

UNTERSUCHUNG DER π - σ -DELOKALISATION AN DEN RADIKALIONEN DES RUBRENS MIT ENDOR IN LÖSUNG

R. BIEHL, K. -P. DINSE, K. MÖBIUS, M. PLATO

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin, 1 Berlin 33, Boltzmannstraße 20, Deutschland

und

H. KURRECK, U. MENNENGA

Organisch-Chemisches Institut der Freien Universität Berlin, 1 Berlin 33, Thielallee 63-67, Deutschland

(Received in Germany 25 July 1972, Received in UK for publication 28 August 1972)

Zusammenfassung— Von den negativen und positiven Radikalionen des Rubrens (Tetraphenyltetracen) wurden ENDOR-Spektren in Lösung aufgenommen. Die eindeutige Zuordnung der Protonen-hfs-Kopplungskonstanten wurde durch Vergleich mit den ENDOR-Spektren verschiedener teildeuterierter Rubrene ermöglicht. Das positive Vorzeichen einer Phenylkopplungskonstante wurde mit NMR nachgewiesen. Die gemessene Reihenfolge der Phenylkopplungskonstanten $|a_{\text{H}}^{\text{meta}}| > |a_{\text{H}}^{\text{para}}| = |a_{\text{H}}^{\text{ortho}}|$ widerspricht den Voraussagen von reinen π -MO-Theorien. Die Ergebnisse lassen sich mit einer direkten Delokalisation des ungepaarten π -Elektrons in das σ -System der Phenylsubstituenten deuten. Die Synthese der teildeutierten Verbindungen wird beschrieben.

Abstract— From the negative and positive radical ions of rubrene (tetraphenyltetracene) ENDOR-in-solution spectra have been recorded. Proton hfs-constants could be assigned unambiguously to the various positions by also recording ENDOR spectra of partially deuterated species of this compound. The positive sign of one of the phenyl coupling constants was established by NMR measurements. The observed order $|a_{\text{H}}^{\text{meta}}| > |a_{\text{H}}^{\text{para}}| = |a_{\text{H}}^{\text{ortho}}|$ of the phenyl proton coupling constants is in contrast to the predictions of pure π -MO-theories. These results have been interpreted by direct delocalization of the unpaired π -electron into the σ -systems of the phenyl rings. The synthesis is given for the various deuterated compounds used.

EINLEITUNG

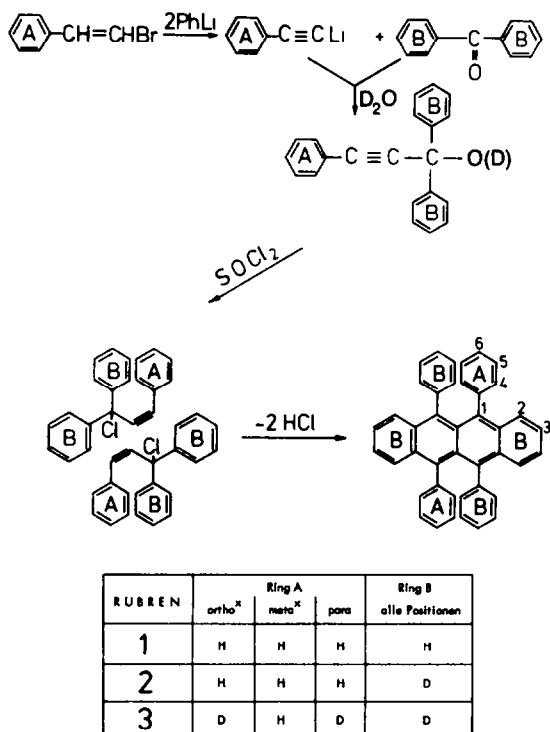
Die elektronischen g-Faktoren und hfs-Kopplungskonstanten planarer ungesättigter Kohlenwasserstoff-Radikale lassen sich im Rahmen einfacher π -Elektronenmodelle recht gut deuten. So besteht ein linearer Zusammenhang zwischen dem g-Faktor und dem HÜCKELschen Energiekoeffizienten der Bahn des ungepaarten Elektrons.¹ Die g-Faktoren stark verdrillter phenylsubstituierter Systeme, besonders die Radikalionen des Rubrens, zeigen dagegen eine ausgeprägte, negative Abweichung von der STONESchen Geraden.² Diese Abweichung kann man durch nichtverschwindende Überlappungsintegrale zwischen dem π -System des Grundkörpers und dem σ -System des tordierten Phenylrings erklären.³ Konsequenterweise muß dann die Spindichteverteilung im Phenylring unter zusätzlicher Benutzung von σ -Phenylorbitalen beschrieben werden. INDO-Rechnungen am hypothetisch verdrillten Benzylradikal⁴ unterstützen diese Annahme und sagen für große Verdrillungswinkel eine Umkehrung der an planaren Systemen beobachteten Reihenfolge $|a_{\text{H}}^{\text{meta}}| < |a_{\text{H}}^{\text{ortho}}| \leq |a_{\text{H}}^{\text{para}}|$ der Phenylkopplungskonstanten voraus. Die bisherigen Interpretationen der EPR-Spektren der Rubren-Radikal-Ionen

