

IONEN – VIII¹

DAS TETRAPHENYLOBORAT-ION ALS KERNRESONANZ-VERSCHIEBUNGSREAGENS BEI QUARTÄREN AMMONIUM-KATIONEN

G. P. SCHIEMENZ

Institut für Organische Chemie der Universität Kiel, Germany

(Received in Germany 11 October 1972; Received in the UK for publication 31 October 1972)

Abstract— $B(C_6H_5)_4^-$ is a useful NMR shift reagent for quaternary ammonium cations. The signals of N^+-C-H protons are shifted to higher field by up to 4.2 ppm. More distant protons experience a much smaller shielding. Within certain limits, the signal position can be chosen arbitrarily. The utility of salt mixtures for signal assignment is demonstrated.

Die NMR-Spektren von Ammonium-Ionen lassen sich wegen des Fehlens eines freien Elektronenpaares am Stickstoff anders als die von Aminen nicht durch Lanthanid-Verschiebungsreagentien beeinflussen. Andererseits hatten wir mit Hilfe des Tetraphenylborat-Anions in die Spektren von Pnyktonium-Ionen* drastisch eingreifen können:¹⁻⁴ In Chlorkohlenwasserstoffen assoziieren solche Kationen mit ihren Gegenionen zu sehr kurzlebigen Kontaktionenpaaren (und höheren Aggregaten), in denen die Ladungszentren sich möglichst stark annähern. Beim Tetraphenylborat-Anion geraten dadurch vor allem Protonen in der Nähe des Onium-Zentrums in den Einfluß des Ringstroms der Phenylreste des Anions, und eine erhebliche Hochfeldverschiebung ist die Folge. Wegen der geringen Lebensdauer der Ionenpaare zeigen Mischungen verschiedener Salze eines Kations stets vollständige Ausmittelung mit scharfen Signalen in einer durch die relativen Konzentrationen bestimmten Zwischenlage, d.h. die Signallage ist innerhalb der durch die reinen Komponenten abgesteckten Grenzen frei wählbar. Das $B(C_6H_5)_4^-$ -Ion hat danach alle Eigenschaften eines Kernresonanz-Verschiebungsreagens⁵ und sollte geeignet sein, die von den Lanthanid-Komplexen gelassene Lücke zu schliessen.

Wir wählten die Kationen mit dem Ziel aus, an einer begrenzten Zahl von Verbindungen möglichst vielseitige Informationen zu erhalten und Zuordnungsprobleme zu schaffen, die sich durch gezielte Signalverschiebung lösen lassen sollten. Protonen in unterschiedlichem Abstand vom Onium-Zentrum sollten einen Einblick in die Abstandsfunktion gewähren, verschiedene Sorten von α -Protonen

bei gleichen Abständen den Einfluß von Strukturparametern aufdecken.

