

Temperaturabhängigkeit der Phosphor-HFS bei Iminophosphoran-Radikalen

K. Scheffler, S. Hieke, R. Haller und H. B. Stegmann

Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforsch. **30 a**, 1175–1180 [1975]; eingegangen am 7. Juni 1975)

Temperature Dependence of ESR-Phosphorus Coupling Constants of Iminophosphorane Radicals

ESR-spectra of iminophosphorane radicals exhibit a strong temperature dependent coupling constant of the phosphorus nucleus. This splitting is described by a superposition of $\pi\text{-}\sigma$ - and hyperconjugative interactions with the free electron. Because of hindered internal rotation of the iminophosphorane group the hyperconjugation term becomes temperature dependent. Differences in the phosphorus data of ortho- and para-iminophosphorane radicals respectively may be explained by a change of the potential barriers hindering the internal rotation.

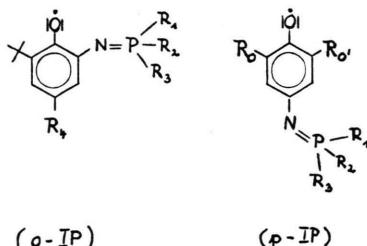
Einführung

In einer früheren Arbeit¹ haben wir die Synthese sowie die ESR- und ENDOR-Spektren einer Reihe von N-(2- bzw. 4-Oxyl-phenyl)-iminophosphoranen beschrieben. Die dort angegebenen ESR-Parameter wurden bei Raumtemperatur in benzolischer Lösung ermittelt.

Weitergehende Untersuchungen dieser Radikale lassen erkennen, daß die ESR-Spektren stark von der Meßtemperatur abhängen. Die Auswertung der Spektren führt zur Ermittlung der reversibel temperaturabhängigen Kopplungskonstanten und zeigt, daß das beobachtete Verhalten im wesentlichen auf die große Temperaturabhängigkeit des Phosphorkopplungsparameters zurückzuführen ist.

Ergebnisse

Das bei den untersuchten ortho-Iminophosphoran-(o-IP) und para-Iminophosphoran-(p-IP) Radikalen des folgenden Typs grundsätzlich gleiche Temperaturverhalten der ESR-Spektren kann am ESR-spektroskopisch einfachsten Beispiel des N-(4-Oxyl-3,5-di-tert.-butyl-phenyl)-iminophosphoran-Radikals auf-



Sonderdruckanforderungen an Dr. K. Scheffler, Chemisches Zentral-Institut der Universität Tübingen, D-7400 Tübingen, Auf der Morgenstelle 18.

gezeigt werden. Die Untersuchung dieser Verbindung in Diäthyläther liefert Spektren, in denen bei einer Linienbreite von ca. 250 mG lediglich die Kopplung des freien Elektrons mit dem Stickstoffkern und dem Phosphorkern auftritt. In Abb. 1 sind für einige Temperaturen die leicht interpretierbaren ESR-Signale wiedergegeben. Bei praktisch temperaturunabhängiger Kopplung des Stickstoffs mit $a_N = 1,8$ G wird die Änderung der Struktur des Spektrums nur durch den stark empfindlichen HFS-Parameter des Phosphors [$(a_P)_{T=}$ = 2,0 G] bestimmt.

Werden die verschiedenen experimentellen Kopplungsparameter gegen die Meßtemperatur aufgetragen, so ergeben sich bei allen untersuchten Verbindungen praktisch lineare Abhängigkeiten der HFS-Konstanten von der Temperatur. Abbildung 2 zeigt die für die ortho- und para-Iminophosphoran-Radikale typischen Meßergebnisse. Auf das in diesen Kurven angenommene negative bzw. positive Vorzeichen für die Kopplung des Phosphor- bzw. Stickstoffkerns wird in der Diskussion näher eingegangen werden. Die übrigen Kopplungen sind lediglich ihrem Betrag nach in die Abbildung aufgenommen worden.