gingen von dieser "konventionellen" Reihenfolge aus,^{5,6} obwohl gerade bei dem Rubren die Phenylringe aus sterischen Gründen nahezu orthogonal zum Tetracen-Grundkörper orientiert sind,⁷ was einen ausgeprägten π - σ -Delokalisationseffekt erwarten läßt. Zur eindeutigen Bestimmung und zur sicheren Zuordnung der hfs-Konstanten haben wir deshalb eine ENDOR-Untersuchung an den Radikalionen des Rubrens 1 und der teildeutierten Rubrene 2 und 3 durchgeführt.

Synthese der Verbindungen 2 und 3

Eine gezielte und besonders variationsfähige Deuterierung des Rubrens ist durch die im folgenden Reaktionsschema (Abb. 1) wiedergegebene Synthese möglich:

Das zur Darstellung der Rubrene 2 und 3 erforderliche Perdeuterobenzophenon wurde durch Friedel-Crafts Reaktion von Hexadeuterobenzol mit Tetrachlorkohlenstoff und anschließender Hydrolyse mit D₂O erhalten. Die Synthese von Rubren 3 geht von teildeutiertem β -Brom-Styrol aus, das durch Modifizierung der für die H-Verbindung bekannten Verfahren⁸ erhalten wurde (Abb. 2).



^aOrtho und meta beziehen sich jeweils auf beide Positionen.

Abb 1. Reaktionsschema zur Synthese der Rubrene 1, 2 und 3.

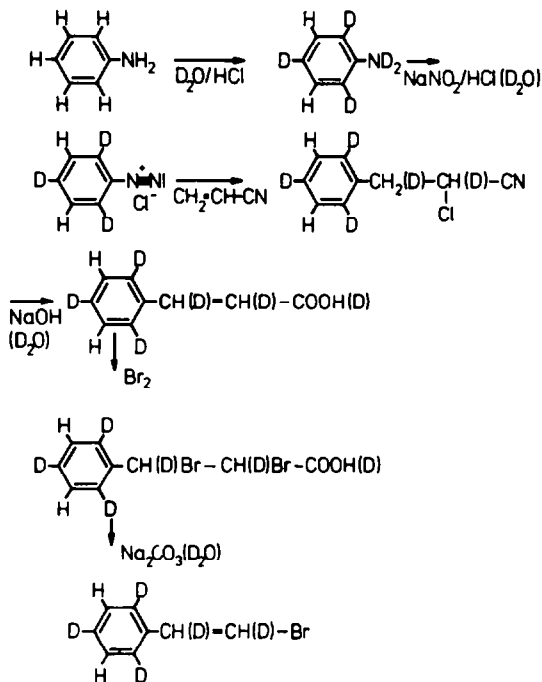


Abb 2. Reaktionsschema zur Synthese von β -Bromstyrol-2,4,6- d_3 .

Sämtliche Syntheseschritte wurden zur Vermeidung von D/H-Austauschprozessen in aprotischen beziehungsweise überwiegend D-haltigen Solventien durchgeführt und mit NMR- und Massen-Spektroskopie kontrolliert.