Quartärisierung der Amine 1, 3, 5 und 8 entschirmt erwartungsgemäß alle α -Protonen, in weit geringerem Maße auch die Äthyl-Protonen der $COOC_2H_5$ -Seitenkette (fünf bzw. sechs Bindungslängen vom Stickstoff entfernt) mit einer deutlichen Abstufung zwischen $O-CH_2$ und $O-C-CH_3$, während die Signale der $(CH_3)_3C$ -Protonen, acht Bindungslängen vom Reaktionsort, fast lagekonstant sind (Tab. 1). Unterschiedliche α -Protonen im Amin sprechen auf die Quartärisierung verschieden stark an, und zwar die CH_3 -Protonen durchweg geringer als die CH_2-Ar , CH_2-CO - und vor allem die CH_2-CN -Protonen (vgl. Tab. 1). Gleichartige Protonen ($N-CH_3$) erfahren bei den Glycin-Derivaten bei der gleichen Quartärisierung eine stärkere Entschirmung⁶ als bei den Benzylaminen ($1/2a = 3/4a < 5/7a \approx 8/9a$; $3/7a < 5/6b$; $3/9a < 5/10b$). Quartärisierung mit Halogenessigsäure-Derivaten bewirkt durchweg eine stärkere Tieffeld-Verschiebung der α -H-Signale als die mit Benzylhalogeniden ($N-CH_3$: $1/2a = 3/4a < 3/7a \approx 3/9a$; $5/7a < 5/6b \approx 5/10b$; $8/9a < 8/10b$; $N-CH_2-Ar$: $1/2a \approx 3/4a < 3/7a \approx 3/9a$; $N-CH_2-CO$: $5/7a < 5/6b \approx 5/10b$; $N-CH_2-CN$: $8/9a \leq 8/10b$). Alle diese Effekte werden durch das $B(C_6H_5)_4^-$ -Ion weitgehend rückgängig gemacht ($N-CH_3$ und $N-CH_2-CO$: 6; $N-CH_2-Ar$: 2, 4, 7) bzw. in der Mehrzahl der Fälle sogar überkompensiert ($N-CH_3$: 2, 4, 7, 9, 10; $N-CH_2-Ar$: 9; $N-CH_2-CO$: 7, 10; $N-CH_2-CN$: 9, 10). Die Signale der weiter entfernten $O-CH_2$ -Protonen erfahren ebenso wie in ähnlich gebauten Phosphonium-Salzen² eine sehr viel geringere Hochfeldverschiebung, während sich die $O-C-CH_3$ -Protonen uneinheitlich verhalten: In zwei Fällen (6, 10) klingt der $B(C_6H_5)_4^-$ -Effekt in etwa dem gleichen Maße ab wie bei ähnlich weit vom Onium-Zentrum entfernten Pro-

*Vgl. Pnyktide als Sammelname von Verbindungen der 5. Hauptgruppe analog den Chalkogeniden und Halogeniden. Herrn Professor Dr. K. Brodersen/Erlangen danke ich für den Hinweis.