In Tab. 1 sind die Stickstoff- und Phosphorkopplungen aller bisher von uns temperaturabhängig untersuchten Iminophosphoran-Radikale zusammengestellt. Die dritte, vierte und fünfte Spalte gibt dabei die Daten bei Raumtemperatur wieder. Die angegebenen Kopplungen entsprechen dabei den Werten der analog Abb. 2 ermittelten Kurven bei $T = +20^\circ\text{C}$, wobei der Fehler zu etwa $\pm 3\%$ abgeschätzt wurde. Die Genauigkeit der aufgeführten da_P/dT -Werte kann mit $\pm 7\%$ angegeben werden.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) geplant, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

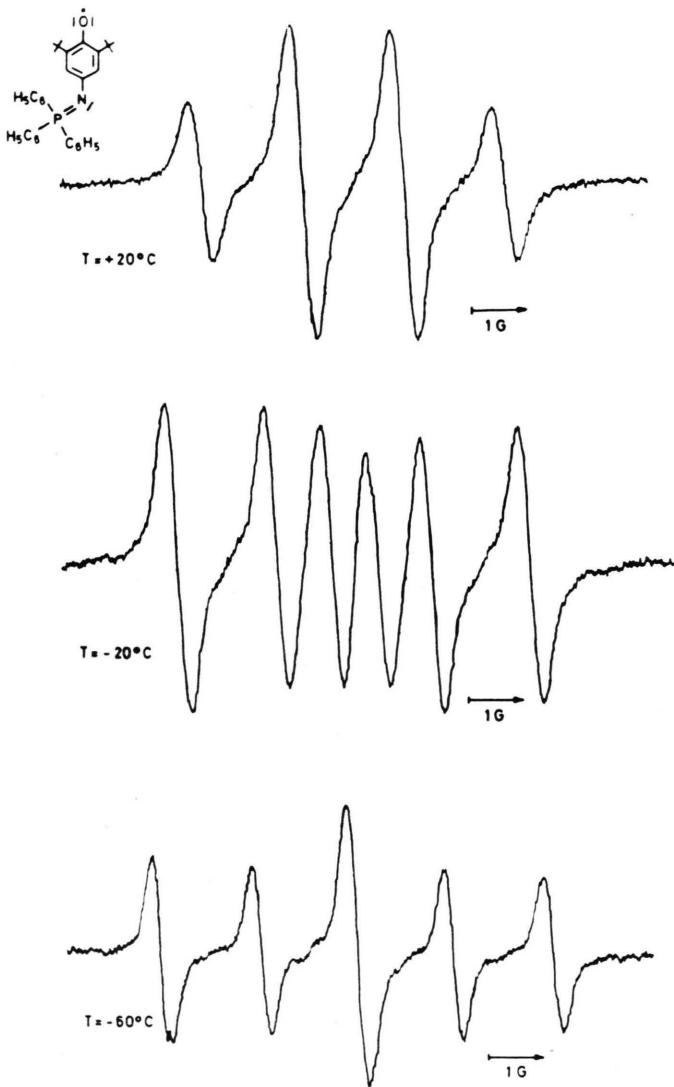


Abb. 1. ESR-Spektren des N-(4-Oxyl-3,5-di-tert.-butyl-phenyl)-iminophosphoran-Radikals in Diäthyläther bei verschiedenen Temperaturen.

Diskussion

Um die experimentell gesicherte außergewöhnlich starke Temperaturabhängigkeit der Phosphorkopplung zu deuten, sollen zunächst die Mechanismen angeführt werden, die zu einer Wechselwirkung des Radikalelektrons mit den magnetischen Kernen der Iminophosphorangruppe beitragen. Hierzu sind allgemein Grenzstrukturen des Radikals zu betrachten, die eine Spindichte am verknüpfenden Kohlenstoffatom ϱ_C , eine Spindichte am Stickstoffatom ϱ_N oder am Phosphoratom ϱ_P aufweisen. Weitere Struk-

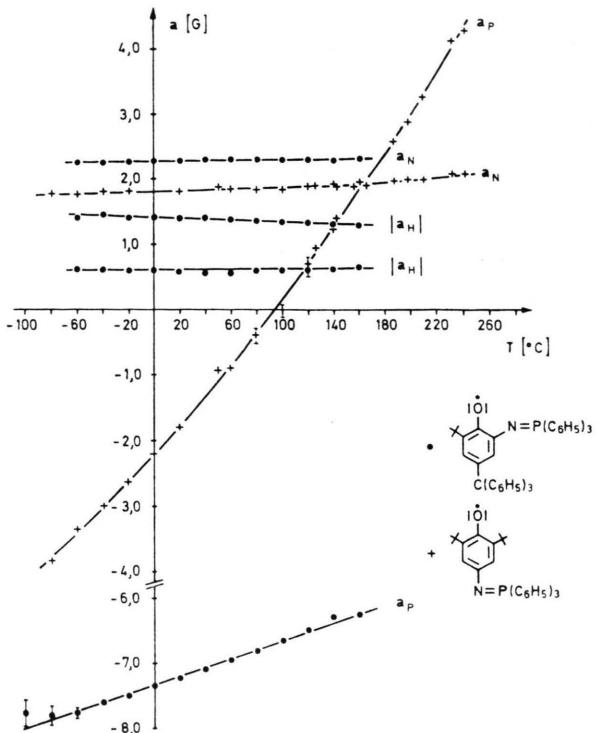
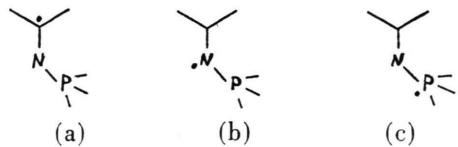