Aus den Massenspektren der Rubrene 2 und 3 ergibt sich unter Berücksichtigung des natürlichen ^{13}C -Gehaltes an den einzelnen Positionen eine Isotopenreinheit von 99%. Sie entspricht derjenigen der Ausgangsverbindungen Hexadeuterobenzol und 2,4,6-Trideutero-Anilin. Die H-NMR-Spektren von 1 und 2 zeigen im Aromatenbereich komplexe Multipletts, für 3 erhält man ein Singulett ($\delta = 6.91$ ppm), das die Existenz nur äquivalenter Protonen bestätigt. Wegen des begrenzten S/N-Verhältnisses läßt sich aus dem NMR-Spektrum von 3 eine Isotopenreinheit von mindestens 94% nur abschätzen. Für die Vorprodukte erwies sich eine quantitative Auswertung der Massen- und NMR-Spektren als nicht sinnvoll, da in den Seitenketten ein teilweiser D/H-Austausch erfolgt, der für die Reinheit des Endproduktes ohne Bedeutung ist (vgl. Abb. 2).

ENDOR-, EPR- und NMR-Spektren

Die Anionen-Radikale der Verbindungen 1–3 wurden nach Standardverfahren durch Reduktion mit Natrium in Dimethoxyäthan (DME) hergestellt.⁹ Dieses Lösungsmittel hat sich für ENDOR-Untersuchungen bewährt.¹⁰ Die ENDOR-Spektren der Rubren-Anionen wurden bei 178°K und einer NMR-Feldstärke von 25 Gauss (Amplitude rot. Koordinatensystem) aufgenommen. Die Linienbreiten liegen bei 125 kHz; eine merkliche Verbreiterung war erst bei 35 Gauss festzustellen.

Aus Symmetriegründen sind für das Anion von 1 maximal fünf verschiedene hfs-Konstanten zu erwarten. Aus dem ENDOR-Spektrum (Abb. 3) lassen sich vier unterschiedliche hfs-Konstanten entnehmen. Durch Vergleich der Spektren der

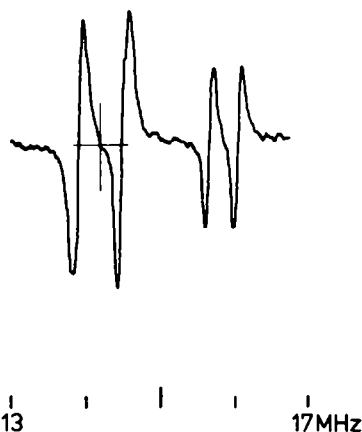


Abb 3. ENDOR-Teilspektrum des Anions von Rubren 1. Die freie Protonenfrequenz (14.12 MHz) ist markiert.

teildeutierten Anionen von 2 und 3 (Abb. 4) folgt eindeutig, daß die meta-Kopplungskonstante betragsmäßig die größte der Phenylringkopplungskonstanten ist. Die beiden großen hfs-Konstanten müssen dem Tetracengrundkörper zugeordnet werden. Diese Zuordnungen sind möglich, weil

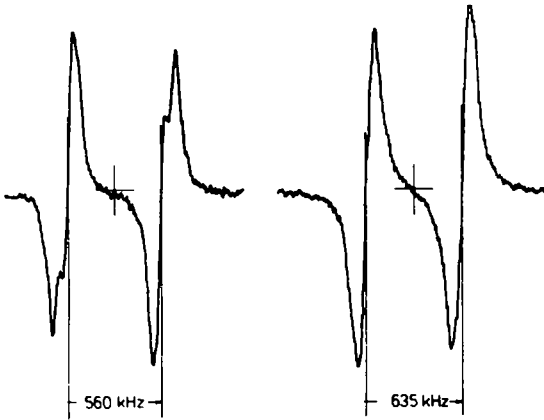


Abb 4. Links: ENDOR-Spektrum des Anions von Rubren 2. Rechts: ENDOR-Spektrum des Anions von Rubren 3.