Tabelle 1. Kernresonanzdaten der Amine und Ammonium-Salze in CD₂Cl₂

Verbindung Nr. ^a	Kation bzw. Anion	Konz. Mol/ 1000 g CD ₂ Cl ₂	N-CH ₃										O-CH ₃				
			δ (ppm)	Δδ (Hz) ^b	δ (ppm)	Δδ (Hz)	δ (ppm)	Δδ (Hz)	δ (ppm)	Δδ (Hz)	δ (ppm)	Δδ (Hz)	δ (ppm)	Δδ (Hz)			
1	(CH ₃) ₃ N ⁺ -CH ₂ -C ₆ H ₅	0 330	2 195	3 390													
2a	(CH ₃) ₃ N ⁺ /CH ₂ -C ₆ H ₅	0 044	3 115	5 125	-104(0(1))												
2c	(CH ₃) ₃ N ⁺ /CH ₂ -C ₆ H ₅	0 018 ^c	2 020	3 535	+95.5(2a)												
3	(CH ₃) ₃ N ⁺ /CH ₂ -C ₆ H ₅	0 027	2 635	4 465													
2a,c 1:1	Mischung	0 102	2 190	3 365													
4a	(CH ₃) ₃ N ⁺ -CH ₂ -C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₂ -p	0 074	3 110	5 075	-102.8(3)												
4c	(CH ₃) ₃ N ⁺ /CH ₂ -C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₂ -p	< 0 038 ^c	2 060	3 590	+89.0(4a)												
5	(CH ₃) ₃ N ⁺ -CH ₂ -COOC ₂ H ₅	0 246	2 315	3 115													
6b	(CH ₃) ₃ N ⁺ /CH ₂ -COOC ₂ H ₅	0 118	3 820	5 160	-122.5(5)												
6c	(CH ₃) ₃ N ⁺ /CH ₂ -COOC ₂ H ₅	α 0 05 ^d	2 370	3 365	+107.5(6b)												
7a	(CH ₃) ₃ N ⁺ -CH ₂ -C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₂ -p	0 078	3 320	5 210	-110.8(3)												
7c	CH ₃ COOC ₂ H ₅			-72.5(5)													
	(CH ₃) ₃ N ⁺ -CH ₂ -C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₂ -p	0 068	2 090	3 690	+91.0(7a)	2 655	+138.8(7a)										
7a,c 4:1	CH ₃ COOC ₂ H ₅			4 990		4 595											
	(CH ₃) ₃ N ⁺ -CH ₂ -C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₂ -p	0 073	3 320	4 990		4 595											
7a,c 1:1	Mischung	0 073	2 950	4 605		4 035											
8	(CH ₃) ₃ N ⁺ -CH ₂ -C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₂ -p	0 275	2 335														
9a	(CH ₃) ₃ N ⁺ /CH ₂ -C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₂ -p	0 073	3 515	5 225	-111.8(3)												
9c	(CH ₃) ₃ N ⁺ -CH ₂ -C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₂ -p	0 025 ^e	1 875	3 295	+115.8(9a)												
9a,c 3:1	CH ₃ COOC ₂ H ₅			-71.0(6)													
	(CH ₃) ₃ N ⁺ -CH ₂ -C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₂ -p	0 066	3 180	4 845		4 845											
9a,c 2:1	CH ₃ COOC ₂ H ₅			4 695		4 695											
	(CH ₃) ₃ N ⁺ -CH ₂ -C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₂ -p	0 074	3 030	4 695		4 695											
9a,c 1:1	Mischung	0 056	2 795	4 415		4 415											
9a,c 1:9	CH ₃ COOC ₂ H ₅			3 575		3 575											
	(CH ₃) ₃ N ⁺ -CH ₂ -C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₂ -p	0 029	2 115	3 575		3 575											
10b	(CH ₃) ₃ N ⁺ -CH ₂ -COOC ₂ H ₅	0 068	3 840	5 195	-124.8(5)	5 880	-144.8(8)										
10c	(CH ₃) ₃ N ⁺ /CH ₂ -COOC ₂ H ₅	ver-	2 240	2 785	+144.8(10b)	2 340	+212.5(10b)										
10b,c ^f	CH ₃ COOC ₂ H ₅	dünnt ^g		4 505		4 505											
	(CH ₃) ₃ N ⁺ -CH ₂ -COOC ₂ H ₅	ver-	3 350	4 980		4 980											
	CH ₃ COOC ₂ H ₅			1 335		1 335											

^aAnion: a) CF₃⁻, b) BF₄⁻, c) B(C₆H₅)₄⁻. ^bPositives Vorzeichen = Hochfeldverschiebung, negatives Vorzeichen = Tieffeldverschiebung gegenüber dem in Klammern angegebenen Vergleichspartner. ^cSchwer löslich. ^dGesättigt. ^eHalbwertsbreiten: N-CH₃ 1.8, N-CH₂-Ar und N-CH₂-CN 2.0 Hz. ^fHalbwertsbreiten: N-CH₃ 1.8 Hz. ^gHalbwertsbreiten: N-CH₃ und N-CH₂-CN 1.8 Hz. ^hHalbwertsbreiten: N-CH₃ und N-CH₂-CN 2.0 Hz. ⁱWegen der geringen Löslichkeit von 10c nicht genau dosierbar, aus der Signallage zu ca 3:1 abgeschätzt.

tonen in Phosphonium-Salzen,² bleibt aber positiv.⁶ Bei 7a,c ist der Effekt bereits bei den O—CH₂-Protonen ungewöhnlich klein und bei den O—C—CH₃-Protonen negativ. Dreiding-Modelle lehren, daß die O—C—CH₃-Protonen infolge der Dimensionen und Beweglichkeit der Seitenkette auch *in* die Ringebeine eines B—C₆H₅-Rests kommen können; demnach sind je nach der bevorzugten Konformation sowohl Hochfeld- als auch Tieffeld-Verschiebungen möglich und das Vorzeichen des Anioneneffekts mithin nicht vorhersagbar.

