

- [110] S. G. Bonitz, G. Coruzzi, B. E. Thalenfeld, A. Tzagoloff, G. Macino, *J. Biol. Chem.* 255 (1980) 11927.
- [111] S. Anderson, A. T. Bankier, B. G. Barrell, M. H. L. de Brujin, A. R. Coulson, J. Drouin, I. C. Eperon, D. P. Nierlich, B. A. Roe, F. Sanger, P. H. Schreier, A. J. H. Smith, R. Staden, I. G. Young, *Nature* 290 (1981) 457.
- [112] S. Anderson, M. H. L. de Brujin, A. R. Coulson, I. C. Eperon, F. Sanger, I. G. Young, *J. Mol. Biol.* 156 (1982) 683.
- [113] G. Steffens, G. Buse, *Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chem.* 360 (1979) 613.
- [114] S. Ferguson-Miller, D. L. Brautigan, E. Margoliash, *J. Biol. Chem.* 253 (1978) 149.
- [115] H. T. Smith, N. Staudenmayer, F. Millet, *Biochemistry* 16 (1977) 4971.
- [116] R. Rieder, H. R. Bosshard, *J. Biol. Chem.* 255 (1980) 4732.
- [117] S. Ferguson-Miller, D. L. Brautigan, E. Margoliash, *J. Biol. Chem.* 251 (1976) 1104.
- [118] M. M. Briggs, R. A. Capaldi, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 80 (1978) 553.
- [119] R. Bisson, H. Gutweniger, C. Montecucco, R. Colonna, A. Zanotti, A. Azzi, *FEBS Lett.* 81 (1977) 147.
- [120] R. B. Beechy, A. M. Roberton, C. T. Holloway, I. G. Knight, *Biochemistry* 6 (1969) 3867.
- [121] R. P. Casey, M. Thelen, A. Azzi, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 87 (1979) 1044.
- [122] R. P. Casey, M. Thelen, A. Azzi, *J. Biol. Chem.* 255 (1980) 3994.
- [123] L. J. Prochaska, R. Bisson, R. A. Capaldi, G. C. M. Steffens, G. Buse, *Biochim. Biophys. Acta* 637 (1981) 360.
- [124] B. Kadenbach, R. Hartmann, R. Glanville, G. Buse, *FEBS Lett.* 138 (1982) 236.
- [125] G. Buse, B. Kadenbach, unveröffentlicht.
- [126] P. Merle, B. Kadenbach, *Eur. J. Biochem.* 125 (1982) 239.
- [127] P. Bernardi, G. F. Azzone, *J. Biol. Chem.* 256 (1981) 7187.
- [128] A. A. Jasaitis, Z. J. Krivickiene, *Eur. Bioenerg. Conf. Rep.* 1 (1980) 111.
- [129] P. Bernardi, G. F. Azzone, *Biochim. Biophys. Acta* 679 (1982) 19.
- [130] M. Heimberg, J. Fridovich, P. Handler, *J. Biol. Chem.* 204 (1953) 913.
- [131] J. L. Johnson, K. V. Rajagopalan, *J. Biol. Chem.* 252 (1977) 2017.
- [132] N. Oshino, B. Chance, *Arch. Biochem. Biophys.* 170 (1975) 514.
- [133] S. H. Speck, W. H. Koppenol, J. D. Dethmers, N. Osheroff, E. Margoliash, K. V. Rajagopalan, *J. Biol. Chem.* 256 (1981) 7394.
- [134] M. Sato, M. Shichiri, N. Hayashi, T. Kamada, H. Abe, B. Hagihara in T. E. King, J. Orii, B. Chance, K. Okunuki: *Cytochrome Oxidase*. Elsevier/North-Holland Biomedical Press, Amsterdam 1979, S. 319.
- [135] J. N. Williams, *Biochim. Biophys. Acta* 162 (1968) 175.
- [136] J. Jarausch, B. Kadenbach, unveröffentlicht.
- [137] R. Bisson, C. Montecucco, *FEBS Lett.* 150 (1982) 49.
- [138] W. E. Jacobus, R. W. Moreadith, K. M. Vandegaer, *J. Biol. Chem.* 257 (1982) 2397.
- [139] O. Warburg, *Biochem. Z.* 201 (1928) 486.
- [140] P. B. Chock, S. G. Rhee, E. R. Stadtman, *Annu. Rev. Biochem.* 49 (1980) 813.
- [141] R. J. Fletterick, N. B. Madsen, *Annu. Rev. Biochem.* 49 (1980) 31.
- [142] I. Gregor, A. Tsugita, *J. Biol. Chem.* 257 (1982) 13081.

Proximitätseffekte in der Organischen Chemie – Die photoelektronenspektroskopische Untersuchung nichtbindender und transanularer Wechselwirkungen**

Von Hans-Dieter Martin* und Bernhard Mayer

Klassische Strukturformeln vermitteln häufig die Vorstellung, *einzig und allein* jene Beziehungen zwischen den Atomen seien von Bedeutung, welche für den Zusammenhalt des Moleküls sorgen und durch Bindungsstriche wiedergegeben werden. Viele Wechselwirkungen zwischen Atomen oder Atomgruppen werden jedoch durch diese Schreibweise nicht erfaßt. Ihre Anwesenheit hat dennoch mitunter wichtige Konsequenzen für *Grundzustandsenergien* (*cis*-Difluorethen ist stabiler als *trans*-Difluorethen), *Konformationen* (*syn*-Methylvinylether ist stabiler als die *anti*-Form), *Reaktivitäten* (ein *endo*-ständiger Cyclopropanring in 7-*anti*-Norbornylderivaten beschleunigt die Solvolyse um den Faktor 10¹⁴), *UV-Spektren* (die π -Systeme von Acridin und Purin – durch eine viergliedrige Kette verbunden – ergeben beim „Übereinanderlegen“ Hypochromie), *CD-Spektren* (der inhärent symmetrische, disymmetrisch gestörte Chromophor von 2-Deuterionorbornadien lässt drei Übergänge im nahen UV erkennen) und *ESR-Spektren* (die Fernkopplung mit H-4 im Brückenkopf-Radikal Bicyclo[2.1.1]hex-1-yl beträgt 22.5 G). An den meisten intramolekularen Effekten dieser Art sind Orbitalwechselwirkungen beteiligt; die *Photoelektronenspektroskopie* hat sich wie erwartet als aussagekräftige und wertvolle Ergänzung der anderen Methoden erwiesen.

