

## ***cis/trans*-Isomerisierung von 2,2'-Diethyl-5,5'-dimethoxy-4,4'-binaphthyliden-1,1'-dion über eine radikalische Zwischenstufe**

**Hartmut Laatsch und Andreas Kral**

Göttingen, Institut für Organische Chemie der Georg-August-Universität

**Manfred Friedrich**

Jena, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität

Eingegangen am 3. April bzw. 19. Juli 1995

### ***cis/trans*-Isomerization of 2,2'-Diethyl-5,5'-dimethoxy-4,4'-binaphthylidene-1,1'-dione from a Radical Intermediate**

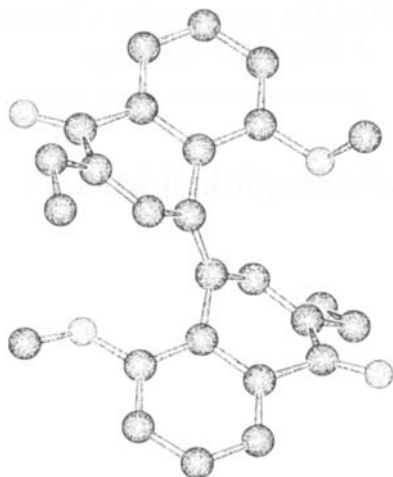
**Abstract.** The  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of 2,2'-diethyl-5,5'-dimethoxy-4,4'-binaphthylidene-1,1'-dione (**1**) shows flat-topped peaks at room temperature. At higher temperatures sharp peaks are observed while at deep temperatures the spectrum consists of two separated sets of lines. We propose a *cis/trans*-

isomerization with coalescence at room temperature. The rate constants of this isomerization were obtained by dynamic line shape analysis, and an energy barrier of about  $74 \text{ kJ mol}^{-1}$  was calculated. The intermediate biradical was proved by ESR spectroscopy.

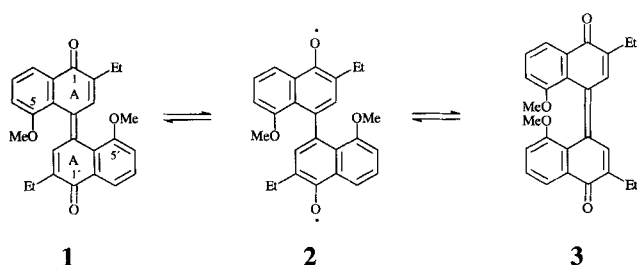
Im Gegensatz zu anderen 4,4'-Binaphthyliden-1,1'-dionen [1] ergibt 2,2'-Diethyl-5,5'-dimethoxy-4,4'-binaphthyliden-1,1'-dion (**1**) im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei Raumtemperatur nur sehr breite Signale, an denen keine Feinstruktur erkennbar ist. Ursache hierfür sind konfigurative Veränderungen, die bereits bei  $20^\circ\text{C}$  (= Koaleszenztemperatur  $T_c$  bei 200 MHz) mit hinreichender Geschwindigkeit ablaufen. Bei  $100^\circ\text{C}$  zeigt das Spektrum dagegen hochaufgelöste Signale, wie sie für ein einheitliches Dion **1** mit äquivalenten Molekülhälften erwartet und bei anderen Verbindungen der Reihe auch bei tieferer Temperatur gefunden werden [1]. Das Auftreten eines doppelten Signals unterhalb von  $0^\circ\text{C}$  beweist daher zwei diskrete Spezies, die nach der Integralhöhe bei  $-25^\circ\text{C}$  im Verhältnis 27:73 vorliegen. Verantwortlich ist nach der Differenz der chemischen Verschiebungen nicht eine Konformationsänderung, sondern eine mit ungewöhnlicher Leichtigkeit bereits bei Raumtemperatur aus dem elektronischen Grundzustand ablaufende *cis/trans*-Isomerisierung. Verbindung **1/3** ergänzt damit die wenigen bereits bei Raumtemperatur ablaufenden Isomerisierungen von C,C-Doppelbindungen um ein weiteres Beispiel.

