





1,2-Ethan-bis-sulfonylfluorid

G. Hägele a,*, R. Jüschke b, R. Olschner A, P. Sartori b,*

* Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich Heine Universität Düsseldorf, Universitätsstraße 1, D-40225 Düsseldorf, Deutschland
* FB 6 Anorganische Chemie, Gerhard Mercator Universität Dussburg, Lotharstraße 1/MC 366, D-47057 Duisburg, Deutschland

Eingegangen am 11. Februar 1995; akzeptiert am 31. Mai 1995

Abstract

The synthesis of 1,2-ethane-bis-sulfonyl fluoride is described. ¹H and ¹⁰F NMR spectra are analysed and iterated. Novel NMR programs are commented upon. 1,2-Ethane-bis-sulfonyl fluoride favours a *trems* conformation.

Zusammenfassung

Die Synthese von 1,2-Ethan-bis-sulfonylfluorid wird beschrieben. ¹H- bzw. ¹⁹F-NMR-Spektren werden analysiert und iteriert. Neue NMR-Programmsysteme werden erläutert. 1,2-Ethan-bis-sulfonylfluorid favorisiert eine *trans*-Konformation.

Keywords: Synthesis; 1.2-Ethane-bis-sulfonyl fluoride; NMR spectroscopy; IR spectroscopy; Crystal structure; Mass spectrometry; NMR programs

1. Einleitung

Wir befassen uns seit geraumer Zeit mit Synthesen und Untersuchungen von fluorierten Alkansulfonsäurederivaten [1]. Besonderes Interesse finden hierbei Abkömmlinge der superaeiden Perfluor-1,2-ethan-bis-sulfonsäure [2]. Deren Vorstufe, Perfluor-1,2-ethan-bis-sulfonylfluorid, wird durch Elektrofluorierung [3] des H-analogen 1,2-Ethan-bis-sulfonylfluorids 1 gewonnen [2]. Die Titelverbindung 1 kann auf folgendem Wege effizient und auch in größeren Mengen dargestellt werden:

$$\begin{split} BrCH_2CH_2Br & \xrightarrow{Na_2SO_3} NaO_3SCH_2CH_2SO_3Na \xrightarrow{PCI_5} \\ & ClO_2SCH_2CH_2SO_2Cl \xrightarrow{KF} FO_2SCH_2CH_2SO_2F \\ & (1) \end{split}$$

Explizite NMR-spektroskopische Untersuchungen weisen Reinheit und Struktur dieser Verbindung nach und lassen Rückschlüsse auf deren Konformation in der Lösungsphase zu.

Schema 1. Kanonische Rotamere von 1,2-Ethan-bis-sulfonylfluorid (1).

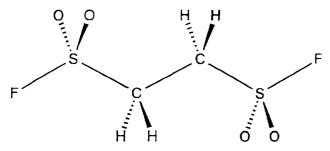
2. ¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektren des [[A]₂X]₂ Spinsystems von Ethan-1,2-bis-sulfonylfluorid (1)

Für das Konformerengleichgewicht der Modellverbindung 1 können in erster Näherung drei kanonische Rotamere I–III nach Schema 1 formuliert werden.

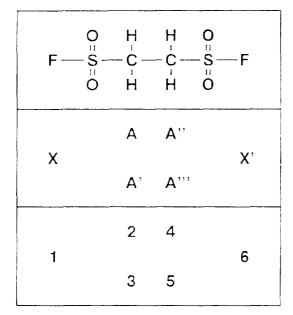
Vergleicht man das gut untersuchte 1,2-Difluorethan [4], so kann auch für das dynamische Rotationsgleichgewicht in 1 mit dem Auftreten eines Spinsystems vom Typus $[A]_2X_2$ (rot) gerechnet werden. Als Hauptrotamer von 1 wird hier eine stabile Form mit einer idealisierten C_{2h} -Symmetrie des Moleküls 1 in all-*trans*-Konformation nach Schema 2 angenommen.

Eine alternative Symmetrie wäre C_{2v} mit cis-Stellung der Fluorkerne, die sich jedoch — aus den unten abzuleitenden Ergebnissen-nicht bestätigen läßt. Die fixierten trans-bzw. cis-Formen entsprechen stationären $[A_2X]_2$ Systemen, die

^{*} Autoren für Korrespondenz.