Im weniger beweglichen System des *p*-t-Butylbenzyl-Rests können nach den Modellen die (CH₃)₃C-Protonen nicht mehr *über* einen Anion-Phenylring kommen. Bei freier Rotation um die C—C_{arom}-Bindung erreichen sie dagegen den geringsten Abstand etwa *in* der Ringebeine. Entsprechend ist der B(C₆H₅)₄[⊖]-Effekt nur klein und durchweg negativ.⁶ Die Cl[⊖]/B(C₆H₅)₄[⊖]-Mischlösungen zeigen die relevanten Signale in einer Zwischenlage (bei 7a,c auch das O—C—CH₃-Signal) und erweisen dadurch den Effekt als real.

Übereinstimmend mit Befunden an anderen Onium-Salzen⁴ wächst bei den α-Protonen der B(C₆H₅)₄[⊖]-Effekt in wesentlichen mit sinkender Elektronendichte am Onium-Zentrum, also mit der Stärke der Anziehung der Ladungsträger. Obwohl das Onium-Zentrum anders als bei den Phosphonium-Salzen² nur von sp³-C-Atomen umgeben ist, übersteigt der Anioneneffekt bei N[⊕]—CH₃ (zwischen 1.0 und 1.7 ppm) zum Teil die für P[⊕]—CH₃ gefundene obere Grenze;² an der Spitze liegen die Kationen, in denen der starke Elektronenakzeptor CN induktiv die Elektronendichte am N[⊕] erniedrigt. Anders als bei den Phosphonium-Salzen² sind die N—CH₂—Ar-Protonen gegen B(C₆H₅)₄[⊖] sensibler als N—CH₂-Protonen (Δδ zwischen 1.5 und 2.0 ppm, wiederum mit dem grössten Effekt bei der CH₂—CN-Verbindung). N[⊕]—CH₂—COOR-Signale werden um 1.8 bis 2.4 ppm verschoben; in diesen Bereich fällt auch (C₆H₅)₃P[⊕]CH₂COOC₂H₅ Cl[⊖]/B(C₆H₅)₄[⊖].² Ungewöhnlich grosse Verschiebungen erfahren N[⊕]—CH₂—CN-Protonen (9, 10); 9a,c zeigt mit Δδ = 4.2 ppm den grössten bisher beobachteten Anioneneffekt.

Unbeschadet der grossen Signaltrennung in den reinen Komponenten gaben Salzmischungen noch immer ausgemittelte Spektren ohne Signalverbreiterung. Bei einem Signalabstand von 252 Hz bei 9a,c lässt sich mithin für die Lebensdauer der Ionenpaare eine obere Grenze von ca 4·10⁻⁶ sec abschätzen.⁷

Die Kationen 7, 9 und 10 haben jeweils zwei Sorten von α-Methylenprotonen, deren intensitätsgleiche Signale sich mit Hilfe von Mischlösungen zuordnen lassen. Zum Beispiel können in 9a und 9c entweder die beiden linken und die beiden rechten N—CH₂-Signale einander entsprechen, oder es hat eine Signalüberkreuzung stattgefunden. Im

ersten Fall müsste in Cl[⊖]/B(C₆H₅)₄[⊖]-Mischlösungen mit steigender B(C₆H₅)₄[⊖]-Konzentration der Signalabstand monoton grösser, im zweiten Fall zunächst kleiner werden, um erst nach der Signalkoinzidenz anzusteigen.⁸ Im Experiment sinkt der Signalabstand von 35.5 Hz im Chlorid über 10.8 Hz bei der 3:1-Mischung auf 0 Hz beim 2:1-Gemisch. Der Schnelläufer hat in der 1:1-Lösung das andere N—CH₂-Signal um 19.3 Hz, in der 1:9-Lösung schon um 84.3 Hz hinter sich gelassen und sich hier dem langsamer wandernden N—CH₃-Signal bis auf 3.3 Hz genähert. Im reinen Tetraphenylborat hat er schließlich auch noch dieses überholt (vgl. Tab. 1): Es liegt eine doppelte Isochronie heterotoper Kerne⁹ vor. Die Grösse des B(C₆H₅)₄[⊖]-Effekts ist damit im Sinne der Δδ-Werte in Tabelle 1 geklärt; der größere Wert Δδ = +252.0 Hz ist nach Vergleich mit 2a,c, 4a,c und 7a,c für Benzylprotonen indiskutabel, findet hingegen im einzigen weiteren N[⊕]—CH₂—CN-Salzpaar (10b,c) annähernd ein Gegenstück und ist daher den N—CH₂—CN-Protonen zuzuweisen. Andererseits ist der kleinere Wert Δδ = +115.8 Hz für Benzylprotonen plausibel; der geringe Zuwachs gegenüber den Vergleichswerten kann dem Einfluß der CN-Gruppe zugeschrieben werden.