die Deuterium-ENDOR-Linien von 2 und 3 wegen des kleineren gyromagnetischen Verhältnisses ($\gamma_H = 6.5\gamma_D$) im Protonen-ENDOR-Spektrum nicht erscheinen. Zur Vorzeichenbestimmung der Phenyl-hfs-Konstanten wurde ein D-NMR-Spektrum des Anions von 2 aufgenommen. Hfs-Konstanten lassen sich mit der NMR aus der paramagnetischen Verschiebung

$$\delta_D = -\frac{(g_e\mu_e)^2}{g_D\mu_K} \cdot \frac{1}{4kT} \cdot a_D$$

(a_D in Gauss) bestimmen.^{11,12} Das Anion von 2 wurde für diese Untersuchung in hoher Konzentration (~ 0.8 m) in 2-Methyltetrahydrofuran erzeugt.* Das D-NMR Spektrum (300°K) des Anions von 2 (Abb. 5) zeigt zwei Linien vergleichbarer Amplitude im Abstand $\Delta\delta_D = 27.4$ ppm. Dieser Abstand entspricht einer Differenz von Protonen-hfs-Konstanten von 0.4 Gauss.† Das ist das Doppelte des Betrages der ENDOR-hfs-Konstanten der Phenylprotonen. Daraus folgt, daß mindestens eine der Phenylkopplungskonstanten positiv ist.

Die Kationen-Radikale der Verbindungen 1-3 wurden durch Oxidation mit Aluminiumtrichlorid

*Dieses Lösungsmittel solvatisiert schwächer als DME und dürfte die Austauschzeit τ_e weiter verkürzen.

†Dieser Wert weicht um 10% von dem aus den ENDOR-Ergebnissen erwarteten Wert ab. Wir führen das auf nicht vollständige Reduktion der Ausgangssubstanz zurück.¹³

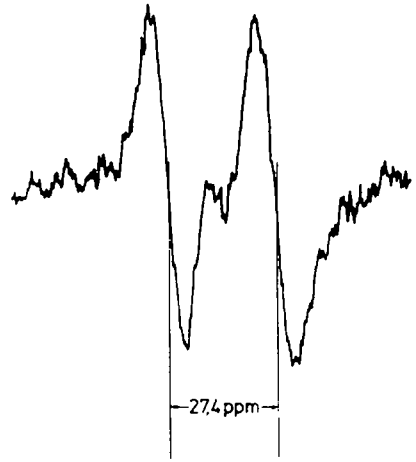


Abb 5. 'Wide-Line' D-NMR-Spektrum (13.8 MHz) des Anions von Rubren 2. Auf die Zugabe eines internen Standards wurde aus Gründen der Auflösung verzichtet.

in Nitromethan hergestellt. Der nutzbare ENDOR-Temperaturbereich dieser Mischung reicht nach unseren Erfahrungen von 190°-250°K.¹⁴ Optimale ENDOR-Spektren des Kations von 1 (Abb. 6) wurden bei 190°K und einer NMR-Feldstärke von 8 Gauss erhalten; die Linienbreiten liegen bei 175 kHz.

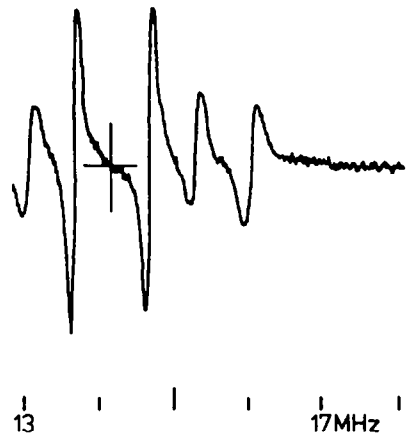


Abb 6. ENDOR-Teilspektrum des Kations von Rubren 1.

Durch Vergleich der ENDOR-Spektren der Kationen von 1-3 wurde die meta-Protonen-hfs-Konstante zu 0.356 Gauss bestimmt, die innerhalb der ENDOR-Linienbreite mit den übrigen Phenylkopplungen übereinstimmt. Die beiden großen Kopplungskonstanten müssen wiederum den Grundkörperprotonen zugeordnet werden.

Da man aus den Intensitäten von ENDOR-Linien im allgemeinen nicht auf die Zahl der beteiligten Protonen schließen kann,¹⁵ haben wir

die Zuordnung der *ortho*- und *para*-Phenylprotonen zu den jeweils kleinsten Aufspaltungen der positiven und negativen Ionen von 1 über die Simulation der entsprechenden EPR-Spektren mit allen möglichen Multiplizitäten für die Phenylkopplungskonstanten bestimmt. Gute Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen EPR-Spektren (Abb. 7)—auch im Intensitätsverlauf am Rande erhält man nur, wenn keine Phenyl-hfs-Konstante verschwindet.