Grundsätzlich können 4,4'-Binaphthylidendione in zwei Konfigurationen **1/3** auftreten. Durch die sterisch anspruchsvollen Methoxysubstituenten an C-5 und C-5' in **1** oder **3** und selbst durch die Wechselwirkung der *peri*- und 3,3'-Wasserstoffatome in Verbindungen vom Typ **5** können sich die Molekülhälften der Dione nicht koplanar einstellen. Die chinoiden Ringe sind nach semiempirischen Rechnungen vielmehr sesselartig verbogen, wodurch gleichzeitig ein paralleler Versatz der Molekülhälften von ca. 0,1 nm resultiert (s. Abb. 1). Jede Konfiguration sollte daher in wenigstens zwei Konformationen mit *cisoider* oder *transoider* Anordnung der Ringe A auftreten können, zwischen denen thermisch oder photochemisch induzierbare Übergänge zu erwarten sind: Ganz entsprechende Konformationsänderungen sind z. B. bei den strukturell verwandten Binaphthylidendionen [2] für deren Thermo- und Photochromie verantwortlich.

Mit der *trans-transoiden* Anordnung der Ringe (s. Abb. 1) nimmt **1** nach PM3-Rechnungen die thermodynamisch stabilste Anordnung ein. Das *trans*-Isomer **1** in der *cisoiden* Konformation und das *cis*-Isomer **3** in der *transoiden* Konformation sind zwar energiegleich;



**Abb. 1** Schakal-Plot von 2,2'-Diethyl-5,5'-dimethoxy-4,4'-binaphthyliden-1,1'-dion (**1**) nach PM3-Rechnungen in der thermodynamisch stabilsten *trans-transoiden* Anordnung



die NMR-Spektren der beiden Binaphthylidendion-Isomeren weisen jedoch eindeutig auf unterschiedliche *Konfigurationen* **1** und **3**, also auf eine *trans-transoid/cis-transoid*-Isomerisierung hin: Im Tieftemperaturspektrum ergeben die Methoxyprotonen Singulets bei  $\delta = 3,84$  und  $3,04$  ppm, wobei die auffällige Hochfeldverschiebung des zweiten Signals kaum anders als durch einen Anisotropieeffekt, der von dem benzoiden Ring der zweiten Molekülhälfte des *cis*-Isomers **3** ausgeht, erklärlich ist. Auch die Protonen 6-,6'-H erfahren eine ähnliche Hochfeldverschiebung; ihre Signale liegen im Hauptisomeren **1** bei  $\delta = 7,25$  ppm, in der Nebenkomponeute dagegen bei  $\delta = 6,80$  ppm. Ähnliche Anisotropieeffekte wurden z.B. auch bei 5,5',8,8'-Tetramethoxy-1,1'-binaphthylen beobachtet [3].

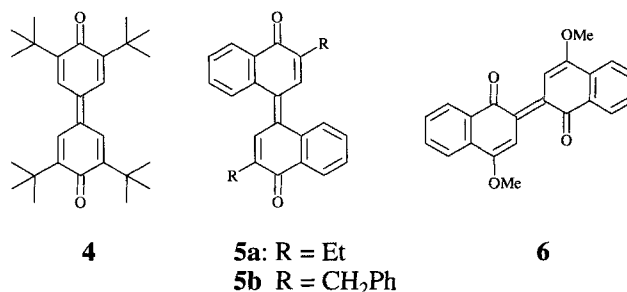
Im stereochemisch unbeeinflussten Diphenochinon **4** absorbieren die chinoiden Protonen mit  $\delta = 7,70$  ppm bei einer ähnlichen Verschiebung wie die der Nebenkomponeute **3** ( $\delta = 7,95$  ppm). Die auffällig starke Hochfeldverschiebung des 3,3'-Signals in **1** ( $\delta = 7,40$  ppm) sowie in allen anderen bisher beschriebenen Diphenochinonen vom Typ **5** ( $\delta \approx 7,3$ – $7,6$  ppm) ist daher ebenfalls auf einen Anisotropieeffekt zurückzuführen!

Aus den Rechnungen folgt für **1** eine Stabilisierung gegenüber **3** um  $3,4$  kJ mol<sup>-1</sup> im Grundzustand, was

mit dem Meßwert ( $2,3$  kJ mol<sup>-1</sup> bei  $-20$  °C aus der Population der Zustände) recht gut übereinstimmt.