Abb. 2. Abhängigkeit der Kopplungsparameter von der Temperatur. + N-(4-Oxyl-3,5-di-tert.-butyl-phenyl)-iminophosphoran-Radikal in Xylool. ● N-(2-Oxyl-3-tert.-butyl-5-tri-phenylmethyl-phenyl)-iminophosphoran-Radikal in Toluol.

turen, bei denen eine freie Elektronendichte an anderen Atomen auftritt, brauchen hier nicht berücksichtigt zu werden, da die Spindichten im Phenoxykern, außer der oben angegebenen, infolge ihrer großen räumlichen Entfernung zur Iminophosphorangruppe keine zu einer HFS führende Wechselwirkung bewirken. Eine in den aromatischen Substituenten des Phosphors evtl. auftretende Spindichte ist vernachlässigbar klein, da keine HFS der entsprechenden Protonen beobachtbar ist.

Somit sind die drei folgenden formalen Grenzstrukturen für die beobachtbaren Kopplungen der Iminophosphorangruppierung von Bedeutung:



Diese Formulierungen berücksichtigen nicht die „wirklich“ vorliegenden Verteilungen der π -Elektronen oder evtl. zwitterionische Anordnungen der Elektronen, sie sollen vielmehr für die Summe aller

Tab. 1. Stickstoff- und Phosphorkopplungen sowie die Temperaturgradienten der Phosphorkopplung und deren normierte Werte für die untersuchten o- und p-Iminophosphoran-Radikale bei Raumtemperatur.

Nr.	Iminophosphorane	Lösungs- mittel	a_N [G]	a_P [G]	$\frac{d a_p}{dT}$ [mG · Grad $^{-1}$]	a_P/a_N	$\frac{d a_p}{dT} / a_N \cdot 10^3$ [Grad $^{-1}$]
1	$R_4 = \text{tert.-C}_4\text{H}_9$	Toluol	2,15	-6,88	6,4	-3,2	2,97
	$R_1 = R_2 = R_3 = C_6\text{H}_5$						
2	$R_4 = C(C_6\text{H}_5)_3$	Toluol	2,1	-7,05	6,6	-3,36	3,14
	$R_1 = R_2 = R_3 = p\text{-CH}_3 - C - C_6\text{H}_4$						
	 O						
3	$R_4 = C(C_6\text{H}_5)_3$	Toluol	2,28	-7,23	7,2	-3,17	3,16
	$R_1 = R_2 = R_3 = C_6\text{H}_5$	Äther	2,25	-7,23	7,2	-3,21	3,20
4	$R_4 = C(C_6\text{H}_5)_3$	Benzol	2,38	-8,01	6,1	-3,40	2,56
	$R_1 = R_2 = C_6\text{H}_5, R_3 = CH_3$						
5	$R_4 = C(C_6\text{H}_5)_3$	Xylol	2,52	-8,5	6,7	-3,37	2,66
	$R_1 = C_6\text{H}_5, R_2 = R_3 = CH_3$						
6	$R_4 = C(C_6\text{H}_5)_3$	Xylol	2,42	-8,2	6,3	-3,4	2,6
	$R_1 = R_2 = C_6\text{H}_5, R_3 = CH_2\text{CH}_3$						
7	$R_4 = C(C_6\text{H}_5)_3$	Xylol	2,6	-8,7	7,9	-3,34	3,04
	$R_1 = C_6\text{H}_5, R_2 = R_3 = CH_2\text{CH}_3$						
8	$R_4 = C(C_6\text{H}_5)_3$	Xylol	2,7	-9,0	5,0	-3,33	1,85
	$R_1 = R_2 = R_3 = CH_2\text{CH}_3$						
9	$R_4 = C(C_6\text{H}_5)_3$	Xylol	2,7	-8,67	6,1	-3,21	2,26
	$R_1 = R_2 = R_3 = n\text{-C}_4\text{H}_9$	n-Pentan	2,7	-8,47	5,6	-3,14	2,07
10	$R_4 = C(C_6\text{H}_5)_3$	Xylol	2,8	-9,95	5,7	-3,55	2,04
	$R_1 = C_6\text{H}_5, R_2 = R_3 = \text{---} \square \text{---}$						
11	$R_0 = R_{0'} = \text{tert.-C}_4\text{H}_9$	Benzol	1,82	-2,0	20,0	-1,10	11,0
	$R_1 = R_2 = R_3 = C_6\text{H}_5$	Äther	1,8	-2,0	20,0	-1,11	11,1
		Xylol	1,8	-1,80	25,0	-1,0	13,9
		Äthanol	2,05	-3,2	18,0	-1,56	8,8
12	$R_0 = R_{0'} = H$	Benzol	2,15	-2,5	18,8	-1,16	8,75
	$R_1 = R_2 = R_3 = C_6\text{H}_5$	Toluol	2,10	-2,15	23,0	-1,19	10,95