In diesem Fall ist das Ergebnis auch auf konventionelle Weise zugänglich. Die Daten von 3 und 8 legen es nahe, bei 9a das 5.225 ppm-Signal den N—CH₂—Ar- und das 5.815 ppm-Signal den N—CH₂—CN-Protonen zuzuordnen. Das mutmassliche N—CH₂—Ar-Signal liegt damit—durch den elektronenziehenden Effekt der Cyan-Gruppe nicht unerwartet etwas zu tiefem Feld verschoben—etwa im Bereich anderer N—CH₂—Ar-Signale (2a, 4a), das N—CH₂—CN-Signal ähnlich wie das Tieffeld-Signal von 10b (δ_{N—CH₂—CN} = 5.880 ppm), dessen Hochfeld-Signal (δ = 5.195 ppm) nach dem Vergleich einerseits zwischen 5 und 8, andererseits zwischen 10b und 6b (δ_{N—CH₂—COOR} = 5.160 ppm) den CH₂—COOR-Protonen zugehören sollte. Beim Tetraphenylborat 9c dürfte der Vergleich mit 2c und 4c das Signal bei 3.295 ppm den Benzylprotonen zuweisen.

Bei 7a gelingt dagegen die Signaluordnung erst mit Hilfe des B(C₆H₅)₄[⊖]-Effekts. Die beiden N—CH₂-Signale sind nur um 14.5 Hz getrennt. Die Vergleichsverbindungen 2a, 4a, 6b, 9a und 10b stecken für die N—CH₂—Ar- und die N—CH₂—COOR-Signale den gleichen Bereich ab (5.075 bis 5.225 bzw. 5.160 bis 5.195 ppm), in dem sich nur eines der 7a-Signale aufhält; welche Protonensorte sich anomal verhält, bleibt offen. Im Tetraphenylborat 7c liegen die Signale dagegen um 62.3 Hz auseinander. Bei den Vergleichsverbindungen 2c, 4c, 6c, 9c und 10c sind die Bereiche beider N—CH₂-Signale (N—CH₂—Ar 3.295 bis 3.590 bzw. N—CH₂—COOR 2.785 bis 3.365 ppm) zwar noch nicht völlig, aber weitgehend im Sinne von δ_{N—CH₂—Ar} > δ_{N—CH₂—COOR} entzerrt. Bei 7c liegt das

eine Signal bei noch tieferem Feld als der Tieffeld-Bereich, das andere bei höherem Feld als der Hochfeld-Bereich der Referenz-Salze, so daß nur die Zuordnung $\delta_{N-CH_2-Ar} = 3.690$ ppm, $\delta_{N-CH_2-COOR} = 2.655$ ppm in Betracht kommt. Für die Korrelation mit den beiden N—CH₂-Signalen in 7a werden nun im Rahmen einer zwar groben, aber hinreichenden Näherung (s.u.) in Diagramm δ vs relative Anionen-Konzentration (Abb. 1) die Signale durch zwei Paare von Geraden verbunden. Beim Verhältnis 7a:7c = 4:1 ist im Falle einer Signalüberkreuzung die Koinzidenz, andernfalls eine Lagedifferenz von ca 24 Hz zu erwarten. Die entsprechende Mischlösung zeigt die Signale um 23.5 Hz, die 1:1-Mischung schon um 34.3 Hz getrennt, d.h. anders als in 9a stellen in 7a die Benzylprotonen das Tieffeld-N—CH₂-Signal. Die damit zugänglichen $\Delta\delta$ -Werte bestätigen die Zuordnung: $\Delta\delta_{N-CH_2-Ar} = 91.0$ Hz liegt im Bereich der Benzylprotonen, $\Delta\delta_{N-CH_2-COOR} = 138.8$ Hz (anders als bei 6b,c) deutlich außerhalb und schließt sich dem Wert von 10b,c ($\Delta\delta_{N-CH_2-COOR} = 144.8$ Hz) eng an.