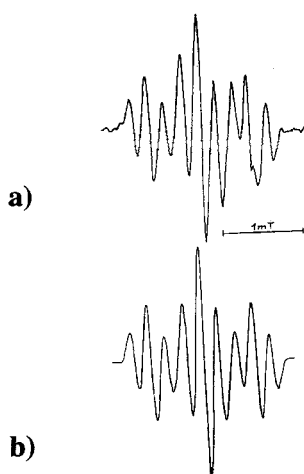
Für **5a** berechnet man für die *transoiden* Doppelbindungs-Isomeren eine mit  $\Delta H = 3,30$  kJ mol<sup>-1</sup> nahezu identische Energiedifferenz der Grundzustandsenergien wie bei **1/3**. Dennoch sind bei 500 MHz nur kleine Signale des *cis*-Isomeren erkennbar, deren Intensitätsverhältnis ( $\sim 1:5$  bei  $20$  °C,  $1:10$  bei  $-55$  °C) einem Energieunterschied von  $\sim 4$  kJ mol<sup>-1</sup> entspricht.

Durch Linienformanalyse der temperaturabhängigen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren mit dem Programm DNMR5 [4] ließen sich für **1** bzw. **3** die Geschwindigkeitskonstanten der *cis/trans*-Isomerisierung zwischen  $-25$  und  $+110$  °C hinreichend genau bestimmen. Die auf übliche Weise erhaltenen Aktivierungsparameter (Tab. 1, s. exp. Teil) sind wie erwartet ganz erheblich niedriger als in nicht oder schwach konjugierten Systemen [5, 6]: Experimentell gefunden wurde für **1/3** eine Arrhenius-Aktivierungsenergie von  $74$  kJ mol<sup>-1</sup>, was sich am ehesten mit der *cis/trans*-Isomerisierung von Cyaninen vergleichen läßt, für die (bei getrennten Ionenpaaren) Barrieren um  $60$  kJ mol<sup>-1</sup> gemessen wurden [7]; auch die Isomerisierung von Stilben-Radikalkationen weist ähnliche Werte auf [8]. Die mit  $\Delta S > 12$  J mol<sup>-1</sup> grad<sup>-1</sup> recht hohe positive Aktivierungsentropie liegt in der gleichen Größenordnung wie bei der thermischen Isomerisierung von 2,3-Di-*tert*.-butyl-but-2-en [9]; der Wert kann durch den starken Einfluß der Meßbedingungen auf das Ergebnis jedoch nur den Trend wiedergeben und soll nicht weiter diskutiert werden.



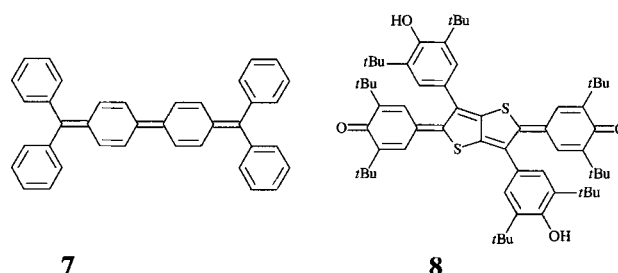
Bei der thermischen Isomerisierung von **1/3** muß bei einem Torsionswinkel von  $90^\circ$  eine Zwischenstufe **2** auftreten, bei der die Doppelbindung vollständig entkoppelt ist und die Spins beider Molekülhälften voneinander unabhängig sind, was zur Farbigkeit des Chromophors beitragen könnte (atropes Diradikal). Entsprechend ist auch versucht worden, die tiefe Farbe von Russigs Blau (**6**) oder seinen Derivaten über einen derartigen Radikalcharakter zu erklären. ESR-Messungen waren jedoch früher wie auch bei unseren jetzigen Nachmessungen an **6** und einigen seiner Derivate erfolglos. Dagegen zeigten die Dione **1/3**, **5a** und **5b** im festen Zustand und in Chloroformlösung bei Raumtemperatur

und bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  starke ESR-Signale: Das Dion **1/3** ergab ein ESR-Spektrum aus drei sich überlagernden Hyperfeinstrukturlinien mit einem Intensitätsverhältnis von 1:2:1 ( $g = 2,005$ , Kopplungskonstante  $A = 0,6\text{ mT}$ ). In Lösung nimmt die Linienbreite mit zunehmender Temperatur ab, womit sich die Auflösung verbessert und weitere kleinere Kopplungen sichtbar werden. Jedoch erst nach kurzzeitigem Erhitzen der Chloroformlösung im geschlossenen Röhrchen auf  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  und anschließender Messung bei  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$  wird ein hochaufgelöstes Hyperfeinspektrum bestehend aus drei Gruppen von je drei Linien gefunden ( $A_1 = 0,62\text{ mT}$ ,  $A_2 = 0,2\text{ mT}$ ,  $\Delta H_{pp} = 0,10\text{ mT}$ ), was auf die Kopplung des freien Elektrons mit zwei Paaren von jeweils zwei äquivalenten Protonen hindeutet. Eine solche Kopplung ist für das doppelte Monoradikal **2** für jede der beiden durch die Verdrehung um  $90^{\circ}$  entkoppelten  $\pi$ -Systeme zu erwarten. Dies entspricht der berechneten Spindichte, die für **2** hohe Werte an den Atomen 7 und 8 (Kopplungskonstante  $A_1$ ), dagegen niedrige Werte an den Atomen 3 und 6 (Kopplungskonstante  $A_2$ ) erwarten läßt. Die Übereinstimmung der Kopplungskonstanten (Spindichten) für jeweils zwei Protonen ist zufällig und läßt sich nicht aus Symmetriebetrachtungen ableiten. Ein mit diesen Daten berechnetes ESR-Spektrum stimmt mit den experimentellen Ergebnissen befriedigend überein (s. Abb. 2). Die bei  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhaltene hohe Auflösung geht durch vorübergehendes Abkühlen auf  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  verloren (es sind nur noch drei schlecht aufgelöste Linien erkennbar) und wird erst durch nochmaliges kurzzeitiges Aufheizen bis zum Siedepunkt von Chloroform regeneriert. Wir erklären dieses Phänomen durch auskristallisierendes Material, das sich erst in der Hitze völlig löst, in der undurchsichtig roten Lösung jedoch nicht erkennbar ist.



**Abb. 2** ESR-Spektrum des Dions **1/3**. a) gemessen,  $T = 55\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{CHCl}_3$ ; b) berechnet mit den Parametern  $A_1 = 0,62\text{ mT}$ ,  $A_2 = 0,2\text{ mT}$ ,  $\Delta H_{pp} = 0,10\text{ mT}$  (Lorentzform)

Denkbar wäre auch das Aufbrechen von Assoziaten, wie dies bei einem Dichlorderivat von **7** beobachtet wurde [10].



Durch Vergleich mit einer  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{ H}_2\text{O}$ -Eichprobe wurde bei **1/3** ESR-spektroskopisch eine Radikalkonzentration von  $7 \times 10^{17}$  Spins/g ( $4,5 \times 10^{-4}\text{ M}$  im Feststoff) festgestellt. Daraus läßt sich ableiten, daß der Radikalzustand ein echtes Zwischenprodukt der **1/3**-Isomerisierung ist, das nur um ca.  $20\text{ kJ mol}^{-1}$  energiereicher ist als **1/3** im  $S_0$ -Zustand. Die unerwartet hohe Barriere von etwa  $54\text{ kJ mol}^{-1}$  für seinen Übergang in einen der  $S_0$ -Zustände **1** oder **3** muß wohl durch die damit einhergehende Verbiegung des im Radikal sicherlich planaren Kohlenstoffskeletts der beiden Hälften erklärt werden.

Auch die Dione **5a** und **5b** ergaben als Festkörper und in Lösung intensive Radikalsignale. Die Phenylsubstituierte Probe **5b** zeigt zwei unterschiedliche Signale (verschiedene Radikale?), wobei das bei höherem  $g$ -Faktor in Lösung in ein Hyperfeinspektrum aufspaltete. Auch hier wird die Auflösung bei  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$  durch kurzes Erhitzen des geschlossenen Röhrchens auf  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  wesentlich verbessert. Die Multipletstruktur weist darauf hin, daß eine Kopplung mit 4 Protonen vorliegt, wobei diese jedoch nicht ganz äquivalent sind; möglicherweise existieren weitere schwache Kopplungen, die nicht aufgelöst wurden. Die Simulation ergab daher keine exakte Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum.

