 g (86%) IV⁵⁾.

2,10-Dideutero-1,6-methano-cyclodecapentaen (V): Die Verbindung V wurde aus 2,10-Dibrom-1,6-methano-cyclodecapentaen [27] nach der für IV angegebenen Arbeitsvorschrift präpariert (89-proz. Ausbeute)⁵⁾.

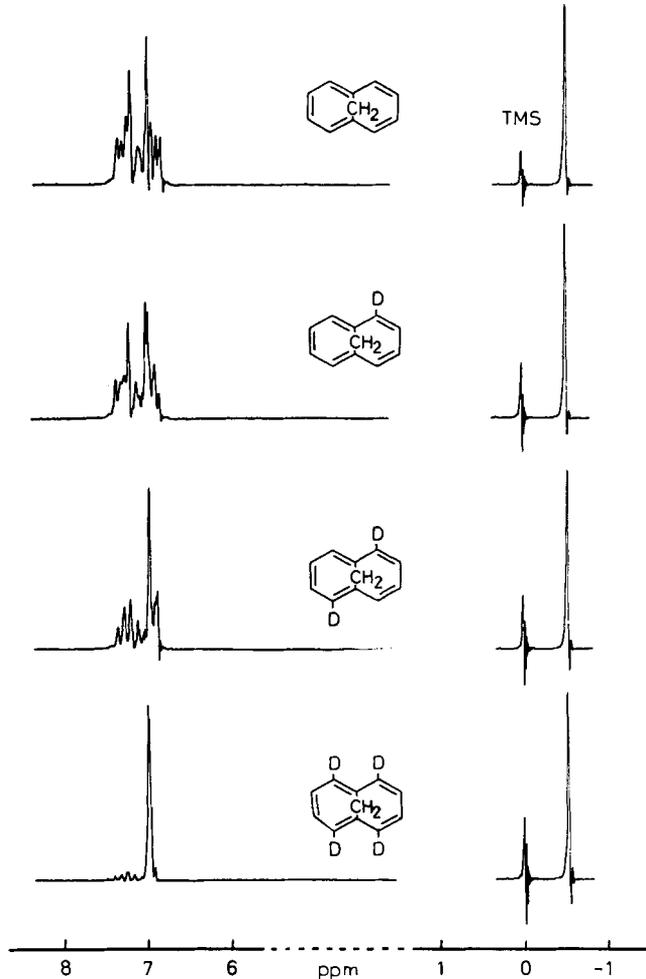


Fig. 9. Protonenresonanz-Spektren des 1,6-Methano-cyclodecapentaens (II) und seiner Deuteroderivate III, IV und VI

Lösungsmittel: Tetrachlorkohlenstoff; interner Standard: Tetramethylsilan (TMS); aufgenommen mittels eines VARIAN-A-60-Spektrometers. Das Spektrum der 2,10-Dideuteroverbindung V ist unter den Aufnahmebedingungen mit jenem des 2,7-Isomeren IV identisch.

⁵⁾ Carboxylierung der metallorganischen Zwischenverbindungen ergab in ähnlichen Ausbeuten die Mono- bzw. Dicarbonsäuren. Die 2,10-Dicarbonsäure liess sich leicht zum inneren Anhydrid cyclisieren; Smp. 196° [27].

2,5,7,10-Tetradeutero-1,6-methano-cyclodecapentaen (VI): 0,50 g 1,6-Methano-cyclodecapentaen (II) wurde unter Stickstoff in einer Mischung von 2 ml Äther, 3 ml Deuterotrifluoressigsäure (98% D-Gehalt; E. MERCK AG., Darmstadt) und 25 mg konz. Schwefelsäure gelöst. Man rührte die rotviolette Lösung 30 Min. bei 20° und versetzte dann mit 6 ml schwerem Wasser. Da sich II in diesem sauren Medium merklich veränderte, konnte die Gleichgewichtseinstellung des NMR-spektroskopisch leicht zu verfolgenden Deuteriumaustausches zwischen II und Deuterotrifluoressigsäure nicht abgewartet werden. Nach dreimaliger Wiederholung der Deuterierungsreaktion wurde VI in etwa 40-proz. Ausbeute isoliert.