Schema 2. Idealisierte all-*trans*-Konformation von 1,2-Ethan-bis-sulfonyl-fluorid (1).



Schema 3. Spin-Notation für 1,2-Ethan-bis-sulfonylfluorid (1)

beispielhaft im Falle des 2,2,3,3.-Tetrafluorocyclobut-1-ens [5] und ferner auch für p-Difluorbenzol [6] beschrieben wurden. Auf weitere Abhandlungen [7] zu den theoretischen Grundlagen und Anwendungen des $[[A]_2X]_2$ Systems sei hingewiesen.

Zur Analyse der ¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektren von 1 wird folgende Spin-Notation gemäß Schema 3 und Tabelle 1 vereinbart.

Die experimentellen ¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektren von **1** wurden mit WIN-NMR [8] prozessiert und in den Abb. 1(a) und 2(a) dargestellt.

Die beiden ¹H- und ¹⁹F-NMR sind jeweils symmetrisch zentriert um die Resonanzfrequenzen $\nu_{\rm H}=336.02$ Hz bzw. $\nu_{\rm F}=4309.08$ Hz. Dies entspricht Werten der Chemischen Verschiebungen von $\delta_{\rm H}=4.193$ ppm bzw. $\delta_{\rm F}=57.147$ ppm. Man erkennt relative breitbandige Multiplettsysteme, aus denen schärfere Resonanzen, die sog. N-Linien, hervorragen. Diesen auffälligen N-Linien läßt sich der Betrag eines linear kombinierten Parameters $N_{\rm AX}=J_{\rm AX}+J_{\rm AX'}$ entnehmen, der $N_{\rm FH}={}^3J_{\rm FH}+{}^4J_{\rm FH}$ mit einem Zahlenwert von 5.7 Hz entspricht. Alle individuellen Kopplungskonstanten bleiben zunächst einer Direktanalyse verborgen und müssen durch Iteration bestimmt werden.

Tabelle I
Spin-Notation für das [[A]₂X]₂-System in 1

NMR-Parameter in 1,2-E	Ethan-bis-sulfonylfluorid	Тур
Resonanzfrequenzen		
$v_2 = v_3 = v_4 = v_5$	$\nu_{A} = \nu_{A'} = \nu_{A''} = \nu_{A'''}$	$ u_{ m H}$
$\nu_1 = \nu_6$	$\nu_{\mathrm{X}} = \nu_{\mathrm{X}'}$	$ u_{\mathrm{F}}$
Kopplungskonstanten		
J_{24}	$J_{\mathbf{A}\mathbf{A}'} = J_{\mathbf{A}''\mathbf{A}'''}$	$^2J_{ m HH}$
$J_{24} = J_{35}$	$J_{\mathbf{A}\mathbf{A}''} = J_{\mathbf{A}'\mathbf{A}'''}$	$^3J_{ m HH}$
$J_{25} = J_{34}$	$J_{\mathbf{A}\mathbf{A}''} = J_{\mathbf{A}'\mathbf{A}''}$	$^3J_{ m HH}$
$J_{12} = J_{14} = J_{46} = J_{56}$	$J_{AX} = J_{A'X} = J_{A''X'} = J_{A''X'}$	$^3J_{ m FH}$
$J_{14} = J_{15} = J_{26} = J_{36}$	$J_{AX'} = J_{A'X'} = J_{A''X} = J_{A'''X}$	$^4J_{ m FH}$
J_{16}	$J_{{f X}{f X}'}$	$^{5}J_{\mathrm{FF}}$
Halbwertsbreiten		
	$HWB_{\scriptscriptstyle{ m A}}$	HWB_{H}
	HWB_{X}	HWB_{F}

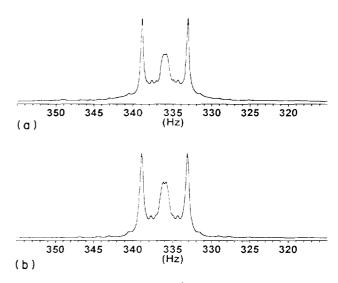


Abb. 1. (a) Experimentelles 80,1 MHz ¹H-NMR-Spektrum von 1. Plotbereich: 315–355 Hz. (b). 80,1 MHz ¹H-NMR-Spektrum von 1. Simulation der WIN-DAISY-Ergebnisse. Plotbereich: 315–355 Hz.