1. Einleitung

1.1. Substituenteneffekte

Die auf Erfahrung beruhende Erkenntnis, daß funktionelle Gruppen das Reaktionsverhalten organischer Verbin-

dungen entscheidend bestimmen, hat zur Formulierung von Substituenteneffekten geführt, die sich grob in drei Kategorien einteilen lassen: Polare oder elektrostatische Effekte sowie Konjugationseffekte und sterische Effekte^[1]. Die literaturfüllende Diskussion der polaren Effekte und ihre Unterteilung in induktive Komponenten (durch die Bindungen) und Feldanteile (durch den Raum) ist bedeutsam^[2], für unsere Zwecke aber weniger entscheidend. Die klassische π -Konjugation und π -Delokalisation kann innerhalb der Gruppen oder Chromophore, die nichtbindend in Wechselwirkung treten, vorhanden oder abwesend sein. Sterische Effekte (sterische Hinderung) werden im allgemeinen mit nichtbindender Kompression und Absto-

[*] Prof. Dr. H.-D. Martin, B. Mayer
Institut für Organische Chemie I der Universität
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

[**] Der Terminus „Nachbargruppenbeteiligung“ ist den Wechselwirkungen zwischen einem Substituenten und einem Reaktionszentrum durch den Raum vorbehalten [19]; in diesem Beitrag werden alle Wechselwirkungen zwischen nicht direkt benachbarten Gruppen oder Orbitalen – unabhängig davon, ob es sich um „through space“- oder „through bond“-Wechselwirkungen handelt – als Proximitätseffekte bezeichnet.

Bung verknüpft, können aber prinzipiell repulsiv oder attraktiv sein^[3].

Da die hier zu behandelnden Effekte definitionsgemäß nicht die Beziehung zwischen benachbarten Atomen betreffen, werden die aus der Struktur ablesbaren vicinalen 1,2-Kontakte nur ihrer möglichen Relaiswirkung wegen zu besprechen sein. Über Orbitalwechselwirkungen zwischen benachbarten Atomen wurde bereits zusammenfassend berichtet^[4-7]. Einen Überblick über wichtige 1,2-Wechselwirkungen gibt Figur 1.

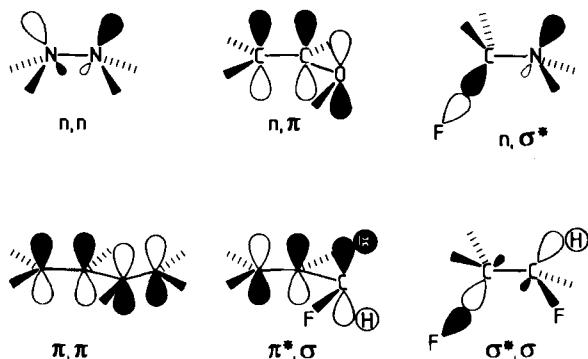


Fig. 1. 1,2-Wechselwirkungen [4-6] von Orbitalen an benachbarten Atomen. Die Relaiswirkung dieser 1,2-Vicinalkontakte ist wichtig für weiterreichende Effekte. n= lokalisiertes, einsames Elektronenpaar, π = p-Orbitale eines π -Systems, σ = lokalisiertes Zwei-Zentren- σ -Orbital [8]. Nomenklatur wie in [4-6]. n,n: Hydrazin, n, π : Enolether, n, σ^* : Fluormethylamin, π,π : 1,3-Diene, π^*,σ : 3-Fluorpropen, σ^*,σ : 1,2-Difluorethan.

1.2. Klassifikation

Die hier verwendete Einteilung nichtbindender Wechselwirkungen ($\geq 1,3$) ist in Figur 2 dargestellt. Für diese Klassifizierung ist die Topologie entscheidend und nicht die Art der Wechselwirkung, d. h. im Vordergrund steht (wie es treffend formuliert wurde^[9a]) die Frage nach dem „Ausmaß, mit dem beispielsweise zwei einsame Elektronenpaare im 1,4-Abstand einander fühlen“.

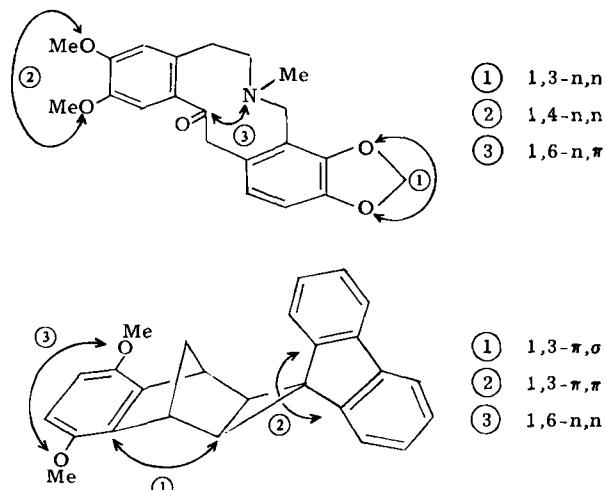
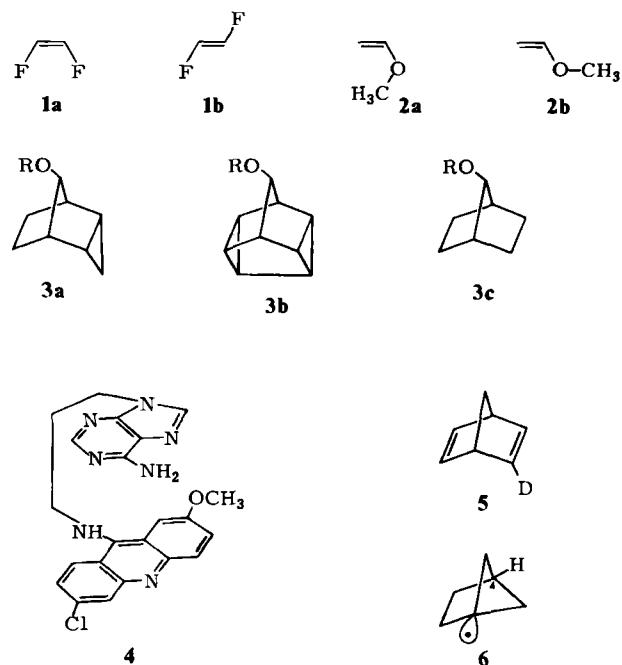


Fig. 2. In diesem Beitrag verwendete Klassifizierung nichtbindender Wechselwirkungen. Die Beispiele – das Alkaloid Cryptopin und das spiro-verknüpfte Fluoren – enthalten mehrere transanular relevante Gruppen oder Chromophore und weisen interessante Nachbargruppeneffekte [8b] auf.