Der Vergleich des Protonenresonanzspektrums von VI mit den Spektren von II, III und IV (Fig. 9) zeigt, dass praktisch nur die Ringprotonen in den Stellungen 2, 5, 7 und 10, die den bei tieferem Feld gelegenen Teil des A_2B_2 -Systems ausmachen [22], ausgetauscht wurden. Das Verhältnis der Absorptionsintensität der Ringprotonen in den Stellungen 3, 4, 8 und 9, deren Signale bei höherem Feld auftreten, zur Intensität der Methylenprotonen (Signal bei $\delta = -0,5$ ppm) blieb innerhalb der Messgenauigkeit unverändert 4:2. Dieser Befund wird durch das Massenspektrum gestützt, das einen d_5 -Gehalt von nur 5% anzeigt.

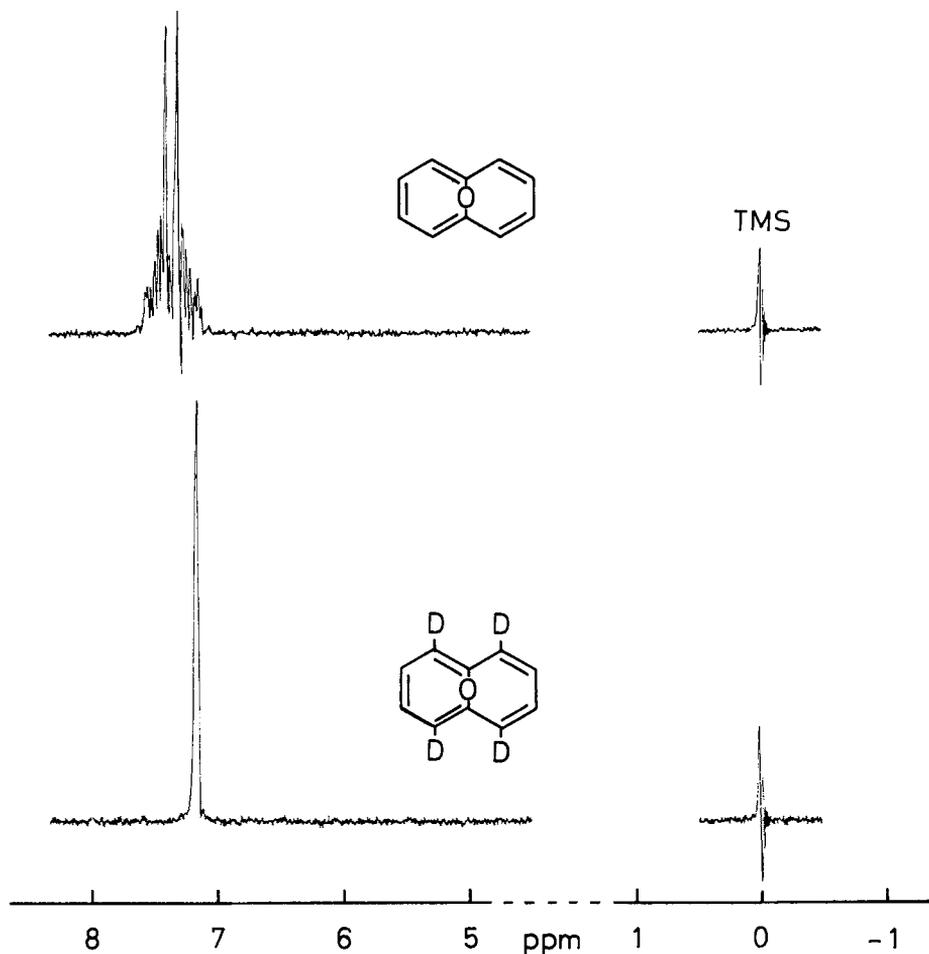


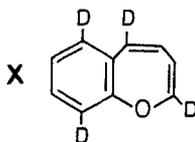
Fig. 10. Protonenresonanz-Spektren des 1,6-Oxido-cyclodecapentaens (VII) und seines Tetradeutero-derivats VIII

Aufnahmebedingungen siehe Legende zu Fig. 9.