Abb. 1 zeigt, dass die Meßpunkte der Mischlösungen nicht auf, sondern oberhalb der Geraden liegen, d.h. die Signale sind zwar in einer Zwischen-, nicht aber in der Mittellage. Für eine bessere Näherung kann man mehrere Mischlösungen herstellen und den tatsächlichen Kurvenverlauf

durch mehrere Teilgeraden approximieren; die Konzentration einer vermuteten Signalüberkreuzung ergibt sich, indem man zwei benachbarte Meßpunkt-Paare kreuzweise verbindet. Auf diese Weise haben wir die Koinzidenz-Konzentration bei 9a,c vorausberechnet: Die erste Näherung (wie in Abb. 1) führte zu der noch unbefriedigenden 3:1-Mischung und diese zusammen mit der 1:1-Mischung in zweiter Näherung zum richtigen 2:1-Gemisch.

Das Kation 10—mit seinem zur Herstellung definierter Mischlösungen unzureichend löslichen Tetraphenylborat—illustriert abermals den Nutzen der $\Delta\delta$ -Werte für die Signalzuordnung. Im Bromid 10b ist sie durch die Vergleichsverbindungen gesichert (vgl. Tab. 1). Ordnet man (anders als in Tab. 1) im Tetraphenylborat 10c das Tieffeld-Signal den N—CH₂—CN—, das Hochfeld-Signal den N—CH₂—COOR-Protonen zu, so würden sich $\Delta\delta_{N-CH_2-CN} = 185.8$ Hz, $\Delta\delta_{N-CH_2-COOR} = 176.5$ Hz ergeben, also abweichend von der übrigen Erfahrung fast gleich grosse Werte.

Nach allem ist die Grösse des $B(C_6H_5)_4^-$ -Effekte ein brauchbares Kriterium für die Signalzuordnung nicht nur bei unterschiedlich entfernten Protonen, sondern auch bei verschiedenen Sorten von α -Protonen. Darüberhinaus ermöglicht die Wählbarkeit der Signallage eindeutige Signalkorrelationen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich für die Förderung dieser Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Dimethyl-(p-t-butyl-benzyl)-amin. 3.0 g (15 mMol) *p*-t-Butyl-dimethyl-benzamid¹⁰ tropften, in Äther gelöst, allmählich zu einer Äther-Suspension von 0.55 g (15 mMol) Lithium-aluminium-hydrid. Nach 3stdg. Rühren bei Raumtemp. tropften Äthylacetat und dann Wasser zu. Die Hydroxide wurden abgesaugt und mit Äthylacetat gewaschen, die vereinigten organischen Phasen eingedampft und der Rückstand im Wasserstrahlvakuum im Kugelrohr destilliert. Es gingen 2.1 g (75%) 3 als farbloses, NMR-spektroskopisch reines Öl über. Die Amine 1, 5 und 8 waren Handelspräparate.

Ammonium-halogenide. Mischungen von 1 mit Benzylchlorid sowie von 3, 5, 8 mit *p*-t-Butyl-benzylchlorid erstarrten beim Stehen bei Raumtemp. zu Kristallkuchen, die zerrieben und mit Benzol gewaschen wurden. Aus Benzol-Lösungen von 5 und 8 fielen nach Zusatz von Brom-essigsäure-äthylester allmählich die öligen Salze 6b bzw. 10b aus, von denen 10b nach mehreren Tagen kristallisierte.

Ammonium-tetraphenylborate. Wässrige Lösungen der Halogenide gaben beim Vereinigen mit einer wäbr. Lösung der äquivalenten Menge Natrium-tetraphenylborat in fast quantitativer Ausbeute farblose, fein-kristalline Niederschläge der entsprechenden Tetraphenylborate.