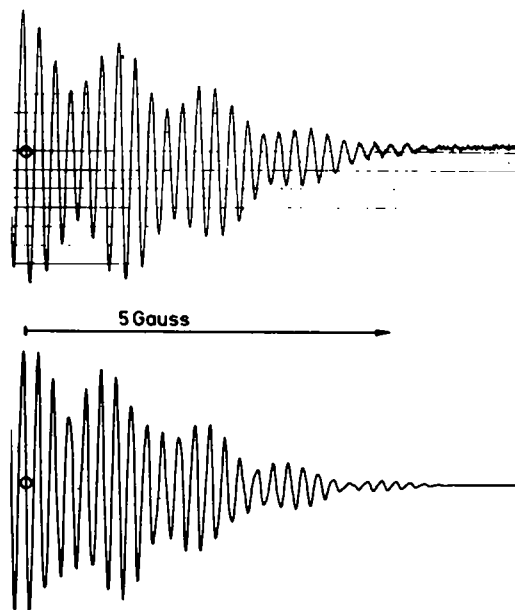


Abb 7. Oben: EPR-Spektrum des Anions von Rubren 1, Unten: Mit den in Tabelle 1 angegebenen hfs-Kopplungen und einer Linienbreite von 60 m Gauss simuliertes EPR-Spektrum.

DISKUSSION

In Tabelle 1 sind die hfs-Konstanten von Anion und Kation der Verbindung 1 zusammengefaßt. Die jeweils größte Aufspaltung haben wir durch Vergleich mit den Aufspaltungen der unsubstituierten Tetracen-Radikale¹⁶ der Position 2 zugeordnet (zur Numerierung der einzelnen Positionen vgl. Abb. 1). Das ist zulässig, da die stark toridierten Phenylsubstituenten im Rubren offensichtlich nur eine relativ kleine Störung des π -Systems des Grundkörpers verursachen. Zum Vergleich sind die hfs-Konstanten aufgeführt, die wir mit einer HMO-Rechnung unter Verwendung der COLPA-BOLTON-Beziehung¹⁷

$$a_{H_i}^{\pi} = (Q^{\pi} + k^{\pi}\epsilon_i)\rho_i$$

mit $Q^{\pi} = -31.7$ Gauss, $k^{\pi} = -18$ Gauss¹⁸ und einem Resonanzintegral $\beta = 0.49\beta_0$ für die Bindung zwischen Phenylring und Grundkörper erhalten haben. Unter der Annahme einer konstanten Bindungslänge läßt sich damit eine untere Grenze von etwa 60° für den Torsionswinkel abschätzen, der sich auch aus Molekülmodellen ergibt. Auffallend ist die Diskrepanz zwischen berechneten und gemessenen hfs-Konstanten der meta-Phenylprotonen. Die Berücksichtigung der Überlappung von *p*-Orbitalen benachbarter Phenylringe durch zusätzliche Resonanzintegrale, die sich bei anderen Molekülen bewährt hat,¹⁰ bringt keine merkliche Spindichteumverteilung in den Substituenten.⁶

Die experimentell gefundene "anomale" Spindichteumverteilung und das im NMR-Experiment festgestellte positive Vorzeichen einer hfs-Konstante werden jedoch durch INDO-Rechnungen am Benzyl-Radikal verständlich.⁴ Unabhängig vom Verdrehwinkel ergeben sie für die meta-Protonen immer eine positive hfs-Konstante, die für Torsionswinkel über 60° betragsmäßig die größte hfs-Konstante im Phenylring ist.

Moleküle wie das Rubren (196 Valenzelektronen) lassen sich nur unter großem Rechenaufwand mit All-Valence-Electron-Theorien behandeln. Wir haben deshalb eine an das bekannte Methylhyperkonjugationsmodell¹⁹ angelehnte Näherungsmethode benutzt.* Dazu wurden unter Vernachlässigung der Elektronenwechselwirkung die σ -Orbitale der Phenylringe nach Hoffmann²⁰ berechnet. Es ergeben sich zehn σ -Phenyl-MO's mit π -Symmetrie, die mit dem π - p_z -Orbital des Grundkörpers (Pos. 1) an der Verknüpfungsstelle überlappen. In einer weiteren Näherung haben wir nur die beiden energetisch am nächsten zum einfach besetzten π -MO gelegenen σ -MO's berücksichtigt.†