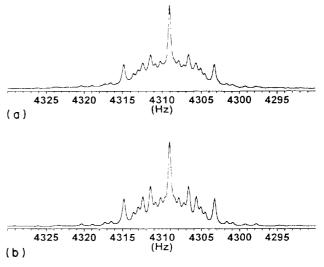


Abb. 2. (a) Experimentelles 75,4 MHz ¹⁹F-NMR-Spektrum von 1. Plotbereich: 4290–4330 Hz. (b) 75,4 MHz ¹⁹F-NMR-Spektrum von 1. Simulation der WIN-DAISY-Ergebnisse. Plotbereich: 4290–4330 Hz.

Tabelle 2 Signifikante ¹H-NMR-Parameter von 1,2-Difluorethan [4]

NMR-Paramet	er von 1,2-Difluoroethan	[4]	
J_{23}	$J_{\mathbf{A}\mathbf{A}'} = J_{\mathbf{A''}\mathbf{A'''}}$	²J _{HH}	— — 11,166
$J_{24} = J_{35}$	$J_{AA''} = J_{A'A'''}$	$^{\circ}J_{ m HH}$	2,137
$J_{25} = J_{34}$	$J_{\mathbf{A}\mathbf{A}''} = J_{\mathbf{A}'\mathbf{A}''}$	$^{\dagger}J_{ m HH}$	5,670

Die Iterationsstartparameter wurden abgeschätzt in Anlehnung an die H-H-Kopplungskonstanten des wohl untersuchten 1,2-Difluorethans [4] nach Tabelle 2 und dann mit Hilfe des Programms NMR-FILM [9] durch serielle Simulationen verbessert.

Da für die Größe der geminalen Kopplung ²J_{HH} insbesondere Linien geringerer Intensität zu berücksichtigen sind, wurde zur ersten Iteration das auf Frequenzen basierende Programm LAO-PC [10] gewählt. Abschließend wurde mit den Ergebnissen der LAO-PC-Iteration als Startparametern das auf Intensitäten basierende Programm win-datsy [11] unter win-nmr [8] benutzt. Die 80,1 MHz ¹H- und 75,4 MHz ¹⁹F-NMR-Spektren wurden separat iteriert. Ergebnisse der Rechenschritte werden im Folgenden in Tabelle 3 sowie durch die Abb. 1(b) und 2(b) vorgestellt.

2.1. Ergebnisse der Spektraanalyse

¹H-NMR

Die Ergebnisse der beiden Iteratoren LAO-PC [10] und WIN-DAISY [11] stimmen in den Parametern $\nu_{\rm H}$, $^3J_{\rm HH}$ und $^3J_{\rm FH}$ und $^4J_{\rm FH}$ sehr gut überein. Doch tritt eine beträchtliche Differenz für die geminale $^2J_{\rm HH}$ -Kopplung auf. Dieser Parameter äußert sich im wesentlichen durch schwache Linien im experimentellen Spektrum (sog. weak outer lines), daher findet das auf Intensitäten basierende Lineshapekonzept von WIN-DAISY nur ungefähre Werte dieser gesuchten Größe. Hier — und bei vergleichbaren Situationen — ist also das auf Frequenziteration basierende LAOCOON-Konzept nützlicher.

2.2. Reinheits- und Strukturanalyse aus NMR-Parametern

Das Präparat ist sauber. In der untersuchten Lösung favorisiert 1,2-Ethan-bis-sulfonylfluorid (1) das trans Rotamer I in einem dynamischen Konformerengleichgewicht. Dieser Befund wurde aus den $N_{\rm H}$ und $L_{\rm H}$ Parametern mit den Methoden der Lin-schen Rotationsanalyse [12] abgeleitet.