möglichen mesomeren Grenzstrukturen stehen, bei denen eine Spindichte ϱ_C , ϱ_N oder ϱ_P auftritt. Dementsprechend setzt sich die Kopplungskonstante des Phosphorkerns aus einem Hyperkonjugationsanteil und zwei $\pi - \sigma$ -Wechselwirkungsgliedern zusammen.

Für die Kopplung des Stickstoffkerns gilt

$$a_N = Q_{C-N}^N \varrho_C + Q_N^N \varrho_N + Q_{P-N}^N \varrho_P .$$

(a) (b) (c)

ϑ ist dabei der Winkel, den die Rotationsachse des am Kohlenstoff zentrierten π -Elektrons mit der auf eine zur C – N-Bindung senkrecht stehenden Ebene projizierten N – P-Bindung bildet. $\langle \cos^2 \vartheta \rangle$ bezeichnet den zeitlichen Mittelwert von $\cos^2 \vartheta$.

Die die experimentell zugänglichen Kopplungsparameter bestimmenden Größen sind in den angeführten Beziehungen durchweg unbekannt, so daß eine direkte Auswertung nicht möglich ist. Auch um das qualitative Verhalten der Kopplungen zu

diskutieren, müssen weitere Informationen oder Zusatzannahmen herangezogen werden, wobei in diesem Rahmen nicht so sehr die Abschätzung der numerischen Werte der Parameter, sondern vielmehr die Ermittlung ihrer Vorzeichen und die Entwicklung eines Modells zur Deutung der beobachteten Effekte im Vordergrund stehen.

So dürfte einmal die Spindichte am Phosphor vernachlässigbar klein sein, da sonst einerseits eine Konjugation des freien Elektrons in die aromatischen Phosphorsubstituenten beobachtbar sein müßte, andererseits auch für die Kopplung des Phosphorkerns entschieden größere Werte zu erwarten wären². Ein Vergleich unserer Stickstoffkopplungen etwa mit denen der N-Oxide zeigt darüber hinaus, daß das freie Elektron nur in geringem Maße am Stickstoff lokalisiert ist. Somit kann die Iminophosphoran-gruppierung in bezug auf die SpindichteVerteilung als Störung des Phenoxylystems angesehen und die Spindichte ϱ_N (und ϱ_P) näherungsweise als proportional zu ϱ_C angesetzt werden.

$$\rho_C = \alpha \rho_N \quad (\rho_C = \beta \rho_P) ,$$

Dann vereinfachen sich die obigen Beziehungen zu

$$a_P = (\alpha B_{C-N-P}^P \langle \cos^2 \vartheta \rangle + Q_{N-P}^P) \varrho_N$$

und

$$\alpha_N = (\alpha Q_{C-N}^N + Q_N^N) \varrho_N = K_N^N \varrho_N.$$

Hier ist die Stickstoffkopplung nur noch von der Spindichte ϱ_N abhängig, ein Modell, das ebenfalls für die N-Kopplung von Nitrilen, Heterocyclen und N-Oxiden vorgeschlagen wurde³. Die sich dort ergebenden K_N^N -Werte sind durchweg positiv, für die N–O-Gruppe z.B. $K_N^N \approx +30$ Gauß, so daß es gerechtfertigt erscheint, auch hier ein positives Vorzeichen für K_N^N anzunehmen.