1.3. Beispiele

Die Bedeutung nichtbindender Wechselwirkungen, ihr Einfluß auf Grund- und Übergangszustände sowie auf angeregte Zustände und der Zusammenhang mit der Photoelektronen(PE)-Spektroskopie gehen aus den folgenden Beispielen hervor.



1.3.1. Grundzustandsenergien

cis-1,2-Difluorethen **1a** ist um 1080 ± 120 cal/mol stabiler als das *trans*-Isomer **1b**. Die Ursachen dieses *cis*-Effekts sind unterschiedlich erklärt worden^[5, 10-15] (vgl. auch Kap. V, 13 in^[5]). Aus ab-initio-Rechnungen^[13], auch unter Berücksichtigung von Polarisationsfunktionen und Korrelationsenergien^[10], ergab sich Folgendes: **1a** ist im Hartree-Fock-Modell bei ausreichendem Basissatz stabiler als **1b**, und die sterische Anziehung der F-Atome in **1a** darf nicht vernachlässigt werden (Fig. 3a). Somit aber könnten nichtbindende Wechselwirkungen dieser Art auch im PE-Experiment erkennbar sein.

1.3.2. Konformationen

Die *syn*-Form **2a** ist stabiler als die *anti*-Form **2b**. Eine Ursache dürfte die attraktive 1,4- π,σ -Wechselwirkung sein (Fig. 3b). Dies hat Konsequenzen für das PE-Spektrum^[4].

1.3.3. Reaktivitäten

Daß **3a** und **3b** um Größenordnungen reaktiver als **3c** sind, kann auf die stereoelektronisch günstige Beteiligung des Dreiringes unter Bildung eines homoaromatischen Übergangszustandes zurückgeführt werden^[16] (Fig. 3c). Diese π -ähnliche σ -Partizipation ($\pi\sigma^{[17a]}$) läßt sich auch bei zunehmendem Elektronenbedarf anhand der ρ^+ -Werte arylierter Derivate erkennen^[17-19] (Fig. 3d). Die Photoelektronenspektroskopie sollte imstande sein, die Delokalisierung

tion solcher Dreiringelektronen nachzuweisen, selbst oder gerade dann, wenn die Umsetzung auf der Reaktionskoordinate noch nicht unter Atomkernverschiebung bis zum überbrückten homoaromatischen Ion fortgeschritten ist.

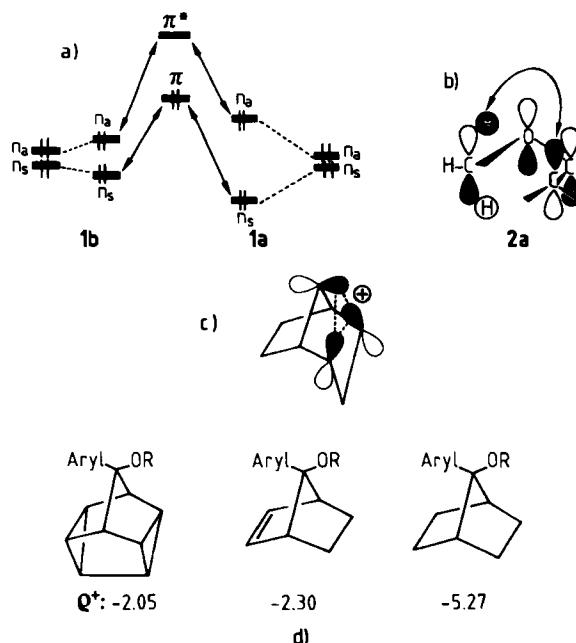


Fig. 3. a) π -Orbital-Wechselwirkungen in 1a und 1b. Durch die größere Aufspaltung n_s/n_a bei 1a wird unter anderem die Zwei-Elektronen-Wechselwirkung

$$\Delta E_{\pi^* \pi_a} = 2(H_{\pi^* \pi_a} - SE_{\pi_a})^2 / (E_{\pi_a} - E_{\pi^*})$$

für 1a wichtiger sein als für 1b [5, 13] (H = Wechselwirkungsparameter, S = Überlappungsintegral). Symmetrieelemente sind: σ in 1a, C_2 in 1b. b) Attraktive 1,4- σ , π -Wechselwirkung in 2a [4, 5]. c) Homoaromatisches Ion bei der Solvolysse von 3a. d) "Tool of increasing electron demand" mit Q^+ -Werten zum Nachweis der $\pi\sigma$ - oder π -Partizipation [17a]. Die Q^+ -Werte wurden abgeleitet unter Verwendung von Spezies mit Aryl = p -CH₃OC₆H₄, C₆H₅, p -CF₃C₆H₄, 3,5-(CF₃)₂C₆H₃; R = p -O₂NC₆H₄CO.

1.3.4. UV- und CD-Spektren

Zwei nichtkonjugierte, also nichtbenachbarte Chromophore eines Moleküls können in diesen Spektren Effekte zeigen (batho- und hypsochrome Verschiebung, hyper- und hypochromer Effekt), die auf eine Wechselwirkung zwischen den Chromophoren hinweisen. Die Ursache mag in einer von Null verschiedenen, direkten Überlappung nichtbenachbarter Atomorbitale oder in der Transmittoreigenschaft geeigneter weiterer Orbitale zu suchen sein (Elektronendelokalisation). Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß selbst bei verschwindender Überlappung immer noch eine Delokalisierung der Anregungsenergie (Exciton-delokalisation) möglich ist^[20-25]. Die Moleküle 4 und 5 sind typische Beispiele dafür. In welcher Weise die PE-Spektroskopie zur Deutung der ungewöhnlichen UV-Eigenschaften homokonjugierter π -Systeme beitragen kann, soll am Norbornadien 7 erläutert werden (Fig. 4). Die in einer der beiden Doppelbindungen von 7 lokal angeregten Konfigurationen mischen miteinander und führen zu einem ersten angeregten Minus-Exciton-Zustand (${}^1Ex^-$), der schon recht gut mit dem Experiment übereinstimmt^[20, 21]. Berücksichtigt man jedoch weiterhin die transanulare Überlappung zwischen den π -Orbitalen π_1 und π_2 durch ein Resonanzintegral $\beta_{2,6}$, so tritt auch der Minus-Ladungs-Resonanz-Zustand (${}^1CR^-$), bei dem ein π_1 -Elektron in ein gegenüberliegendes π_2^* -Orbital angeregt wurde, mit

dem Exciton-Zustand in Wechselwirkung, wobei der Wechselwirkungsparameter durch $2\beta_{2,6}$ gegeben ist^[21]. Das Resonanzintegral $\beta_{2,6}$ (transanular) ist natürlich wesentlich kleiner als etwa $\beta_{2,3}$ (vicinal); es gilt ungefähr $\beta_{2,6} \approx 0.3$