Mit den aus Tabelle 3 errechneten Werten $N_{\rm H}=J_{\rm AA''}+J_{\rm AA'''}=15,1$ Hz und $L_{\rm H}=J_{\rm AA''}-J_{\rm AA'''}=4,2$ Hz, mit der Potentialfunktion: $E(\varphi)/RT=\alpha[\cos(3\varphi)-1]+\beta[\cos(\varphi+2\pi/3)-1]$ für $\alpha=2,5$ nach [12], der Verteilungsfunktion: $H(\varphi)=\exp(-E(\varphi)/RT)$ und der Karplusfunktion: ${}^3J_{\rm HH}(\varphi)=A\cos(\varphi)[(\cos(\varphi)-0,1)]$ [12] sowie den von uns hierzu entwickelten Rechenprogrammen [13] folgen die Linschen-Parameter für 1,2-Ethan-bis-sulfonylfuorid (1): $\beta=0,776$ und A=13,67 Hz. Hieraus läßt sich für 1 ableiten, daß die beiden gauche Rotamere II und III jeweils 20%, das trans Rotamere aber 60% im Konformerengleich-

Tabelle 3 80,1 MHz 'H-NMR und 75,4 MHz ¹⁹F-NMR-Spektrum von **1**

	LAO-PC 4				WIN-DAISY ^B			
	¹ H-NMR Parameter	Fehler	¹⁹ F-NMR Parameter	Fehler	¹ H-NMR Parameter	Fehler	¹⁹ F-NMR Parameter	Fehler
P _H	336,025	0,002	4309,068	0,007	336,021	0,001	4309,078	0,001
$^2J_{ m HH}$	-11,426	0,668	-11,426 °	n.i. ^d	-11,426 °	n.i. d	-11,426	n.i. d
$^{3}J_{ m HH}$	5,375 9,746	0,008	5,375 9,746	n.i.	5,391 9,725	0,035	5,391 9,725	n.i.
³J _{FH}	5,611	0,005	5,776	0,011	5,644	0,007	5,636	0,003
⁴ Ј _{FН} ⁵ Ј _{FF}	0,143 1,528	0,005 0,005	-0.005 $1,458$	0,011 0,020	0,114 1,525	0,007 n.i.	0,130 1.525	0,004
HWB	I	I	l	ı	0,570	0,002	0,473	0,002

I Iteration durch LAO-PC. ¹H-Ergebnis: RMS-Wert: 0,021 Hz, Theoretische Linienzahl: 67, zugewiesen: 42. ¹⁹F-Ergebnis: RMS-Wert: 0,068 Hz, Theoretische Linienzahl: 72, zugewiesen: 52. ¹⁹F-WIN-DAISY-Ergebnis: σ = 0,157 Hz, Plotbereich: 4240 Hz bis 415 Hz. ¹⁹F-WIN-DAISY-Ergebnis: σ = 0,102 Hz, Plotbereich: 4240 Hz bis 4380 Hz. ^b Iteration durch WIN-DAISY: ¹H-WIN-DAISY-Ergebnis: $\sigma = 0.155$ Hz, Plotbereich: 135 Hz bis 415 Hz.

c Aus dem Spektrum nicht ermittelbar, aus LAO-PC Rechnungen eingesetzt

gewicht besetzen. Ähnliche Verhältnisse liegen im Mesna-Anion HS-CH₂-CH₂-SO₃ [13] vor, für das ebenfalls eine dominante trans Form sowie folgende ¹H-NMR-Parameter gefunden wurden: N=15,88, L=5,16, $\beta=0,89$, A=14,16 Hz.

3. Ergebnisse einer Kristallstrukturanalyse [14]

1,2-Ethan-bis-sulfonylfuorid (1): $C_2H_4F_2O_4S_2$, farbloser Festkörper, d=1,58 g cm⁻³, kristallisiert monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Parametern: a=5,874 Å; b=5,890 Å; c=9,765 Å; $\beta=102,89^\circ$; V=329,331 Å³; Z=2. Atomabstände: S–F, 1,529(4); S–O, 1,413(4) und 1,417(5); S–C, 1,758(5); C–C, 1,523(9). Valenzwinkel: O–S–O, 119,3°; O–S–F, 107,6° und 106,0°; O–S–C, 110,7° und 111,1°; F–S–C, 101,4°; S–C–C, 111,9°. Im Festkörper liegt eine trans Konformation von 1 vor. Eine ausführlichere Behandlung der Kristallstrukturanalyse [14] wird vorbereitet.