Das Vorzeichen der Stickstoffkopplung läßt sich aus der Linienbreitenvariation der ESR-Spektren ermitteln, die auf einen kombinierten Effekt des anisotropen g -Faktors und der anisotropen HFS-Parameter zurückzuführen ist. Die high field Komponente des Stickstofftripletts erscheint bei unseren Spektren gegenüber der low field Komponente, insbesondere bei tieferen Temperaturen, verbreitert, so daß für die vorliegenden aromatischen Radikalverbindungen eine positive Stickstoffkopplungskonstante und damit eine positive Spindichte ϱ_N ($\alpha > 0$) resultiert³.

Weiterhin kann der Hyperkonjugationsparameter B_{C-N-P}^P in Analogie zu der Reihe der bekannten B_{x-y-z}^z -Werte als positiv angesetzt werden, während entsprechende Vergleiche zu einem negativen Vorzeichen von Q_{P-N}^P führen³.

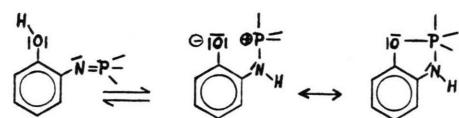
Damit setzt sich die Phosphorkopplungskonstante aus einem positiven Hyperkonjugationsanteil und einem negativen $\pi - \sigma$ -Beitrag zusammen. Die relativen Werte beider Anteile werden durch den zeitlichen Mittelwert von $\cos^2 \vartheta$ bestimmt. Die Größe und das Vorzeichen der Phosphorkopplung hängt so von der mittleren räumlichen Anordnung der Iminophosphorangruppe zum Phenoxyring ab.

Die Temperaturabhängigkeit der Phosphorkopplung und der bei geeigneten Verbindungen experimentell nachgewiesene Vorzeichenwechsel kann nun zwangsläufig durch das Vorliegen einer energetisch ausgezeichneten Lage der Iminophosphorangruppe verstanden werden. Wird etwa die energetisch günstigste Geometrie des Moleküls, die Tieftemperaturkonfiguration, als coplanar angenommen (die N–P-Bindung liegt in der Phenoxyebene), so wird wegen $\vartheta \approx 90^\circ$ und $\langle \cos^2 \vartheta \rangle \approx 0$ das Hyperkonjugationsglied sehr klein. Die Phosphorkopplung wird bei tiefer Temperatur im wesentlichen durch den

$\pi - \sigma$ -Anteil bestimmt, ihr Vorzeichen ist negativ. Bei erhöhten Temperaturen beginnt die Torsionsschwingung der Iminophosphorangruppe um ihre Ruhelage. Entsprechend ihrer mittleren Amplitude wächst der positive Hyperkonjugationsbeitrag und die Phosphorkopplung wird kleiner. Sie wechselt ihr Vorzeichen, wenn der Hyperkonjugationsanteil den $\pi - \sigma$ -Beitrag betragsmäßig übersteigt. Bei weiterer Temperaturerhöhung nimmt die Schwingungsamplitude und die Kopplung weiter zu, bis schließlich die freie Rotation der Iminophosphorangruppe ($\langle \cos^2 \vartheta \rangle = 1/2$) und damit eine konstante Phosphorkopplung zu erreichen wäre. Diese Interpretation entspricht der Deutung⁴ unserer früheren am 2,6-Di-tert.-butyl-4-amino-phenoxy beobachteten Temperaturabhängigkeit der Aminoprotonenkopplung⁵.

Qualitativ ähnliche Ergebnisse könnte ein Modell zeigen, bei dem die Tieftemperaturform des Moleküls einem Winkel $\vartheta \approx 0^\circ$, also weitgehendes Herausdrehen der N–P-Bindung aus der Ringebene, entsprechen würde. Der Wert von $\langle \cos^2 \vartheta \rangle \approx 1$ würde bei Temperaturerhöhung jetzt den Wert für die freie Rotation $\langle \cos^2 \vartheta \rangle = 1/2$ anstreben. Die in Abb. 2 und in der Tabelle angenommenen, experimentell bisher nicht zugänglichen Vorzeichen der ESR-Phosphorparameter müßten gewechselt werden.