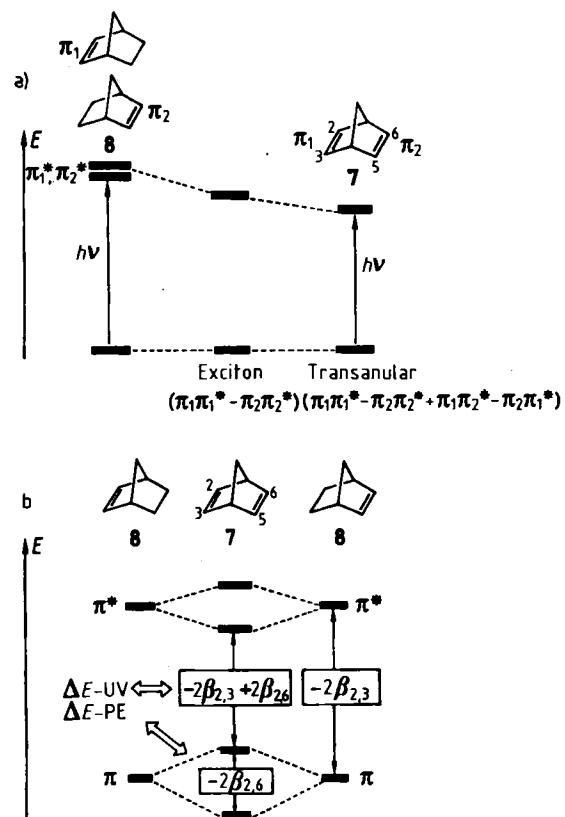


Fig. 4. Zusammenhang zwischen transanularem π -Überlappung und UV-Eigenschaften von 7 [20-22]. a) Modell mit Exciton- und Ladungsresonanz-Zuständen, b) einfaches LCAO-Modell mit UV- und PE-spektroskopischen Energiedifferenzen.

$\beta_{2,3}$ ^[26] (Fig. 4a). Noch deutlicher erkennt man den Einfluß von $\beta_{2,6}$ auf das UV-Spektrum von 7 im einfachen LCAO-Modell^[21, 22] (Fig. 4b): Der HOMO-LUMO-Unterschied für 7 ist $\Delta E = -2\beta_{2,3} + 2\beta_{2,6}$, d. h. Norbornadien 7 sollte nach diesem Modell um $2\beta_{2,6}$ langwelliger absorbieren als Norbornen 8. Die Differenz zwischen den besetzten MOs von 7 beträgt aber ebenfalls $2\beta_{2,6}$. Solche Unterschiede sind durch die PE-Spektroskopie erfassbar.

1.3.5. ESR-Spektren

Weitreichende Wechselwirkungen und Spindichte-Verteilungen in Radikalen sind intensiv untersucht worden^[27]. Die paramagnetische NMR-Kontaktverschiebung ermöglicht wichtige Aussagen über den Mechanismus dieser Wechselwirkungen^[28]. Die Kopplung mit dem Kern M (Kopplungskonstante a_M) läßt sich in Spindelokalisation a_d und Spinpolarisation a_{sp} zerlegen^[27a, b], deren Vorzeichen und Größe oft entscheidend von der Stereochemie abhängen. Ferner lassen sich für die Spindelokalisation „through space“- und „through bond“-Wege diskutieren, die sich gegenseitig beeinflussen können. In Figur 5 ist erläutert, wie sich die Werte von a_{H4} in Bicyclo[2.1.1]hex-1-yl 6 und Bicyclo[2.2.2]oct-1-yl 9 durch das Zusammenwirken von „through bond“- und „through space“-Anteilen

verstehen lassen^[27c]. Orbitalwechselwirkungen dieser Art sollten sich beispielsweise im Diamin 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan **10** PE-spektroskopisch messen lassen.

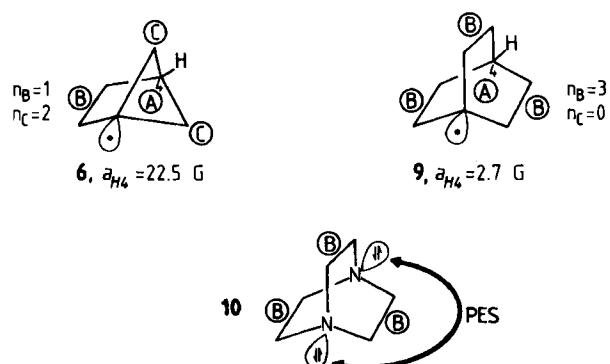


Fig. 5. Spindelokalisation in Brückenkopfradikalen [27c, f].

$$\alpha_{H4} = (A - n_B B + n_C C)^2$$

A: „through space“; B: „through 3 bonds“; C: „through 2 bonds“. In **6** verstärken sich die Kopplungen A und C, in **9** kompensieren sich A und B. PE-spektroskopisch läßt sich in **10** die analoge Wechselwirkung zwischen den einsamen Elektronenpaaren der beiden N-Atome messen [218].

2. Nomenklatur und Terminologie

Im Folgenden werden einige Begriffe erläutert, die bei der Diskussion von Proximitätseffekten eine Rolle spielen, aber nicht immer einheitlich benutzt werden.

Homokonjugation: Darunter versteht man die Wechselwirkung durch den Raum zwischen π -Systemen, die durch formale Isolatoren (wie $(CH_2)_n$) voneinander separiert sind. Abgeleitet wurde der Begriff aus Beobachtungen am Cholesteryl-System und am Cyclobutenyl-Kation^[29]. Weitere Beispiele für Verbindungen mit Homokonjugation sind **4** und **7**.

Transannulare Konjugation: So wurde eine Homokonjugation vom reinen π -Überlappungstyp genannt^[30]. Dieser Terminus bezeichnet lediglich einen Grenzfall der Homokonjugation.

