

identisch ist. Für die Konstitution (5) sprechen u.a. die folgenden Kriterien:

a) das analoge Verhalten anderer Butatriene<sup>[8]</sup> und Kumulene<sup>[9]</sup>, die photochemisch oder thermisch zu [4]Radialenen dimerisieren,

b) das UV-Spektrum, das im Gesamthabitus und in der Lage der Maxima (232 nm,  $\log \epsilon = 4,30$ , 298 nm,  $\log \epsilon = 4,32$ , 312 nm,  $\log \epsilon = 4,27$ , 342 nm,  $\log \epsilon = 3,91$ ), abgesehen von der durch die Chlorsubstitution bedingten Rotverschiebung, dem des Tetramethylen-cyclobutans<sup>[10]</sup> sehr ähnlich ist,

c) das Dipolmoment von 0,2 D, dessen Wert innerhalb des Anwendungsbereichs der Debyeschen Theorie in erster Näherung als Null anzusehen ist.

(5) ist noch über 200 °C thermisch beständig und lagert sich in keines der Perchlorbutenin-Dimeren um. Unsere Befunde widerlegen somit die naheliegende Annahme, daß die Bildung dieser  $C_8Cl_8$ -Isomeren über die Zwischenstufen (4) und (5) erfolgt sein könnte.

#### Perchlorbutatrien (4)

20 g (3) werden in 500 ml wasserfreiem Petroläther unter Luftabschluß 70 Std. mit 30 g Kalium-tert.-butanolat gerührt. Man zentrifugiert, versetzt den abgetrennten Überstand mit weiteren 5 g Kalium-tert.-butanolat und rührt noch 50 Std. Die nach Abtrennung der Feststoffe erhaltene Lösung wird im Vakuum eingedampft, das Rohprodukt in 60 ml Methanol aufgenommen, filtriert und durch Kühlung auf -70 °C ausgefroren. Man kristallisiert unter leichtem Erwärmen aus wenig Äthanol um. Sämtliche Mutterlaugen werden im Vakuum eingedampft, der Rückstand sublimiert, umkristallisiert und mit der ersten Charge vereinigt. Nach

Trocknen über  $P_2O_5$  im Vakuum und Sublimation bei 11 Torr (55 °C Badtemp.) erhält man 6,0 g farblose derbe Kristalle vom  $F_p = 59-60$  °C (41,5%).

#### Perchlor-[4]radialen (5)

500 mg (4) werden in 0,5 ml wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und unter Zusatz einer Spur Hydrochinon 65 Std. im Rohr auf 100 °C erhitzt. Man setzt 2 ml Tetrachlorkohlenstoff zu, zentrifugiert vom Unlöslichen ab, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und kristallisiert zweimal aus Benzin ( $K_p = 50-70$  °C) um. Nach Sublimation bei 0,01 Torr (120 bis 130 °C Badtemp.) erhält man 242 mg farblose Kristalle vom  $F_p = 164$  °C (48,5%).

Eingegangen am 29. Februar 1968 [Z 721]

[\*] Dr. B. Heinrich und Prof. Dr. A. Roedig  
Institut für Organische Chemie der Universität  
87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] A. Roedig, F. Bischoff, B. Heinrich u. G. Märkl, Liebigs Ann. Chem. 670, 8 (1963); A. Roedig u. B. Heinrich, Chem. Ber. 100, 3716 (1967).

[2] A. Roedig u. R. Kohlaupt, Tetrahedron Letters 1964, 1107.

[3] G. Köbrich, K. Flory u. R. H. Fischer, Chem. Ber. 99, 1793 (1966).

[4] E. L. Martin u. W. H. Sharkey, J. Amer. chem. Soc. 81, 5256 (1959).

[5] F. Bohlmann u. K. Kieslich, Chem. Ber. 87, 1363 (1954).

[6] L. Skattebøl, Tetrahedron Letters 1965, 2175.