Für die Probe **5a** wurde schon im Festkörper ein ausserordentlich intensives Radikalsignal gefunden, wesentlich intensiver als bei **5b**. Es sind drei Linien zu erkennen, die durch eine starke Kopplung mit zwei äquivalenten Protonen hervorgerufen werden. Die Probe ergibt in Chloroform zusätzlich eine weitere nicht aufgelöste Linie, die allerdings ähnlich wie bei **5b** von einer Verunreinigung stammen könnte.

Durch zweifaches Erhitzen auf  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  in geschlossenen Röhrchen wird ein intensives, hervorragend aufgelöstes Hyperfeinspektrum erhalten, in dem die Verunreinigung nicht mehr erkennbar ist. Deutlich wird die starke Kopplung mit zwei äquivalenten Protonen ( $A = 0,7\text{ mT}$ ) sowie weitere kleinere Kopplungen, die jedoch nicht eindeutig zugeordnet werden konnten.

**Tab. 1** Geschwindigkeitskonstanten [ $s^{-1}$ ] der *cis/trans*-Isomerisierung von **1/3** in  $C_2D_2Cl_4$ 

T [°C]	-19	-1,1	5,8	10,7	15,6	21,3	27,1	30,2	40,2	50,2	59,7	69,7
k (Me <sup>a</sup> )	0,5	3,7	8,4	19,7	23,5	62	83	129	295	688	1873	3850
k (Ar <sup>b</sup> )	1,15	3,7	—	19,69	24,0	60,0	82,5	119,8	300,0	680,0	1800	3399

a) aus der Linienform der Methylsignale berechnet; b) aus der Linienform der Aromatensignale berechnet

Die Binaphthylidendione **1/3**, **5a** und **5b** entsprechen in ihrem Verhalten dem Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoff **7**, ohne jedoch dessen große Sauerstoffempfindlichkeit zu zeigen. Offensichtlicher ist die Verwandtschaft mit dem Chinon **8**, das als Modellsubstanz zu Untersuchungen an **7** eingesetzt wurde [11], aber weniger leicht zugänglich ist als 4,4'-Binaphthyliden-1,1'-dione. Wie **8** zeigt auch **1/3** – nicht jedoch **5a/5b** – im festen Zustand ein Triplett-Signal mit einer axialen Nullfeldaufspaltung von  $D = 0,6 \text{ cm}^{-1}$  und einer rhombischen Nullfeldaufspaltung von  $E = 0,2 \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda = E/D = 1/3$  [12]). Unerwartet und bei **8** offenbar nicht beobachtet ist allerdings, daß dessen Intensität zeitabhängig ist: Frisch hergestellte **1/3**-Proben ergeben im festen Zustand und in Lösung ein recht intensives Triplett-Diradikal. Dessen Intensität nimmt mit der Zeit ab und ist nach 2 Jahren gerade noch nachweisbar. Kurzes Erwärmen der festen oder gelösten Probe auf  $55 \text{ °C}$  löscht das Signal irreversibel. Nach der Vorgeschichte der Proben kann es sich hierbei nur um einen aus der Synthese konservierten Triplett-Zustand handeln; ein stabiler Triplett-Grundzustand ähnlich wie in Bis-galvinoxylen [13] liegt bei **1/3** nicht vor und ist nach PM3-Rechnungen auch nicht zu erwarten.

Herrn Dr. D. S. Stephenson, Universität München danken wir für seine Unterstützung bei den Arbeiten mit DNMR5, Frau C. Zolke und Herrn R. Machinek (Göttingen) für die Aufnahme der NMR-Spektren und der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für Sach- und Personalmittel.