Homoaromatizität: Homoarene sind cyclische $(4n+2)\pi$ -Systeme, die an einer oder mehreren Stellen durch gesättigte Zentren unterbrochen sind, in denen aber durch die geometrischen Voraussetzungen eine merkliche Überlappung der p-Orbitale über die formal isolierende Lücke hinweg aufrechterhalten wird^[29c-e]. Klassische Beispiele von Homo-, Bishomo- und Trishomoarenen stammen aus der Chemie der organischen Kationen. In neutralen Systemen mit abgeschlossenen Schalen scheinen homokonjugative Wechselwirkungen, von einigen Ausnahmen möglicherweise abgesehen^[31d], jedoch zur Destabilisierung zu führen^[31a]. Auch in mono- oder bicyclischen Anionen spielt diese homoaromatische Konjugation keine Rolle^[31b,c]. Nur in Kationen ist der Energieunterschied zwischen dem tiefliegenden LUMO und einem symmetriegerechten HOMO ausreichend gering. Ähnliches gilt für *Bicycloarene*^[32].

Hyperkonjugation: Dieser von Mulliken^[33] geprägte Begriff beschreibt die Überlappung geeignet angeordneter σ -Bindungen (CH_2-H , $CH-H$, $C-C$) mit π -Systemen (z. B. die π^*,σ -Wechselwirkung in Fig. 1). Eine bedeutende Rolle spielt die Hyperkonjugation bei der Stabilisierung der Konformationen von Ionen^[34,35], und somit auch in der PE-Spektroskopie.

Homohyperkonjugation: Während die Hyperkonjugation als β - oder 1,2-vicinaler Effekt aufgefaßt wird (Fig. 1), läßt sich die Homohyperkonjugation als entsprechender γ - oder 1,3-„through space“-Effekt formulieren^[36a]. Experimentelle Hinweise kommen aus ESR-^[28a,36b,c], PES-^[37] und Elektronentransmissions-Untersuchungen^[38].

„through space“- und „through bond“-Wechselwirkungen: Es handelt sich hierbei um homokonjugative bzw. mehrfache hyperkonjugative Wechselwirkungen^[9].

Spiro-, lati- und longicyclische Konjugation: Durch diese Bezeichnungen werden jene Topologien charakterisiert, die beim Vereinigen von zwei oder drei Polyenbändern gebildet werden können^[32]. Die Wechselwirkung zwischen den π -Untereinheiten in diesen Polycyclen setzt sich aus Homo- und Hyperkonjugationsanteilen zusammen.

Kontrolle durch tieferliegende Orbitale („subjacent orbital control“): Hierbei handelt es sich um einen elektronischen Faktor, der konzertierte symmetrieverbotene Reaktionen begünstigt^[39a]. Beispielsweise kann der pericyclische Übergangszustand der suprafacialen 1,3-sigmatropen Wanderung durch Einbeziehen von $\psi_1(S)$ -Allyl elektronisch stabilisiert werden.

Kontrolle durch höherliegende Orbitale („superjacent orbital control“): n-Orbitale werden durch vicinal benachbarte, tieferliegende C–H- σ -Orbitale repulsiv destabilisiert

$$E_{\text{repuls}} \approx 2S^2(E_n + E_o) - 4SH_{no}$$

und durch höherliegende C–X- σ^* -Orbitale (X=Cl, OR usw.) attraktiv stabilisiert^[39b]

$$E_{\text{attract}} \approx 2(H_{no^*} - S \cdot E_n)^2 / (E_n - E_{o^*})$$

S = Überlappungsintegral, H = Wechselwirkungsparameter

Daraus ergibt sich eine Bevorzugung derjenigen Konformation, in der n und σ^* nahezu ekliptisch angeordnet sind. Dies wird als mögliche Begründung für den *anomeren Effekt*^[40] gegeben.

σ -Konjugation: Der Begriff wurde entwickelt, um die 1,2-vicinale Konjugation eines vakanten p-Orbitals mit einer σ -Bindung ohne Überbrückung zu beschreiben^[18,41]. Es handelt sich um Hyperkonjugation. Ein besonders interessantes und problematisches Beispiel ist das Cyclopropylmethyl-Kation: Über die gewöhnliche Hyperkonjugation hinaus wird es durch Änderung der Bindungslänge stabilisiert^[19,42].

σ, π -Konjugation und vertikale Stabilisierung: Polarisierbare σ -Bindungen stabilisieren benachbarte kationische Zentren, ohne daß sich Bindungslängen oder Bindungswinkel ändern^[43]. Auch hierbei handelt es sich um Hyperkonjugation, und sinnvollerweise wurde der Ausdruck „vertikale Stabilisierung“ geprägt. Da diese Wechselwirkung in allen Franck-Condon-Prozessen wichtig ist, wird sie auch in der PE-Spektroskopie von Bedeutung sein.

π -Konjugation: Die allylische Überlappung eines vakanten, kationischen p-Orbitals mit einer Doppelbindung führt zur klassischen $p_{\pi}p_{\pi}$ -Konjugation (Allyl-Kation)^[18].

n-, σ -, π - und π, σ -Partizipation: Reaktionszentren können durch homokonjugierte n- oder π -Orbitale oder geeignete σ -Bindungen nicht-vertikal stabilisiert werden. Überbrückung und/oder Umlagerung können die Folge sein^[17-19,41]. Eine *Nachbargruppenbeteiligung* kann durch

Angabe der Elektronenart, der partizipierenden Gruppe und der im Übergangszustand gebildeten Ringgröße definiert werden, z. B. n-NH₂-5-Partizipation^[19].

Perpendikuläre Konjugation: Darunter versteht man eine Homokonjugation, bei welcher die beteiligten p- oder π-Orbitale etwa senkrecht zueinander angeordnet sind. Dieser Konjugationstyp ist in manchen Polycyclen oder Propanellen verwirklicht^[44].

Nichtbindende Wechselwirkungen: Zwischen nichtgebundenen Atomen können anziehende Dispersionskräfte, Abstoßung der Elektronenschalen sowie elektrostatische Wechselwirkungen existieren. Nichtbindende Wechselwirkungen (Potentiale: V_{nnb}) spielen in Aliphaten, Alicyclen und Biopolymeren eine bedeutende Rolle^[3, 45–49]. Die sterische Anziehung ist eine davon zu unterscheidende Art nichtbindender Attraktion.

Sterische Anziehung: Die stabilisierende Zwei-Elektronen-Wechselwirkung

$$\Delta E = 2(H_{ij} - S_{ij} \cdot E_i)^2 / (E_i - E_j)$$

kann bei geeigneter Phase der Wellenfunktion auch zwischen nicht direkt miteinander verbundenen Atomen auftreten^[5, 50].