Es gibt jedoch plausible Annahmen, die für die ebene Tieftemperaturform des Moleküls sprechen. Einmal wird bei der ebenen Konfiguration die Mesomerie des Radikalmoleküls erweitert. Der damit verbundene Energiegewinn trägt zu einer Stabilisierung dieser Konfiguration bei. Zum anderen können die Ergebnisse von ³¹PMR-Untersuchungen⁶ an den diesen Radikalen entsprechenden diamagnetischen Phenolen herangezogen werden. Dort wurde u.a. gezeigt, daß die Verbindungen als temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen einer offenen und einer valenztautomeren cyclischen Form des Moleküls verstanden werden müssen.



Durch Temperaturerhöhung konnte das Gleichgewicht zugunsten der offenen Form verschoben werden, während bei tiefen Temperaturen die ebene, cyclische Konfiguration begünstigt war. Die Übertragung dieser Ergebnisse auf die analogen Radi-

kale kann somit ebenfalls als Stütze für die ebene Tieftemperaturform der Radikalmoleküle gewertet werden.

Eine quantitative Auswertung der in Tab. 1 gesammelten Daten ist bisher nicht möglich. Der direkte Vergleich der aufgeführten Werte kann jedoch durchgeführt werden, wenn die Parameter auf eine einheitliche Spindichte in der Iminophosphorangruppe der verschiedenen Moleküle reduziert werden können. Da $\varrho_C = \alpha \varrho_N (= \beta \varrho_P)$ angenommen wurde, kann die jeweils vorliegende Spindichte durch ϱ_N bzw. die Stickstoffkopplung a_N der einzelnen Verbindungen charakterisiert werden. Eine Normierung der Parameter auf die Stickstoffkopplung ermöglicht demnach den angestrebten Vergleich

$$a_P/a_N = \alpha B_{C-N-P}^P / K_N^N \langle \cos^2 \vartheta \rangle + Q_{N-P}^P / K_N^N.$$

Da a_N als weitgehend temperaturunabhängig beobachtet wird, wird die normierte und damit vergleichbare Abhängigkeit der Phosphorkopplung von der Meßtemperatur durch

$$\frac{da_P}{dT} / a_N = \frac{\alpha B_{C-N-P}^P}{K_N^N} \frac{d \langle \cos^2 \vartheta \rangle}{dT}$$

beschrieben. Für Raumtemperatur sind die normierten experimentellen Parameter in den letzten beiden Spalten der Tabelle aufgeführt.

Innerhalb der Reihen der o-Iminophosphorane **1** bis **10** einerseits und der p-Iminophosphorane **11** bis **12** (s. Tab. 1) andererseits sind die normierten Phosphorkopplungen und ihre Temperaturabhängigkeit durchaus vergleichbar, die Lösungsmittel-einflüsse halten sich in Grenzen. Die mittleren Werte und ihre mittleren Abweichungen innerhalb der beiden Gruppen können bei Raumtemperatur mit

$$\begin{aligned} \bar{a}_P/a_N &= (-3,32 \pm 0,01), (\bar{da}_P/dT)/a_N \\ &= (2,66 \pm 0,3) \cdot 10^{-3} \text{ Grad}^{-1} \end{aligned}$$

für die o-Iminophosphorane und

$$\begin{aligned} \bar{a}_P/a_N &= (-1,18 \pm 0,16), (\bar{da}_P/dT)/a_N \\ &= (10,8 \pm 1,3) \cdot 10^{-3} \text{ Grad}^{-1} \end{aligned}$$

für die p-Iminophosphorane angegeben werden.

Auffällig ist der große Sprung der Phosphorparameter beim Übergang von der einen zu der anderen Reihe der Iminophosphorane, der sich jedoch im Rahmen des skizzierten Modells qualitativ deuten lässt. Wird die Stabilität der ebenen Tieftemperaturform des Moleküls durch eine der freien Rotation der Iminophosphorangruppe entgegenwir-

kende Hinderungsenergie E_H beschrieben, so kann für eine bestimmte Temperatur, etwa Raumtemperatur, das Verhalten der normierten Phosphorkopplung und ihres Temperaturgradienten in Abhängigkeit von E_H abgeschätzt werden.