Da die Energiedifferenz dieser π -MO's für positive und negative Ionen klein ist verglichen zur Energiedifferenz der berücksichtigten σ -MO's, ergibt sich für das Anion und Kation die gleiche durch π - σ -Delokalisation bedingte hfs-Konstante der meta-Phenylprotonen zu:

$$a^{\sigma}(H_{meta}) = Q^{\sigma}k \cdot \rho_1^{\pi} \cdot \sin^2 \phi$$

Dabei ist $Q^{\sigma} = 510$ Gauss die Aufspaltung des Wasserstoffatoms, $k \approx 10^{-2.14}$ und ρ_1^{π} die Spinpopulation im π - p_z -Orbital des C-Atoms an der Verknüpfungsstelle. Damit erhält man für einen Torsionswinkel $\phi = 60^{\circ}$ für die beiden Rubrenradikale:

$$a^{\sigma}(H_{meta}) = +0.5 \text{ Gauss}$$

Das Vorzeichen ist im Einklang mit dem NMR-Experiment. In Anbetracht der durchgeführten Näherungen finden wir die Übereinstimmung

*Über Einzelheiten der Rechnung wird an anderer Stelle berichtet.¹⁴

†Im Gegensatz dazu wird bei der Methylhyperkonjugation nur ein bindendes σ -MO berücksichtigt.

mit den experimentellen hfs-Konstanten befriedigend. Die entsprechenden Beiträge für die ortho- und para-Protonen sind nach der Rechnung vernachlässigbar gegenüber den Spinpolarisationsbeiträgen vom π -System.

Tabelle 1. Experimentelle und nach HMO berechnete hfs-Konstanten des Anions und Kations von Rubren 1 in Gauss

Position	Anion		Kation	
	a_H HMO	$ a_H $ exp.	a_H HMO	$ a_H $ exp.
2	-1.45	1.340	-1.53	1.385
3	-0.91	1.060	-0.94	0.820
4	-0.25	0.200	-0.28	0.356
5	0.00	0.222	-0.01	0.356
6	-0.31	0.200	-0.32	0.356

Mit dieser Untersuchung haben wir gezeigt, daß die Anwendung von π -MO-Theorien auf tordierte phenylsubstituierte Moleküle nur bedingt zulässig ist. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, daß die gefundene hfs-Anomalie der meta-Protonen überwiegend durch direkte Delokalisation und nicht durch Spinpolarisation im σ -System der Phenylringe beschrieben werden kann.

Auf Grund reiner π -Theorien wurde die hfs-Konstante der meta-Protonen in den Phenylringen stark verdrillter Radikale häufig als vernachlässigbar klein angenommen. Uns scheint es daher notwendig, viele Spektrendeutungen nichtplanarer " π "-Systeme in dieser Hinsicht kritisch zu überprüfen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die zitierte Literatur bezieht sich mit Ausnahme von (24 auf die entsprechenden per-Wasserstoffverbindungen. Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

In den nachstehend beschriebenen Verbindungen sind die Protonen an den C-H-aciden Positionen teilweise gegen D ausgetauscht (siehe Text und Abb. 1 und 2).

Das benutzte ENDOR-Spektrometer besteht aus einem kommerziellen AEG 20 X-T EPR Spektrometer und einer hier konstruierten Hochleistungs-NMR-Strahlungsquelle (1 kW).²¹ Damit ist es möglich, am Probenort in Dauerbetrieb über einen Frequenzbereich von 8–30 MHz NMR-Felder von 35 Gauss (Amplitude im rotierenden Koordinatensystem) zu erzeugen.

Die Massenspektren wurden mit einem VARIAN CH7 aufgenommen.

Die NMR-Spektren wurden mit einem VARIAN A60 oder XL 100 mit TMS als innerem Standard aufgenommen.