Supraanularer Effekt: Axiale, elektronenziehende 4-Substituenten in Cyclohexenen sollen in elektronische Wechselwirkung mit der π-Bindung treten. Es ist zweifelhaft, ob ein solcher Effekt existiert^[51].

cis-Effekt: Darunter versteht man die größere Stabilität mancher cis-substituierter Ethylen, verglichen mit der der trans-Isomeren^[5, 10–15] (siehe Abschnitt 1.3.1).

Circumanulare Konjugation: Dies ist eine vorwiegend im viergliedrigen Ring diskutierte Wechselwirkung zwischen einander gegenüberliegenden π-Zentren über die verbindenden CH₂-Gruppen hinweg, d. h. hyperkonjugativ. Diese Konjugation ist von der direkten transanularen Homokonjugation zu unterscheiden^[52a–d].

Frangomerer Effekt: So wird eine durch synchrone Fragmentierung bedingte Erhöhung der Reaktivität bezeichnet^[52e].

Nichtäquivalente Orbitalausdehnung: Unter dem Einfluß beispielsweise benachbarter σ-Orbitale können π-Orbitale umhybridisiert und asymmetrisch verzerrt werden (orbital distortion). Durch das Neigen der π-Orbitale („orbital tilting“) verändert sich die Geometrie des Moleküls^[52f].

π-Elektron-sterischer Effekt: Dieser Effekt beschreibt das axial-äquatorial-Gleichgewicht von 1-Methoxy-3-methylencyclohexan aufgrund von Dipol-Dipol- und Orbital-Wechselwirkungen^[52g].

3. Methode

Zur Einführung in die Photoelektronenspektroskopie stehen Übersichten jeden Schwierigkeitsgrades^[53–60] sowie Monographien zur Verfügung^[61–66]. Wer sich ohne Vorkenntnisse in die Methode einarbeiten will, dem sei folgende Literatur-Sequenz empfohlen: [56, 58, 59] → [53, 54] → [62, 63].

3.1. Vertikale Ionisation

Die Photoelektronenspektroskopie ermöglicht die experimentelle Bestimmung von vertikalen, seltener von adiabatischen Ionisierungsenergien IE_v . Bei der vertikalen Ionisation mit einer Zeitskala von etwa 10^{-15} s bleiben die Kernabstände während des Übergangs unverändert, und der Prozeß kann im Diagramm potentielle Energie/Kernabstand als vertikale Linie dargestellt werden. Die vertikale Ionisierungsenergie ist aus zwei Gründen für die Diskussion von Proximitätseffekten interessant. Zum einen ermöglicht sie über die Koopmans-Näherung die Bestimmung von Orbitalenergien (siehe Abschnitt 3.2), zum andern ist der Chemiker in der Regel an Wechselwirkungen interessiert, die das neutrale, nicht ionisierte Molekül im Grundzustand betreffen. Will man also aus dem Radikalization Information über den neutralen Grundzustand erhalten, ist es zweckmäßig, jenes Radikalion zu untersuchen, in dem die geometrischen Parameter, wie Kernabstände oder Bindungswinkel, konstant geblieben sind. Dies ist das „vertikale Ion“. Das vertikale Ionisationspotential IE_v entspricht dem Abstand der beiden Potentialkurven für Molekül und Ion bei der Kernkonfiguration R, bei der die untere Kurve ihr Minimum aufweist. Gewöhnlich wird IE_v aus dem Maximum E_{max} der PE-Bande ermittelt. Dies ist jedoch nicht ganz korrekt. Besser ist es, den Schwerpunkt E_{cg} der Bande zu nehmen^[62, 67]. So liegt z. B. E_{max} der zweiten N₂-Bande bei 16.91 eV, während sich E_{cg} zu 17.02 eV ergibt^[67].

Im Zusammenhang mit Proximitätseffekten ist IE_v für die *vertikale Stabilisierung* (siehe Abschnitt 2) bedeutsam^[19, 43]. Nach Taylor et al. bewirkt ein Substituent bei einem sich entwickelnden positiven Zentrum eine vertikale Stabilisierung, wenn die Geometrie bei Annäherung an den Übergangszustand unverändert bleibt. Andernfalls spricht man von nicht-vertikaler Stabilisierung. Somit führt σ, π-Hyperkonjugation zu vertikaler, Überbrückung zu nicht-vertikaler Stabilisierung. Sind also Substituenteneinflüsse auf Reaktionsgeschwindigkeiten mit Ionisierungsenergien IE_v (oder auch Charge-Transfer-Frequenzen) korrelierbar, ist ein deutlicher Hinweis auf vertikale Stabilisierung im Übergangszustand gegeben^[68]. Ein instruktives Beispiel für den Unterschied zwischen vertikalen und nicht-vertikalen Radikalionen bietet 1,4,6,9-Tetraazatricyclo[4.4.1.1^{4,9}]dodecan 11 (Fig. 6)^[69]. Analysiert man das PE-Spektrum von 11 (D_{2d}-Symmetrie) anhand der vertikalen Ionisierung in der Gasphase, so wird man die Orbitalstruktur eines D_{2d}-Ions gleicher Geometrie erhalten. In diesem Ion besetzt das Radikalelektron ein b₂-HOMO. In Lösung jedoch verzerrt sich dieses D_{2d}-Ion zu einem C_{2v}-Ion mit etwa gleicher Energie, aber wesentlich besserer Solvatation wegen der transanularen Drei-Elektronen-σ-Bindung zwischen zwei N-Atomen. Dieses äquilibrierende C_{2v}-Ion 12⁺ wird ESR-spektroskopisch beobachtet (Fig. 6). Nur das vertikale D_{2d}-Ion wird über den D_{2d}-Grundzustand 11 informieren können, so z. B. hinsichtlich der transanularen Überlappung. Vertikale Ionisierungsenergien können auch Auskunft geben, wie beispielsweise ein Substituent die Reaktivität eines Systems verändert. Die vertikalen b₁-Ionisierungsenergien substituierter Benzole C₆H₅X korrelieren mit den Substituentenkonstanten σ. Dies zeigt, daß zumindest ein beträchtlicher Anteil der Stabilisierung, die der