Das UV.-Spektrum von VI unterscheidet sich von dem der nicht-deutერიerten Verbindung II (vgl. Fig. 2) nur durch die weniger ausgeprägte Feinstruktur der längstwelligeren Bande bei 350–400 nm. Da zudem alle vier deutერიerten Verbindungen in Schmelzpunkt und Siedepunkt mit II übereinstimmen, ist die Erhaltung des Kohlenstoffgerüsts bei den Deuterierungsversuchen gesichert.

2,5,7,10-Tetradeutero-1,6-oxido-cyclodecapentaen (VIII). 0,72 g (5 mMol) 1,6-Oxido-cyclodecapentaen (VII) wurde in 5 g Dimethylsulfoxid-d₆ (99% D-Gehalt; E. Merck AG.) gelöst und mit 110 mg (1 mMol) sublimiertem Kalium-*t*-butylat versetzt. Dann rührte man 30 Min. bei 25°, hydrolysierte mit schwerem Wasser und extrahierte mit Äther. Chromatographie an neutralem Al₂O₃ und anschliessende Destillation lieferte 0,60 g deutერიertes Produkt, das dem gleichen Austauschprozess nochmals unterworfen wurde. Hiernach erhielt man 0,50 g VIII (68-proz. Ausbeute), das in Smp. und Sdp. mit VII übereinstimmte.

Das NMR.-Spektrum von VIII (Fig. 10) zeigt nur noch ein Singulett bei 2,8 ppm, welches dem bei höherem Feld gelegenen Teil des A₂B₂-Systems im Spektrum der Ausgangsverbindung VII [3] entspricht. In Analogie zu den Verhältnissen beim 1,6-Methano-cyclodecapentaen (II) (vgl. Fig. 9) ist es naheliegend anzunehmen, dass der Protonenaustausch an den Stellungen 2, 5, 7 und 10 stattgefunden hat. Den schlüssigen Beweis hierfür lieferte die Deuteriumverteilung in dem aus VIII durch Isomerisierung an Kieselgel erhaltenen d₄-Benzoxepin; laut NMR-Spektrum liegt eindeutig X vor.



Die massenspektroskopischen Daten für die Verbindungen III, IV, V, VI und VIII sind in Tab. 4 angegeben⁶⁾.

Tabelle 4. Deuteriumverteilung in den Derivaten III, IV, V, VI und VIII des 1,6-Methano-cyclodecapentaens bzw. des 1,6-Oxido-cyclodecapentaens (Werte in Proz., gerundet auf 1/2% bzw. 1% (VI))

	d ₀	d ₁	d ₂	d ₃	d ₄	d ₅
2-Deutero-1,6-methano-cyclodecapentaen (III)	2,0	97,0	0,5			
2,7-Dideutero-1,6-methano-cyclodecapentaen (IV)	0,5	9,5	90,0			
2,10-Dideutero-1,6-methano-cyclodecapentaen (V)	0,5	6,0	93,5			
2,5,7,10-Tetradeutero-1,6-methano-cyclodecapentaen (VI)				4	24	67
2,5,7,10-Tetradeutero-1,6-oxido-cyclodecapentaen (VIII) ⁷⁾			<0,5	4,0	95,5	

Darstellung und Stabilität der Radikal-Anionen. – Die Radikal-Anionen wurden durch Reduktion der entsprechenden Verbindungen mit Alkalimetallen in 1,2-Dimethoxyäthan-Lösung dargestellt. Während die rotfarbenen Lösungen der Radikal-Anionen des 1,6-Methano-cyclodecapentaens (II) und seiner Deuteroderivate III, IV, V und VI auch bei Zimmertemperatur relativ stabil waren, erwiesen sich die Radikal-Anionen der Ätherverbindungen VII, VIII und IX sogar bei tiefen Temperaturen (–70° bis –80°) als unbeständig.

Die Halbwertszeit der Radikal-Anionen von VII und VIII betrug bei –70° nur wenige Minuten und war somit von gleicher Grössenordnung wie die Dauer einer raschen ESR-Aufnahme. Mit dem Verschwinden der ursprünglichen Spektren (Fig. 5A und 5B) traten sofort andere Spektren auf, die mit jenen der Radikal-Anionen des Naphtalins (im Falle von VII) bzw. des

⁶⁾ Die Aufnahme der Massenspektren verdanken wir den Herren Dr. W. R. ROHN und Dipl.-Chem. M. WIESEL.