[7] R. Helm, Dissertation, Universität Würzburg, 1967.

[8] R. O. Uhler, H. Shechter u. G. V. Tiers, J. Amer. chem. Soc. 84, 3397 (1962).

[9] H. D. Hartzler, J. Amer. chem. Soc. 88, 3155 (1966).

[10] G. W. Griffin u. L. J. Peterson, J. Amer. chem. Soc. 84, 3398 (1962); 85, 2268 (1963).

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Optische Anregung und Ionisation adsorbierter Moleküle

Von H. Moesta<sup>[\*]</sup>

Das Fehlen spektroskopischer Information macht sich in den auch heute noch unzulänglichen Vorstellungen über die Art der Adsorptionsbindung bemerkbar. Es wurden neue Methoden zur UV-spektroskopischen Untersuchung der Chemisorptionsbindung entwickelt. Technische Voraussetzungen sind die Anwendung der Ultra-Hochvakuum-Technik (UHV) und eine extrem intensive Lichtquelle, die unter UHV-Bedingungen auch im kurzwelligen Ultraviolett ( $\approx 800$  Å) arbeitet. Außerdem werden Nachweismethoden für Änderungen des Bindungszustandes benötigt, die Messungen an sehr geringen Probemengen (etwa  $10^{10}$  Moleküle) gestatten.

Von uns werden untersucht:

1. Adsorbierte Alkali-Atome auf W und Pt als Modell zum Studium der prinzipiellen Vorgänge.
2. Mehratomige Gase wie CO, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, HCN, usw. auf Metallen wie Fe, Pt, Ni.
3. NaCl-Moleküle auf NaCl-Spaltflächen als Modell für nichtmetallische Systeme.

Die Arbeiten unter 1. werden in einem UHV-Massenspektrometer mit Oberflächenionisations-Ionenquelle durchgeführt. Beobachtet werden Unterschiede der Ionisation bei Belichtung im sichtbaren Wellenlängenbereich und im nahen Ultraviolett; diese Wellenlängenabhängigkeit läßt sich der Absorp-

tion in verschobenen und verbreiterten Atomtermen des Adsorbats zuordnen.

Die Arbeiten unter 2. stehen noch am Anfang. Eine Drahtexplosions-Lichtquelle wurde entwickelt, die monochromatisches Licht mit  $10^{16}$  Quanten pro Blitz hinter dem Monochromator bei 1500 Å liefert. Als Nachweismethode von Photoreaktionen adsorbierter Moleküle dient die Messung von Änderungen des Kontaktpotentials.

Die Untersuchungen zu 3. befassen sich mit der Verdampfungsgeschwindigkeit von NaCl-Kristallen, die mit und ohne Belichtung in einer UHV-Mikrowaage gemessen wird. Die Verdampfung entspricht der Desorption der NaCl-Moleküle. Die Verdampfungsenthalpie wird bei Einstrahlung von Licht im Bereich der Grundgitterabsorption des Kristalls kleiner.

Die Befunde der drei Arbeitsrichtungen werden sowohl im Hinblick auf die Katalyse als auch auf moderne Probleme der extraterrestrischen Chemie kurz diskutiert.

[GDCh-Ortsverband Köln, am 26. Januar 1968] [VB 137]

### d-Orbitaleffekte in PN- und SiC- $\pi$ -Elektronensystemen

Von H. Bock<sup>[\*]</sup>

Phosphor-Azoverbindungen  $X_2OP-N=N-POX_2$  sind violett; die  $n \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergie des Vierzentren-Chromophors  $P=N-N=P$  ist unerwartet niedrig. Elektronenspektroskopische Untersuchungen sowie MO-Berechnungen an zahl-

[\*] Prof. Dr. H. Moesta  
Institut für Physikalische Chemie der Universität  
53 Bonn, Wegelerstraße 12

[\*] Priv.-Doz. Dr. H. Bock  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
8 München 2, Meiserstraße 1