Bei sehr großer Hinderungsenergie, also praktisch starr-ebenem Molekül, erwartet man eine hohe negative Phosphorkopplung und eine nur schwache Temperaturabhängigkeit. Bei Erniedrigung von E_H kann die Torsionsschwingung der Iminophosphorangruppe z. B. bei Raumtemperatur leichter angeregt werden. Die Phosphorkopplung variiert stark mit der Temperatur, ihr Wert wird wegen der Kompen-sation von $\pi - \sigma$ - und Hyperkonjugationsanteil recht klein. Bei sehr kleinem E_H wiederum rotiert die Iminophosphorangruppe quasi-frei um die C–N-Achse, eine Temperaturänderung hat keinen Einfluß auf die hohe positive Phosphorkopplung.

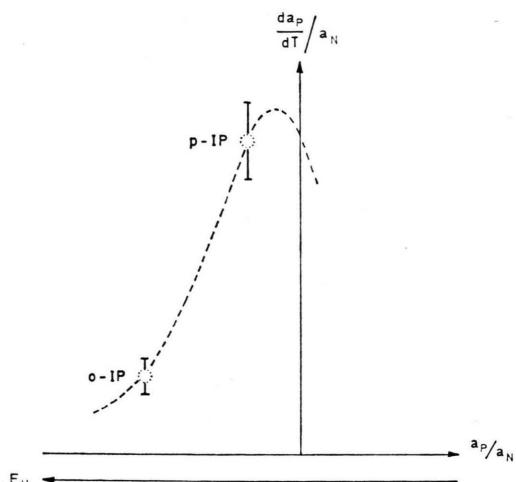


Abb. 3. Qualitativer Verlauf des normierten Temperaturgradienten der Phosphorkopplung gegen die Hinderungsenergie E_H bzw. normierte Phosphorkopplung. Maßstab in willkürlichen Einheiten.

Dieses Verhalten, in dem Diagramm der Abb. 3 schematisch dargestellt, bedeutet ein Parallellaufen der Hinderungsenergie E_H mit der (negativen) Phosphorkopplung. Ihr Temperaturgradient, als Ordinate aufgetragen, verschwindet bei niederen und hohen Werten von E_H , um bei mitternen Hinderungsenergien sein Maximum zu erreichen. Die vermessenen Phosphorparameter zeigen qualitativ eine bei den p-Iminophosphoraten (p-IP) gegenüber den o-Iminophosphoraten (o-IP) verminderte Hinderungsenergie an. Dieser Effekt kann zwanglos dadurch gedeutet werden, daß bei den p-Iminophos-

phoranen der Trend zur Einebnung des Moleküls durch die hier aus sterischen Gründen fehlende Sauerstoff-Phosphor-Beziehung verringert wird und lediglich die Mesomerie zur Stabilisierung der ebenen Form beiträgt.

Die Meßdaten würden es prinzipiell gestatten, Ordinate und Abszisse des gezeigten Diagramms zu kalibrieren. Da jedoch vorerst der genauere Verlauf der Kurve unbekannt ist, sich damit also keine quantitative Korrelation zur Hinderungsenergie ergeben würde, haben wir davon abgesehen.

Es ist geplant, die Torsionsschwingungsamplituden in Abhängigkeit von der Temperatur und Molekülparametern durch Lösung der ihr zugrundeliegenden Mathieu-Gleichung zu berechnen und Vergleiche mit unseren experimentellen Ergebnissen zu versuchen. Ebenfalls sind wir bemüht, das Vorzeichen der Phosphorkopplung mit Hilfe der ^{31}PMR -Spektroskopie zu bestimmen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung des für diese Untersuchungen verwendeten VARIAN E-12 ESR-Geräts.

¹ H. B. Stegmann, K. Scheffler, G. Bauer, R. Grimm, S. Hieke u. D. Stürner, *Phosphorus* **4**, 165 [1974].

² D. Griller u. B. P. Roberts, *J. Chem. Soc. II*, **1973**, 1339, 1416. — P. J. Krusic, W. Mahler u. J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 6033 [1972].

³ K. Scheffler u. H. B. Stegmann, *Elektronenspinresonanz*, Springer-Verlag, Berlin 1970.

⁴ A. J. Stone u. A. Carrington, *Trans. Faraday Soc.* **61**, 2593 [1965].

⁵ K. Scheffler u. H. B. Stegmann, *Tetrahedron Lett.* **40**, 3035 [1964].

⁶ H. B. Stegmann, G. Bauer, E. Breitmaier, E. Herrmann u. K. Scheffler, *Phosphorus* **5**, 207 [1975].