Benzophenon- d_{10} .²² Unter Rühren und Kühlen (10–15°) wurden 5 ml eines Gemisches von 30 ml (ca 0.33 Mol) Benzol- d_6 und 20 ml absol. Tetrachlorkohlenstoff einer Mischung von 75 ml (ca 0.75 Mol) absol. Tetrachlorkohlenstoff und 20 g wasserfreiem Aluminiumchlorid in

einem 250 ml-Dreihalskolben zugefügt. Nach Einsetzen der Reaktion wurden der Rest so zugetropft, daß die Temperatur 10° nicht überstieg. Anschließend wurde noch 3 Stdn. gerührt und über Nacht stehengelassen. Nach Hydrolyse mit 50 ml D₂O und Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Benzol extrahiert, mit MgSO₄ getrocknet und nach Abdestillieren des Benzols das Benzophenon- d_{10} i.Vak. destilliert. Kp₁₁: 163°; Fp: 47°C; Ausb.: 24.6 g (0.13 Mol).

α -Chlor- β -phenyl-propionitril-2,4,6- d_3 .²³ In 300 ml einer Lösung von HCl-Gas in D₂O der Dichte 1.19 wurden 59 g (0.6 Mol) Anilin-2,4,6- d_3 gelöst und nach dem Abkühlen auf 0° mit 42 g (0.6 Mol) Natriumnitrit in D₂O versetzt, wobei die Temperatur unterhalb von 5° gehalten wurde. Bei dieser Temperatur wurde die Diazoniumsalz-Lösung einer Mischung von 31.8 g (0.6 Mol) frisch destilliertem Acrylnitril, 300 ml Aceton und 165 g Natriumacetat zugefügt. Anschließend wurden 25 g Kupfer-(2)-chlorid, in D₂O gelöst, langsam zugepöft; es wurde dann 3 Stdn. bei 10° und eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach Ausäthern wurde der Aetherextrakt mit wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung und mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet, der Aether abgezogen und der Rückstand i.Vak. destilliert. Kp₁₅: 135–138°; Ausb.: 43 g (0.26 Mol).

Zimtsäure-2,4,6- d_3 . 40.5 g (0.24 Mol) des vorstehenden Nitrils wurden mit 100 ml einer 25%igen Lösung von KOH in D₂O und 50 ml Aethanol bis zur Beendigung der Ammoniakentwicklung unter Rückfluß erhitzt (ca 4 Stdn.). Die nach Ansäuern ausgefallene Säure wurde aus Aethanol/Wasser umkristallisiert. Fp.: 135°; Ausb. 23 g (0.15 Mol).

α,β -Dibrom-zimtsäure-2,4,6- d_3 .²⁵ Unter Rühren wurden zu 20 g (0.13 Mol) Zimtsäure-2,4,6- d_3 in 150 ml Tetrachlorkohlenstoff 21 g (0.13 Mol) Brom in 10 ml Tetrachlorkohlenstoff innerhalb einer Std. zugetropft. Es wurde 30 Min. unter Rückfluß erhitzt abgekühlt und der Rückstand abgesaugt, mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und aus Chloroform umkristallisiert. Fp: 206–207° (Zersetzung); Ausb.: 37.5 g (0.12 Mol).

β -Brom-styrol-2,4,6- d_3 .²⁶ Bei 100° wurden 31.1 g (0.1 Mol) des vorstehenden Dibromids mit 15 g Natriumcarbonat in 150 ml D₂O eine Std. erhitzt. Dann wurde mit Aether extrahiert, mit Natriumsulfat getrocknet und das Produkt nach Entfernen des Aethers i. Vak. destilliert. Kp₁₅: 103° Ausb.: 12 g (0.07 Mol).

1,1-Bis-(pentadeutero-phenyl)-3-phenyl-2-propin-(1)-ol und 1,1-Bis-(pentadeutero-phenyl)-3-(2',4',6'-trideutero-phenyl)-2-propin-(1)-ol.⁸ 0.14 Mol Phenyllithium²⁷ in 150 ml Aether wurden unter Stickstoff einer Lösung von 12 g (0.07 Mol) β -Brom-Styrol bzw. β -Brom-Styrol-2,4,6- d_3 in 50 ml absol. Aether zugetropft. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 12.7 g (0.07 Mol) Benzophenon- d_{10} in 50 ml absol. Aether zugetropft. Nach 1 stdg. Stehenlassen wurden 50 ml D₂O zugegeben. Nach einer weiteren Std. wurde die Aether-Phase abgetrennt und der Aether nach Trocknen über Natriumsulfat abgezogen und der Rückstand aus Benzol/Ligroin umkristallisiert. Carbinol- d_{10} : Fp: 81°C; Ausb.: 15.9 g
Carbinol- d_{15} : Fp: 79°C; Ausb.: 16.3 g