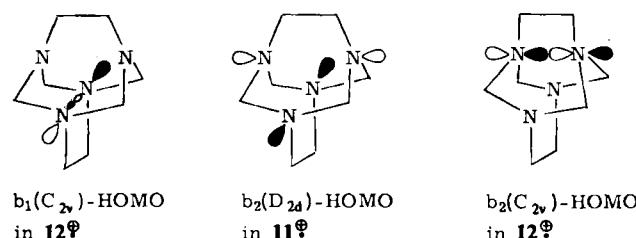
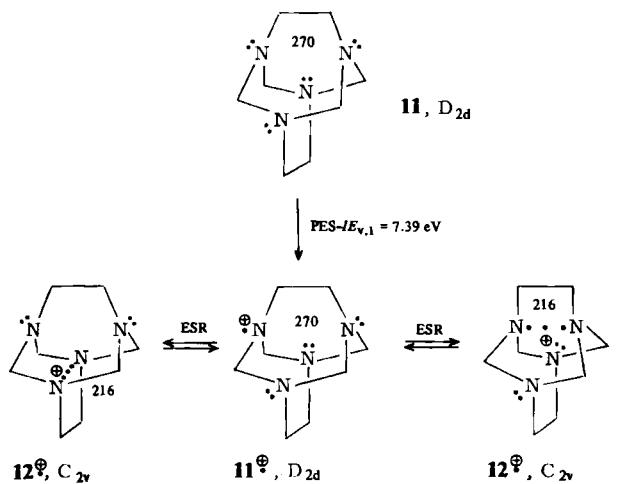
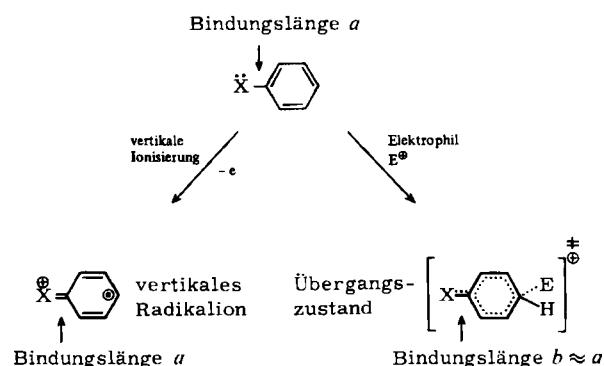


Fig. 6. Vertikale und nicht-vertikale Ionisation von 11. NN-Abstände (MIN-DO/3) in pm [69]. Durch PE-Ionisierung entsteht 11⁺, D_{2d}; in kondensierter Phase ist 12⁺, C_{2v}, stabiler.

Substituent im Übergangszustand bewirkt, vertikaler Natur ist und somit keine wesentliche geometrische Verzerrung stattfindet^[43, 70].



3.2. Anwendung von Koopmans' Theorem

Nach Koopmans' Theorem^[71] sind die negativen SCF-Orbitalenergien $-\epsilon_k^{\text{SCF}}$ eines Moleküls mit abgeschlossenen Schalen in erster Näherung den entsprechenden vertikalen Ionisierungsenergien gleichzusetzen:

$$-\epsilon_k^{\text{SCF}} = \text{IE}_{v,k}$$

Bei dieser Näherung wird der ionische Zustand mit den Molekülorbitalen des Grundzustandes beschrieben. So-wohl Elektronenkorrelation als auch Elektronenreorganisation werden vernachlässigt. Gewöhnlich beruht die Verlässlichkeit dieser Näherung auf einer gewissen Kompensation beider Effekte. Die Zuordnung von Orbitalenergien zu Ionisierungsenergien – eine Voraussetzung für die An-

wendung auf Nachbargruppeneffekte – setzt die Gültigkeit des Koopmansschen Theorems voraus. Bei Konformationsanalysen kann mit dieser Näherung im Bereich der Valenzelektronen gearbeitet werden; selbst bei stark lokalisierten, zur Reorganisation neigenden Orbitalen ist nicht mit Schwierigkeiten zu rechnen, sofern der Charakter des Orbitals beim Konformationswechsel unverändert bleibt^[4]. Für die Anwendung auf Proximitätseffekte ist deshalb bei relevanten Orbitalen vorauszusetzen, daß die Koopmans-Defekte von gleicher Größenordnung und gleichsinnig sind. Der Koopmans-Defekt ΔK wird dabei als Differenz zwischen der ab-initio-Hartree-Fock-Orbitalenergie ϵ_k^{ai} und der experimentellen vertikalen Ionisierungsenergie $\text{IE}_{v,k}$ definiert^[71c]:

$$\Delta K(k) = -(\epsilon_k^{\text{ai}} + \text{IE}_{v,k})$$

Koopmans-Defekte betreffen sowohl π - als auch σ -Orbitale, wie etwa an F₂ und N₂, bei denen das Theorem versagt, deutlich wird. Diese Moleküle eignen sich gut, die Ursachen der Defekte durch Symmetriebetrachtungen zu erklären. Berücksichtigt man beispielsweise bei F₂ nur die drei höchsten besetzten Orbitale 1 π_g , 3 σ_g und 1 π_u , sowie das LUMO 3 σ_u , so läßt sich ΔK durch folgenden dominierenden Term beschreiben^[71d]:

$$\Delta K_i = [V_{ijkl}^2 + V_{ijk\bar{l}}^2 + (V_{ijkl} - V_{ij\bar{k}\bar{l}})^2]/(\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_k - \epsilon_l)$$

Hierin bedeuten *i* das zu ionisierende Orbital (1 π_g , 3 σ_g oder 1 π_u), *j* das unbesetzte Orbital 3 σ_u , *k* und *l* die beiden anderen besetzten Niveaus; V_{ijkl} ist wie üblich $\langle \phi_i(1)\phi_j(2)|r_{12}^{-1}|\phi_k(1)\phi_l(2) \rangle$, und ϵ ist die Orbitalenergie. Die Größe der Integrale V_{ijkl} , die man mit vergleichsweise einfachen Symmetrieargumenten abschätzen kann, bestimmt ΔK . Figur 7 zeigt die Koopmans-Defekte der besetzten Or-

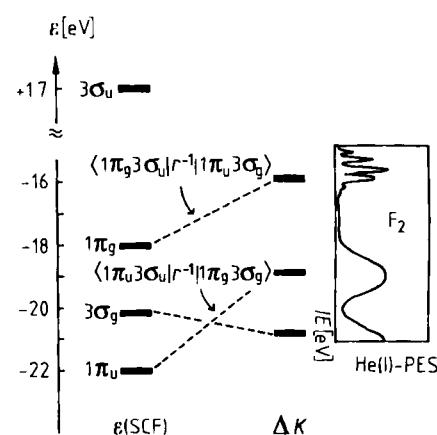


Fig. 7. Ungültigkeit von Koopmans' Theorem bei F₂ [71c, d]. ε(SCF): ab-initio-Orbitalenergie, ΔK: Koopmans-Defekt. Bei den starken Defekten von 1 π_g und 1 π_u sind die wichtigen beitragenden Integrale vermerkt.