⁷⁾ Diese Werte wurden aus der Massenverteilung des Bruchstückes Naphtalin errechnet, da der Molekelpikot weniger als 10% ausmacht.

1,4,5,8-Tetradeuteronaphtalins (im Falle von VIII; vgl. Fig. 11) identifiziert wurden. Die Beobachtung, dass sich VIII in das 1,4,5,8-Tetradeuteronaphtalin umwandelt, entspricht der Erwartung, wonach die C9-C10-Querbindung des Naphtalins zwischen den in VII überbrückten Zentren 1 und 6 zustande kommt.

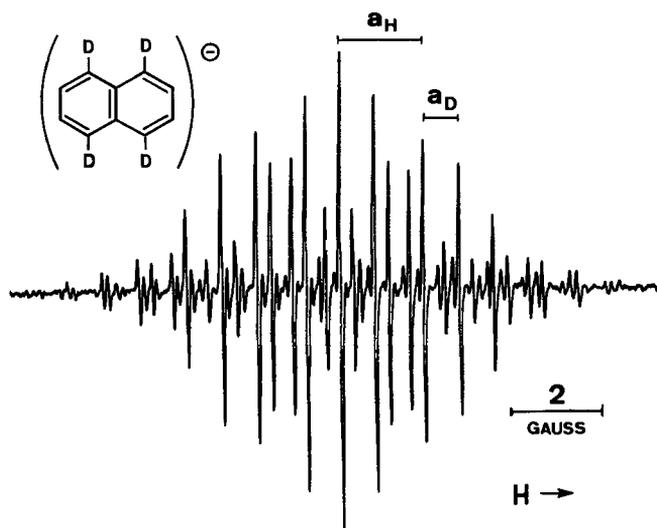


Fig. 11. ESR.-Spektrum des Radikal-Anions des 1,4,5,8-Tetradeuteronaphtalins, eines Umwandlungsproduktes von VIII (vgl. Text)

Aufnahmebedingungen wie für die Spektren in der Fig. 3.

Für die Lebensdauer des Radikal-Anions von IX betrug die Halbwertszeit bei -80° ca. 4–5 Wochen. Das ursprüngliche Spektrum (Fig. 6A) verlor allmählich an Intensität, um von einem anderen Spektrum verdrängt zu werden, das ebenfalls dem Radikal-Anion des Naphtalins zuzuschreiben ist.

Versuche, aus 1,6-Methano-cyclodecapentaen (II) durch Auflösen in konz. Schwefelsäure das Radikal-Kation zu erzeugen, scheiterten.

Die vorliegende Arbeit wurde vom SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Projekt Nr. 2766) unterstützt.

SUMMARY

The ESR.-spectra of the radical anions of 1,6-methano-cyclodecapentaene (II) and of 1,6-oxido-cyclodecapentaene (VII), as well as of some of their deuterio-derivatives, are reported. The observed spin populations are in essential agreement with the predictions derived from a simple HMO-model, if the electron repelling effect of the bridging groups is included. The reduced width of the spectra may be due to direct leakage of the unpaired electron into the CH- σ -orbitals, as a consequence of the breakdown of σ - π -orthogonality in the non-planar π -electron systems.

Laboratorium für Organische Chemie
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich
Institut für Organische Chemie
der Universität Köln