4. Experimenteller Teil

4.1. Allgemeines

Elementaranalysen wurden mit einem Elementaranalysator des Typs Carlo Erba, Modell 1106 durchgeführt. Fehlerbreite der Angaben: C: ±0,3%; S: ±0,3%; H: ±0,3%; N: ±0,2%. Schmelzpunkte wurden mit einem Schmelzpunktgerät der Firma Büchi des Typs Büchi 510 gemessen und sind unkorrigiert. EI-Massenspektren wurden mit Hilfe eines Sektorfeldgerätes des Typs Varian MAT 311A (EI-Ionenquelle, 70 eV) erhalten. Als Datensystem diente hierbei AMD Intektra DP10 V 0,86. FT-IR-Spektren an KBr-Preßlingen wurden mit einem Nicolet 20DXB in einem Meßbereich 4000–225 cm⁻¹ aufgenommen. Zur Beschreibung der Signale, deren Angabe in cm⁻¹ erfolgt, wird folgende Nomenklatur verwendet: sst: sehr stark; st: stark; m: mittel; s: schwach; b: breit.

4.2. NMR-Spektren

Lösung (39 Gew%ig) von 1,2-Ethan-bis-sulfonylfluorid (1) in CD₃CN. Filtriert, entgast, abgeschmolzen (freeze pump thaw Technik). NMR-Spektrometer WP 80 SY (80,1 MHz für 1 H, 75,4 MHz für 19 F und 20,1 MHz für 13 C) und WM 300 (75,5 MHz für 13 C) der Firma Bruker Analytische Meßtechnik. Resonanzfrequenzen und Kopplungskonstanten in Hz, Chemische Verschiebungen in ppm. Referenzen: intern Tetramethylsilan ($\delta_{\rm H}$ = 0,00 ppm) und extern Hexafluorobenzol ($\delta_{\rm F}$ = -162,00 ppm). Die zur Iteration benutzten NMR-Spektren wurden in Duisburg aufgenommen.

4.3. NMR-Programme

NMR-FILM: [9] simuliert Spektren in filmartigen Sequenzen durch Variation der NMR-Parameter in do loops. Geeignet

und gelegentlich unerlässlich zur Einkreisung schwer zugänglicher Parameter vor iterativen Rechnungen mit LAO-PC, DAISY oder WIN-DAISY.

LAO-PC: Weiterentwicklung [10] des Programms LAOC-OONS [15], mit Benutzeroberfläche und graphischen Optionen. Liest JCAMDX-Files aus dem Programm WINNMR [8] und macht eine Peakliste durch automatisches Peakpicking. Assign-Mode für manuelle, aber nun graphische Zuordnung der Linien. Dies vereinfacht und beschleunigt Linien-Zuordnung und Iteration-LAO-PC simuliert und iteriert Systeme mit bis zu 8 verschiedenen Spins oder Gruppen mit bis zu 384 Energieniveaus. Iteriert auf Frequenzbasis.

WIN-NMR: [8] FID wird mit NMR-LINK über ein paralleles Kabel direkt auf PC übertragen. WIN-NMR manipuliert FID's durch Window-Funktionen, Zero-Filling, Phasen- und Basislinienkorrekturen, Fast Fourier Transform und erstellt das zu iterierende Spektrum.

WIN-DAISY: [11] PC-Version von DAISY [16] unter WIN-NMR. Simulations- und Iterationsprogramm. Verarbeitet Spektren aus WIN-NMR [8] für Spinsysteme mit bis zu 10 Gruppen. Automatisierte Iteration durch lineshape-Analyse.