## Beschreibung der Versuche

### 2,2'-Diethyl-5,5'-dimethoxy-4,4'-binaphthyliden-1,1'-dion (**1**), verbesserte Vorschrift

500 mg (1,25 mmol) 2-Ethyl-5-methoxy-1-naphthol [14] wurden mit so viel  $CH_2Cl_2$  (10 % Pyridin enthaltend) aufgenommen, daß das Naphthol gerade in Lösung ging, und mit 5 g frisch gefälltem Silberoxid versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 1 h mit Ultraschall beschallt, vom Silberoxid über Celite abfiltriert und der Rückstand mehrfach mit  $CH_2Cl_2$  gewaschen. Der Eindampfdruckstand wurde durch Filtration über Kieselgel 60 (HF<sub>254</sub> für die Dünnschicht-Chromatographie,

Fa. Merck,  $15 \times 3 \text{ cm}$ ,  $CH_2Cl_2/0,5\% \text{ CH}_3OH$ ) von polaren Verunreinigungen befreit; an anderen Kieselgel-Fabrikaten trat partielle Zersetzung ein. Nach Kristallisation aus Cyclohexan/Ethylacetat (7 : 3) erhielt man 280 mg (56%) **1/3** als dunkelbraune metallisch glänzende Nadelchen mit Fp.  $154 \text{ °C}$  (Lit. [1]  $155 \text{ °C}$  u. Zers.).

**1**:  $^1H$ -NMR ( $C_2D_2Cl_4$ , 200 MHz,  $-24,9 \text{ °C}$ ):  $\delta = 7,90$  (d,  $J = 8 \text{ Hz}$ ; 2 H, 8-,8'-H), 7,64 (t,  $J = 8 \text{ Hz}$ ; 2 H, 7-,7'-H), 7,41 (s, 2 H, 3-,3'-H), 7,26 (d,  $J = 8 \text{ Hz}$ ; 2 H, 6-,6'-H), 3,84 (s, 6 H, 2 OMe), 1,58 (m, 4 H, 2  $CH_2$ ), 1,07 (s, 6 H, 2 Me). **3**:  $\delta = 7,96$  (s, 2 H, 3-,3'-H), 7,83 (d,  $J = 8 \text{ Hz}$ ; 2 H, 8-,8'-H), 7,50 (t,  $J = 8 \text{ Hz}$ ; 2 H, 7-,7'-H), 6,84 (d,  $J = 8 \text{ Hz}$ ; 2 H, 6-,6'-H), 3,04 (s, 6 H, 2 OMe), 2,40 (m, 4 H, 2  $CH_2$ ), 1,26 (t,  $J = 8 \text{ Hz}$ ; 6 H, 2 Me).

Messung bei  $110 \text{ °C}$ :  $\delta = 7,87$  (d,  $J = 8 \text{ Hz}$ ; 2 H, 8-,8'-H), 7,60 (s, 2 H, 3-,3'-H), 7,46 (t,  $J = 8 \text{ Hz}$ ; 2 H, 7-,7'-H), 7,02 (d,  $J = 8 \text{ Hz}$ ; 2 H, 6-,6'-H), 3,48 (s, 6 H, 2 OMe), 2,52 (q,  $J = 8 \text{ Hz}$ ; 4 H, 2  $CH_2$ ), 1,12 (t,  $J = 8 \text{ Hz}$ ; 6 H, 2 Me).

## Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten

Die  $^1H$ -NMR-Messungen zur Kinetik der Isomerisierung von **1** wurden an einem Varian XL-200 Spektrometer (200 MHz) in  $C_2D_2Cl_4$  mit Tetramethylsilan als internem Standard in einem Temperaturbereich von  $-26$  bis  $+110 \text{ °C}$  durchgeführt, die Umwandlung der VXR-Daten in das DNMR5-Format erfolgte mit SPOT (Version 6.0). Im gesamten Temperaturbereich wurden a) für die Ethylsignale die Besetzungszahlen, Kopplungskonstanten, Relaxationszeiten und Geschwindigkeitskonstanten, im Tieftemperaturbereich zusätzlich auch die chemischen Verschiebungen und b) für die Aromatensignale nur die Geschwindigkeitskonstanten und die Relaxationszeiten ausgehend von den unter a) erhaltenen Ergebnissen optimiert (s. Tab. 1). Die Auswertung erfolgte mit dem Programm DNMR5 [4], Ergebnisse s. Tab. 2.