5,6,11,12-Tetraphenyl-naphthacen- d_{18} und - d_{24} ⁸ (Rubrene 2 und 3).^{*} Jeweils 12 g (ca 0.04 Mol) der entsprechenden vorstehenden Carbinole wurden in kleinen Portionen bei -10° zu 10 g frisch destilliertem Thionylchlorid hinzugegeben. Das überschüssige Thionylchlorid wurde nach 1 Std. i. Vak. abgezogen und

*Zur Isotopenverteilung vgl. Abb. 1.

der Rückstand nach Zugabe von 0.2 ml Chinolin i. Vak. 2 Stdn. auf 120° und eine weitere Std. auf 130° erhitzt. Nach Abkühlen wurde mehrmals mit Aether und Aceton extrahiert, der Rückstand aus Benzol/Ligroin (1:2) umkristallisiert und mehrmals i. Vak. bis zur Schmelzpunktskonstanz sublimiert.
 Rubren-d₁₈: Fp: 334°; Ausb.: 2.1 g
 Rubren-d₂₄: Fp: 332°; Ausb.: 2.3 g

Für die Aufnahme und Diskussion der NMR-Spektren danken wir Herrn Dipl.-Chem. K. Roth, Freie Universität Berlin und des 'wideline'-NMR-Spektrums Herrn Dr. H. Brunner, Max-Planck-Institut, Heidelberg. Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, H. K. dem Fonds der Chemischen Industrie für die materielle Unterstützung.

LITERATUR

- ¹A. J. Stone, *Proc. Roy. Soc. A271*, 424 (1963); *Mol. Phys.* **6**, 509 (1963).
²K. Möbius und M. Plato, *Z. Naturforsch.* **24a**, 1078 (1969).
³M. Plato und K. Möbius, *Ibid.* **24a**, 1083 (1969).
⁴J. A. Pople und D. L. Beveridge, *J. Chem. Phys.* **43**, 4725 (1968).
⁵P. A. Malachuk, L. S. Marcoux und R. N. Adams, *J. Phys. Chem.* **70**, 2064 (1966).
⁶L. O. Wheeler und A. J. Bard, *Ibid.* **71**, 4513 (1967).
⁷H. H. Jaffée und O. Chalvet, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 1561 (1963).
⁸Manuskript, Literaturstelle 8 fehlt.
⁹D. E. Paul, D. Lipkin und S. I. Weissman, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 116, (1956).
¹⁰R. Biehl, K.-P. Dinse und K. Möbius, *Chem. Phys. Lett.* **10**, 605 (1971).
¹¹H. M. McConnell und D. M. Chesnut, *J. Chem. Phys.* **28**, 107 (1958).
¹²K. H. Hausser, H. Brunner und J. C. Jochims, *Mol. Phys.* **10**, 253 (1966).
¹³E. de Boer und C. McLean, *Ibid.* **9**, 191 (1965); *J. Chem. Phys.* **44**, 1334 (1966).
¹⁴R. Biehl, in Vorbereitung.
¹⁵K.-P. Dinse, R. Biehl, K. Möbius und M. Plato, *J. Magn. Res.* **6**, 444 (1972).
¹⁶K. Scheffler und H. B. Stegmann, *Elektronenspinresonanz* Springer-Verlag (1970).
¹⁷J. P. Colpa und J. R. Bolton, *Mol. Phys.* **6**, 273 (1963).
¹⁸K. Möbius, *Z. Naturforsch.* **20a**, 1102 (1965).
¹⁹C. A. Coulson und V. A. Crawford, *J. Chem. Soc.* **2052** (1953).
²⁰R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **39**, 1397 (1963).
²¹K.-P. Dinse, Dissertation FU Berlin (1971).
²²*Org. Synth*; Coll. Vol. I, 95.
²³W. H. Brunner und H. Perger, *Monatsh.* **79**, 194 (1948).
²⁴A. P. Best und Ch. Wilson, *J. chem. Soc.* 239 (1946).
²⁵*Org. Synth*; Coll. Vol. IV, 961.
²⁶J. V. Nef, *Ann.* **308**, 267 (1899).
²⁷G. Wittig, *Angew. Chem.* **53**, 243 (1940).