4.4. Präparative Arbeiten

4.4.1. 1,2-Di-Natriumethandisulfonat

Zu einer siedenden Lösung aus 252,08 g (2,0 mol) Natriumsulfit in 600 ml Wasser werden unter Rühren 187,86 g (1.0 mol) 1,2-Dibromethan zugetropft und anschließend solange unter Rückfluß gekocht, bis die organische Phase vollständig verschwunden ist. Danach kühlt man die Lösung auf 20 °C ab. Hierbei fällt das entstandene 1,2-di-Natriumethandisulfonat aus. Der Niederschlag wird abgenutscht und mit eiskaltem Wasser gewaschen. Das Produkt wird 24 h bei 120 °C getrocknet. Ausbeute: 184,99 g (0,79 mol) bzw. 79% (M=234,15 g mol $^{-1}$). Elementaranalyse ($C_2H_4Na_2O_4S_2$): gef. (ber.) %: C, 10,23 (10,26); H, 1,69 (1,72); S, 27,33 (27,38). IR (KBr-Preßling): $\tilde{\nu}$ = 3027 (m), 3005 (m), 2968 (s), 1419 (m), 1198 (b-sst), 1043 (sst), 778 (st), 557 (st), 527 (st) cm $^{-1}$.

4.4.2. 1,2-Ethan-bis-sulfonylchlorid

Eine homogene Mischung aus 117,08 g (0,50 mol) 1,2-Di-Natriumethandisulfonat und 229,06 g (1,10 mol) Phosphorpentachlorid wird in einem Rundkolben, versehen mit Rückflußkühler und Trockenrohr, auf 100–110 °C erhitzt. Nach Verflüssigung der Mischung (2–3 h) wird die entstandene Suspension weitere 15 Minuten gerührt und dann nach Abkühlung auf Raumtemperatur vorsichtig auf 1000 ml Eis gegebenen. Nach vollständiger Hydrolyse wird das ausgefallene 1,2-Ethan-bis-sulfonylchlorid abgenutscht und mit Wasser gewaschen. Das Sulfonsäurechlorid wird aus Toluol umkristallisiert. Ausbeute: 73,28 g (323 mmol) bzw. 65% (M= 227,08 g mol $^{-1}$). Smp.: 91 °C. 1 H-NMR (6 D₆, TMS, 60 MHz): δ = 3,33 (s) ppm. IR (KBr-Preßling): $\tilde{\nu}$ = 2999 (st), 2947 (st), 1377 (b-sst), 1226 (sst), 1158 (sst), 1124

(st), 749 (sst), 737 (sst), 552 (sst), 540 (sst), 492 (sst) cm⁻¹.

4.4.3. 1,2-Ethan-bis-sulfonvlfuorid (1)

Zu einer Suspension aus 30,50 g (525 mmol) Kaliumfluorid in 80 ml Acetonitril tropft man eine Lösung aus 56,77 g (250 mmol) 1,2-Ethan-bis-sulfonylfluorid in 75 ml Acetonitril. Nach 2 Stunden Rühren unter Rückfluß trennt man den Feststoff ab und entfernt das Lösemittel im Vakuum. Der verbleibende wachsartige Rückstand wird aus Ioluol umkristallisiert. Ausbeute: 19,17 g (98,7 mmol) bzw. 39% $(M = 194,17 \text{ g mol}^{-1})$. Smp.: 74 °C. ¹H-NMR (CF₃CN, 80.1 MHz, 39 Gew%): $\delta = 4.19$ (m). ¹³C-NMR (CD₃CN, 75.5 MHz, 39 Gew%): $\delta = 45,38$ (d, ${}^{2}J_{CF} = 20,3$ Hz) ppm. ${}^{19}F_{-}$ NMR (CD₃CN, 75,4 MHz, 39 Gew%): $\delta = 57,15$ (m) ppm. IR (KBr-Preßling): $\tilde{n} = 3005$ (m), 2953 (m), 1422 (sst), 1407 (sst), 1261 (st), 1217 (st), 1194 (sst), 858 (st), 817 (st), 799 (st), 758 (st), 725 (st), 527 (st), 504 (m), 483 (m) cm⁻¹. MS (EI, 70 eV, 30 °C): m/e = 194 (2%, M^{+*}); 175 $(47\%, M^{+*}-F)$; 111 $(100\%, M^{+*}-SO_2F)$; 67 $(83\%, M^{+*}-SO_2F)$ SOF^{+*}); und weitere Bruchstücke.

