

Abb. 1. He-I-Photoelektronenspektren a) von (1) bei 25 °C, b) von Gemischen aus (1) und (2) bei 350, 500 und 700 °C und c) von (2). Das Spektrum in Abb. 1c wurde durch Subtraktion aus dem 500 °C-Spektrum und dem gemessenen Spektrum von (1) berechnet.

dieser Bande und die Bildung der blauen Allenverbindung zeigen ähnliche Temperaturabhängigkeit.

Aus den relativen Bandenintensitäten im 500 °C-Spektrum wird der Anteil des Umlagerungsproduktes bei dieser Temperatur auf ca. 50% geschätzt, der Rest ist überwiegend unverändertes Edukt (1). Durch Spektrensubtraktion kann das Spektrum des Umlagerungsproduktes erhalten werden (Abb. 1c). Es enthält Banden bei ①' 7.25 eV, ②' 8.83 eV, ③'

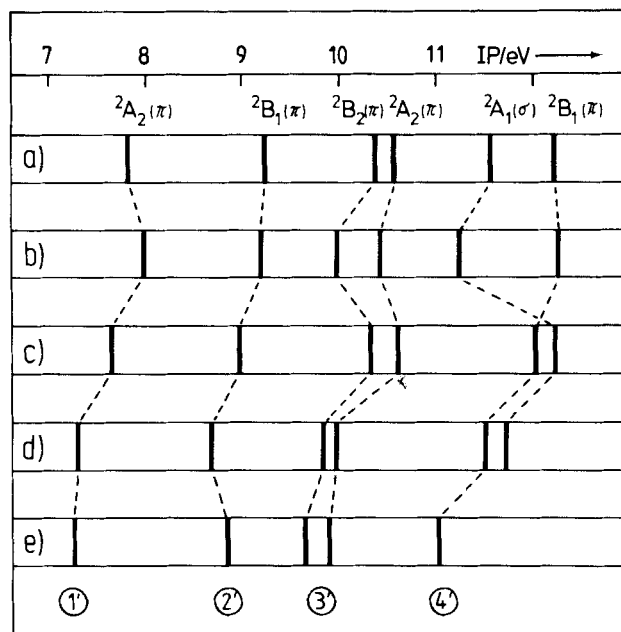
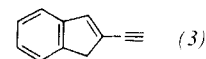


Abb. 2. Vertikale Ionisierungspotentiale (VIP) von (2); berechnet nach a) CNDO/S [7]-Koopmans, b) CNDO/S-PERTCI [10a], c) LNDOS [10b]-Koopmans, d) LNDOS-PERTCI und e) gemessen (siehe Abb. 1c).

9.63–9.89 eV und ④' 11.02 eV. Die Möglichkeit, daß es sich hierbei um das PE-Spektrum des Hochtemperatur-Umlagerungsproduktes von (1) handelt, nämlich 2-Ethynyl-1*H*-inden (3)^[8], wurde durch Aufnahme des Spektrums dieser Verbindung ausgeschlossen (Banden bei 8.04 eV/²A''(π), 9.03 eV/²A''(π), 10.09–10.31 eV/²A''(π), ²A'(π); Zuordnung durch MNDO^[9]-Rechnungen).



Die Identität des Umlagerungsproduktes mit 2-Vinyliden-2*H*-inden (2) wird durch die hervorragende Übereinstimmung der gemessenen vertikalen Ionisierungspotentiale (VIP) und der nach mehreren Methoden^[7, 9, 10] berechneten VIPs für (2) belegt (Abb. 2).

Eingegangen am 12. Dezember 1979 [Z 578]

- [1] W. R. Dolbier, Jr., K. Matsui, H. J. Dewey, D. V. Horák, J. Michl, J. Am. Chem. Soc. 101, 2136 (1979).
- [2] H. Tanida, T. Irie, K. Tori, Bull. Chem. Soc. Jpn. 45, 1999 (1972); P. L. Watson, R. N. Warrener, Aust. J. Chem. 26, 1725 (1973); R. N. Warrener, G. J. Collin, G. I. Hutchinson, M. N. Paddon-Row, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 373; R. N. Warrener, K. I. Gell, M. N. Paddon-Row, Tetrahedron Lett. 1977, 53.
- [3] K. Hafner, W. Bauer, Angew. Chem. 80, 312 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 297 (1968).
- [4] W. E. Billups, W. Y. Chow, J. Am. Chem. Soc. 95, 4099 (1973).
- [5] Da die Temperatur des Kondensats nicht unmittelbar gemessen werden konnte, könnte die Temperatur der Probe noch etwas tiefer gewesen sein.
- [6] A. Schweig, H. Vermeer, U. Weidner, Chem. Phys. Lett. 26, 299 (1974); W. Schäfer, A. Schweig, Z. Naturforsch. A 30, 1785 (1975); R. Schulz, A. Schweig, Angew. Chem. 92, 752 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 740 (1980).
- [7] K.-W. Schulte, A. Schweig, Theor. Chim. Acta 33, 19 (1974).
- [8] C. Wentrup, E. Wentrup-Byrne, P. Müller, J. Becker, Tetrahedron Lett. 1979, 4249. Wir danken Dipl.-Chem. J. Becker für die Herstellung einer Probe von (3).
- [9] M. J. S. Dewar, W. Thiel, J. Am. Chem. Soc. 99, 4899 (1977).
- [10] a) H.-L. Hase, G. Lauer, K.-W. Schulte, A. Schweig, Theor. Chim. Acta 48, 47 (1978); b) G. Lauer, K.-W. Schulte, A. Schweig, J. Am. Chem. Soc. 100, 4925 (1978); c) die VIP-Rechnungen beruhen auf einer MNDO [9]-optimierten Geometrie.