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] F. GERSON, E. HEILBRONNER & V. BOEKELHEIDE, *Helv.* **47**, 1123 (1964).
[2] E. VOGEL & H. D. ROTH, *Angew. Chem.* **76**, 145 (1964).
[3] E. VOGEL, M. BISKUP, W. PRETZER & W. A. BÖLL, *Angew. Chem.* **76**, 785 (1964); I. SONDEHEIMER & A. SHANI, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 3168 (1964).
[4] E. VOGEL, W. MECKEL & W. GRIMME, *Angew. Chem.* **76**, 786 (1964); E. VOGEL und Mitarbeiter, unveröffentlichte Resultate.
[5] M. DOBLER & J. D. DUNITZ, persönliche Mitteilung.
[6] E. VOGEL & W. A. BÖLL, *Angew. Chem.* **76**, 784 (1964); *Angew. Chem., internat. Edit.* **3**, 642 (1964).
[7] V. BOEKELHEIDE & J. B. PHILLIPS, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 1545 (1963).
[8] J. N. MURRELL, *The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules*, London 1963.
[9] J. R. PLATT, *J. chem. Physics* **17**, 484 (1949); siehe auch: J. R. PLATT, *Systematics of the Electronic Spectra of Conjugated Molecules*, Chicago 1964.
[10] E. WELTIN, J.-P. WEBER & E. HEILBRONNER, *Theoret. chim. Acta* **2**, 114 (1964).
[11] R. G. PARR, *Quantum Theory of Molecular Electronic Structure*, New York - Amsterdam 1963.
[12] J.-P. WEBER, G. HOHLNEICHER & E. HEILBRONNER, unveröffentlichte Arbeiten.
[13] D. H. LEVY & R. J. MYERS, *J. chem. Physics* **41**, 1062 (1964).
[14] N. M. ATHERTON & S. I. WEISSMAN, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 1330 (1961); H. L. STRAUSS, T. J. KATZ & G. K. FRAENKEL, *ibid.* **85**, 2360 (1963); E. DE BOER & E. L. MACKOR, *ibid.* **86**, 1513 (1964); *Proc. chem. Soc.* **1963**, 23; N. NISHIGUSHI, Y. NAKAI, K. NAKAMURA, K. ISHIZU, Y. DEGUCHI & H. TAKAKI, *J. chem. Physics* **40**, 241 (1964); J. R. BOLTON, *ibid.* **41**, 2455 (1964).
[15] R. L. WARD, *J. chem. Physics* **36**, 1405 (1962); E. KÖNIG & H. FISCHER, *Z. Naturforsch.* **17a**, 1063 (1962); P. B. AYSOUGH & R. WILSON, *Proc. chem. Soc.* **1962**, 229; *J. chem. Soc.* **1963**, 5412; E. A. C. LUCKEN, *ibid.* **1964**, 4234; G. R. LUCKHURST & L. E. ORGEL, *Mol. Physics* **7**, 297 (1963-64); N. M. ATHERTON & A. E. GOGGINS, *ibid.* **8**, 99 (1964); F. GERSON & W. L. F. ARMAREGO, *Helv.* **48**, 112 (1965).
[16] J. N. MURRELL & K. L. McEWEN, *J. chem. Physics* **25**, 1143 (1956); J. N. MURRELL & A. GODFREY, persönliche Mitteilung.
[17] A. D. McLACHLAN, *Mol. Physics* **3**, 233 (1960).
[18] H. M. McCONNELL, *J. chem. Physics* **24**, 632 (1956).
[19] S. I. WEISSMAN, *J. chem. Physics* **25**, 890 (1956); H. M. McCONNELL & D. B. CHESNUT, *ibid.* **28**, 107 (1958); H. M. McCONNELL, *ibid.* **28**, 1188 (1958).
[20] J. P. COLPA & E. DE BOER, *Mol. Physics* **7**, 333 (1963).
[21] H. R. BLATTMANN, J.-P. WEBER, G. HOHLNEICHER & E. HEILBRONNER, unveröffentlichte Resultate.
[22] H. GÜNTHER, persönliche Mitteilung.
[23] R. HOFFMANN, *J. chem. Physics* **39**, 1397 (1963).
[24] J. R. BOLTON & A. CARRINGTON, *Mol. Physics* **4**, 497 (1961).
[25] M. R. DAS & G. K. FRAENKEL, *J. chem. Physics* **42**, 792 (1965); G. K. FRAENKEL, *Euchem Conference on «Chemical Aspects of Electron Spin Resonance»*, Cirencester, England, March 1965.
[26] J. R. BOLTON, A. CARRINGTON, A. FORMAN & L. E. ORGEL, *Mol. Physics* **5**, 43 (1962); A. CARRINGTON, *Quart. Rev.* **17**, 67 (1963); R. G. LAWLER, J. R. BOLTON, G. K. FRAENKEL & T. H. BROWN, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 520 (1964).
[27] E. VOGEL & W. A. BÖLL, unveröffentlichte Versuche.
-