Anerkennung

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachbeihilfen (P.S. und G.H.). Dank gebührt dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung Nordrheinwestfalen für eine Förderung der Arbeitsgemeinschaft Fluorchemie NRW. Herrn Dipl. Chem. R. Spiske sei gedankt für Erläuterungen zu den NMR-Programmsystemen.

Literatur

[1] (a) R. Jüschke, Dissertation, Gerhard Mercator Universität, Duisburg, 1993; (b) P. Rieland, Dissertation, Gerhard Mercator Universität, Duisburg, 1993; (c) P. Sartori und R. Jüschke, unveröffentliche

- Ergebnisse; (d) P. Sartori und R. Jüschke, *J. Fluorine Chem.*, 69 (1994) 157; (e) R. Jüschke und P. Sartori, *Z. Naturforsch.*, in Vorbereitung.
- [2] (a) R. Jüschke und P. Sartori, unveröffentlichte Ergebnisse; (b) H. Saffarian, P. Ross, F. Behr und G. Gard, J. Electrochem. Soc., 139 (1992) 2391.
- [3] E. Hollitzer und P. Sartori, Chem.-Ing.-Tech., 56 (1986) 31.
- [4] (a) R.J. Abraham und R.H. Kempf, J. Chem. Soc. B, (1971) 1240; (b) B. Pedersen, P.K. Klaeboe und T. Torgrimsen, Acta Chem. Scand., 25 (1971) 2367.
- [5] R.K. Harris und V.J. Robinson, J. Magn. Reson., 1 (1969) 362.
- [6] W.G. Petersen und E.J. Wells, J. Mol. Spectrosc., 14 (1964) 101.
- [7] (a) R.M. Lynden-Bell, Mol. Phys., 6 (1963) 601; (b) R.M. Lynden-Bell, Trans. Faraday Soc., 57 (1960) 888; (c) P. Diehl, Helv. Chim. Acta, 3 (1965) 567; (d) R.K. Harris und R. Ditchfield, Spectrochim. Acta, A24 (1968) 2089; (e) L. Cavalli und R.J. Abraham, Mol. Phys., 2 (1970) 265.
- [8] WIN-NMR: H. Thiele, A. Germanus und R. Paape, WIN-NMR-Manual, Bruker 1993; Programm erhältlich von Bruker Analytische Meßtechnik.
- [9] NMR-FILM: (a) Programm erhältlich von den Autoren R. Spiske und G. Hägele; (b) R. Spiske, *Diplomarbeit*, Heinrich Heine Universität, Düsseldorf, 1991; (c) R. Spiske, G. Hägele, H.W. Höffken, T. Lenzen, U. Weber und S. Goudetsidis, *Phosphorus*, *Sulphur*, *Silicon*, 77 (1993) 262.
- [10] LAOPC: (a) Programm erhältlich von den Autoren R. Spiske und G. Hägele; (b) R. Spiske, *Diplomarbeit*. Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, 1991; (c) R. Spiske, G. Hägele, H.W. Höffken, T. Lenzen, U. Weber, S. Goudetsidis, *Phosphorus, Sulphur, Silicon*, 77 (1993) 262.
- [11] WIN-DAISY: U. Weber, R. Spiske, H.W. Höffken, G. Hägele und H. Thiele, WIN-DAISY-Manual, Bruker, 1993. Programm erhältlich von Bruker Analytische Meßtechnik.
- [12] (a) W.C. Lin, J. Chem. Phys., 50 (1969) 1890; (b) ibid., 52 (1970) 2805.
- [13] G. Hägele, M. Batz, R. Peters, U. Niemeyer und J. Engel, Arzneim. -Forsch/Drug Res., 40 (1990) 5, 599.
- [14] R. Jüschke, P. Sartori et al., in Vorbereitung.
- [15] LAOCOON5: M. Attimonelli und O. Sciacovelli, Org. Magn. Reson., 13 (1980) 277; Programm erhältlich bei QCPE.
- [16] DAISY: G. Hägele, M. Engelhardt und W. Boenigk, Simulation und automatisierte Analyse von Kernresonanzspektren, VCH-Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1987.