Messungen. Die NMR-Spektren wurden in CD₂Cl₂ gegen Tetramethylsilan als internen Standard mit dem Gerät A 60 der Firma Varian Associates, Palo Alto, Calif., gemessen. Reproduzierbarkeit und Strichdicke erlauben es, bei δ -Werten die dritte Dezimale auf 5, bei

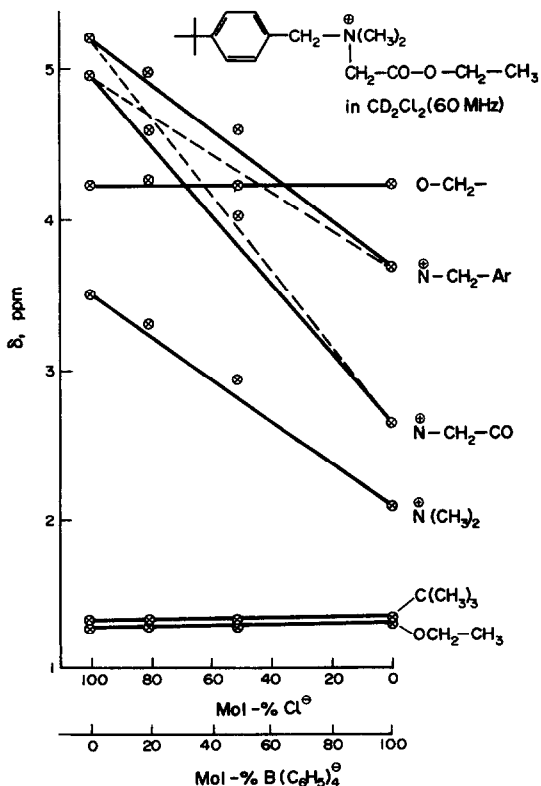


Abb. 1. Probe auf Signalüberkreuzung bei 7a,c.

Angaben in Hz die erste Dezimale auf 3 Einheiten gerundet anzugeben; geringe Diskrepanzen zwischen den Angaben in ppm und in Hz beruhen auf der Abrundung. Bei den 1:1-Mischungen handelt es sich um die vereinigten Meßlösungen der reinen Komponenten; die übrigen Mischungen wurden durch eigene Einwaagen hergestellt.

LITERATUR

¹VII. Mittel.: G. P. Schiemenz, *J. Mol. Structure* im Druck.

²G. P. Schiemenz, *J. Magnetic Resonance* **6**, 291 (1972).

³G. P. Schiemenz, *Angew. Chem.* **83**, 929 (1971); *Ibid. Internat. Edition* **10**, Heft 11 (1971); *Chemie-Ingenieur-Technik* **44**, 442 (1972).

⁴G. P. Schiemenz, *J. Organometal. Chem.* im Druck.

⁵R. von Ammon und R. D. Fischer, *Angew. Chem.* **84**, 737 (1972).

⁶Definitionen und Vorzeichen nach P. Hamm und W. von Philipsborn, *Helv. Chim. Acta* **54**, 2363 (1971).

⁷Vgl. G. Schröder, J. F. M. Oth und R. Merényi, *Angew. Chem.* **77**, 774 (1965); R. Merényi, J. F. M. Oth und G. Schröder, *Chem. Ber.* **97**, 3150 (1964). Bei den Lanthanid-Komplexen errechnen sich aus der grösseren Signalverschiebung noch wesentlich kürzere Zeiten; für Grenzfälle vgl. D. F. Evans und M. Wyatt, *Chem. Commun.* 312 (1972).

⁸Vgl. G. P. Schiemenz und H. Rast, *Tetrahedron Letters* 4685 (1971); G. P. Schiemenz, *Ibid.* 4267 (1972).

⁹G. P. Schiemenz und H. Rast, *Ibid.* 1697 (1972).

¹⁰G. P. Schiemenz und G. Stein, *Tetrahedron* **26**, 2007 (1970).