**Tab. 2** Aktivierungsparameter der *cis/trans*-Isomerisierung von **1/3** durch Linienformanalyse der  $CH_3-CH_2$ - und Aromatensignale

	$CH_3CH_2$ -Gruppe <sup>a</sup> )	Aromatensignale <sup>b</sup> )
Wertepaare	12	11
r	0,999	0,994
$E_a$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$73,9 \pm 1,5$	$68,4 \pm 1,5$

a) aus der Linienform der Methylsignale berechnet;

b) aus der Linienform der Aromatensignale berechnet

### ESR-Spektren

Die Messungen erfolgten an einem ESR 300 Spektrometer (Zentrum für Wissenschaftlichen Gerätebau der Akademie der Wissenschaften der DDR) im X-Band ( $\nu = 9$  GHz). Die Meßtemperatur wurde durch einen temperierten  $N_2$ -Gasstrom eingestellt (Tieftemperatureinheit TEL). Bei **5a** wurde die beste Anpassung an das Experiment (Lösung in  $CHCl_3$  im geschlossenen Röhrchen kurz auf  $100$  °C erhitzt, Messung dann bei  $55$  °C) mit den folgenden Parametern erhalten:  $A_1 = 0,69$  mT,  $A_2 = 0,21$  mT,  $A_3 = 0,07$  mT,  $\Delta H_{pp} = 0,07$  mT (Lorentzform).

### semi-empirische Rechnungen

Die Berechnungen zur Stabilität des Triplett-Zustandes wurden mit MOPAC 6.0 von N. L. Allinger, Univ. of Georgia durchgeführt. Die PM3-Parameter wurden einer Arbeit von J. J. P. Stewart [15] entnommen. Die für die Rechnung benötigte Geometrie der Moleküle wurde durch Kraftfeldrechnung mit dem Programm PCModel PI (Serena Software, Version 3.0) mit den Parametern von Allinger [16] ermittelt.

### Literatur

- [1] A. Kral, H. Laatsch, Z. Naturforsch. B **48** (1993) 1401
- [2] E. Fischer, Rev. Chem. Intermediates **5** (1984) 393
- [3] H. Laatsch, Liebigs Ann. Chem. **1985**, 2420
- [4] D. S. Stephenson, G. Binsch, Universität München 1978, QCPE 365; PC-Version von C. LeMasters, C. LeMasters, N. True, Davis, 1988, QCPE 059
- [5] W. v. E. Doering, W. R. Roth, F. Bauer, R. Breuckmann, T. Ebbrecht, M. Herbold, R. Schmidt, H.-W. Lenartz, D. Lenoir, R. Boese, Chem. Ber. **122** (1989) 1263
- [6] W. v. E. Doering, W. R. Roth, F. Bauer, M. Boenke, R. Breuckmann, J. Ruhkamp, W. Wortmann, Chem. Ber. **124** (1991) 1461
- [7] K. Schoeffel, F. Dietz, T. Krossner, Chem. Phys. Lett. **172** (1990) 187
- [8] O. Kikuchi, T. Oshiyama, O. Takahashi, K. Tokumaru, Bull. Chem. Soc. Jpn. **65** (1992) 2267
- [9] J. E. Gano, D. Lenoir, B. S. Park, R. A. Roesner, J. Org. Chem. **52** (1987) 5636
- [10] R. Sartorius, W.-D. Brauer, Angew. Chem. **84** (1972) 546
- [11] T. Sugimoto, M. Sakaguchi, H. Ando, T. Tanaka, Z.-I. Yoshida, J. Yamauchi, Y. Kai, N. Kaneshi, N. Kasai, J. Am. Chem. Soc. **114** (1992) 1893
- [12] F. E. Mabbs, D. Collision, Electron Paramagnetic Resonance of d Transition Metal Compounds, Studies in Inorganic Chemistry 16, Elsevier, Amsterdam, London, New York, Tokyo 1992, S. 477
- [13] E. Müller, K. Scheffler, A. Moosmayer, Angew. Chem. **78** (1966) 98
- [14] G. Wurm, U. Geres, H. Schmidt, Arch. Pharm. **314** (1981) 861
- [15] J. J. P. Stewart, J. Comput. Chem. **10** (1989) 209, 221
- [16] N. L. Allinger, J. Am. Chem. Soc. **99** (1977) 8127

Korrespondenzanschrift:  
Prof. Dr. Harmut Laatsch  
Institut für Organische Chemie  
Universität Göttingen  
Tammannstraße 2  
D-37077 Göttingen, Germany