bitale von F₂. Obwohl mit der Gültigkeit des Koopmansschen Theorems im hier interessierenden Valenzelektronenbereich gerechnet werden kann^[71h] (Beispiele für Ausnahmen sind Formamid^[66, 71h, i], Acrolein^[66, 71i-n] und Nitrosomethan^[71o, p] (Fig. 8)), sollen einige für Proximitätseffekte wichtige Gruppen daraufhin untersucht werden, welche Koopmans-Defekte sie im Valenzelektronenbereich aufweisen: *cis*-1,2-Difluorethenylen 1a, Glyoxal 13, Diazen 14,

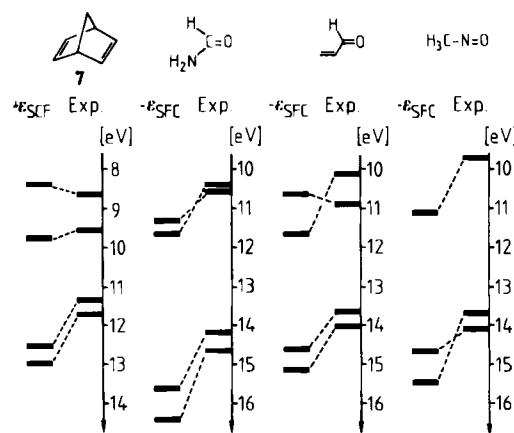
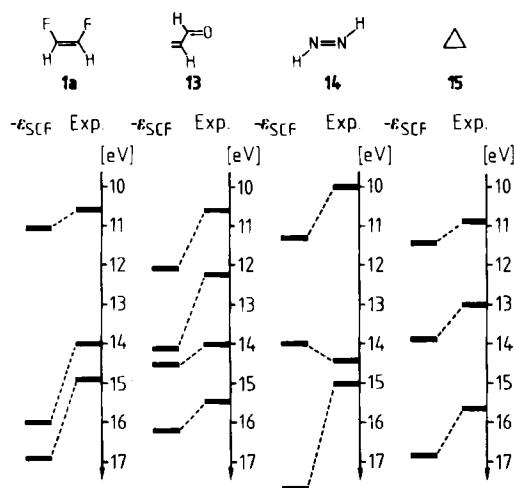


Fig. 8. Koopmans-Defekte im Valenzelektronenbereich: 1a [71j], 13 [72a], 14 [72b], 15 [71c], 7 [72c], Formamid [66, 71h, i], Acrolein [71l-n] und Nitrosomethan [71o,p]. Die Gültigkeit der Koopmans-Näherung ist für derartige Moleküle in diesem Energiebereich in der Regel anzunehmen. Ausnahmen: Formamid, Acrolein und Nitrosomethan.

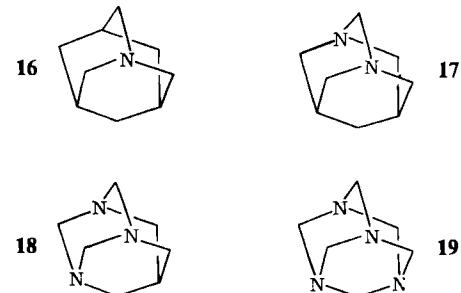
Cyclopropan 15, Norbornadien 7, Formamid sowie Acrolein und Nitrosomethan. In diesen Beispielen sind zum Teil bereits Proximitätseffekte enthalten: 1a und 13 weisen 1,4-n,n-, 7 weist 1,3-π,π-Wechselwirkungen auf. Dreiringe und Azogruppen sind interessante Partner bei Nachbargruppeneffekten. Figur 8 zeigt die berechneten und gemessenen Ionisierungsenergien sowie die dazugehörigen Koopmans-Defekte. Trotz oft beträchtlicher ΔK -Werte bleibt die Sequenz in der Regel gewahrt; nur selten kommt es in diesem Energiebereich zu Überkreuzungen für derartige Moleküle. Faustregel^[71k,o]: Existiert in linearen oder planaren Molekülen ein tiefliegendes, $\pi(\sigma)$ -virtuelles Orbital und ein $\pi(\sigma)$ -besetztes Valenzorbital, so ist mit größeren Korrekturen für die Valenzionisierungsenergien von $\sigma(\pi)$ -Orbitalen zu rechnen.

4. Wechselwirkungen vom X,X-Typ

4.1. n,n-Wechselwirkungen

4.1.1. 1,3-n,n-Wechselwirkungen

In den Azaadamantanen 17–19 sind aus geometrischen Gründen 1,3-n,n-Wechselwirkungen zu erwarten. Ausgangspunkt einer Analyse wird das Monoamin 16 sein, für



dessen einsames Elektronenpaar man $IE_{1,v} = 7.95$ eV findet^[73, 74]. In 17 werden zwei Einflüsse des neu hinzugefügten N-Atoms zu diskutieren sein:

a) Der induktive oder polare Effekt, der mit der Elektronegativität zusammenhängt, und b) die direkte Überlappung der n-Orbitale. Der induktive Effekt drückt sich in einer **Stabilisierung** des Mittels

$$\overline{IE_v(n)} = \frac{1}{m} \sum IE_{v,i}(n) = A_n$$

aus, was sich ähnlich wie in Azaarenen^[77] als Stabilisierung der n-Basisorbitalenergie interpretieren lässt:

$$\Delta \overline{IE_v(n)} = \Delta A_n = \frac{1}{m-1} [A_n(\text{Poly(m)azaadamantan}) - A_n(\text{Monoazaadamantan})] \quad (m = 2, 3, 4)$$

In der Reihe 16–19 erhält man aus den $IE_v(n)$ die Werte ΔA_n : 0.32, 0.37 und 0.47 eV. Diese induktive Beeinflussung von n(N)-Orbitalen, die generell mit allen polar wirksamen Gruppen möglich ist, lässt sich quantitativ mit induktiven Substituentenkonstanten korrelieren. Das Chinuclidin-System ist besonders gründlich untersucht worden und zeigt, wie über eine Distanz von drei σ-Bindungen (oder durch den Raum im Innern des Käfigs) die Ionisierungsenergie durch 4-Substituenten verändert wird (Fig. 9)^[78].

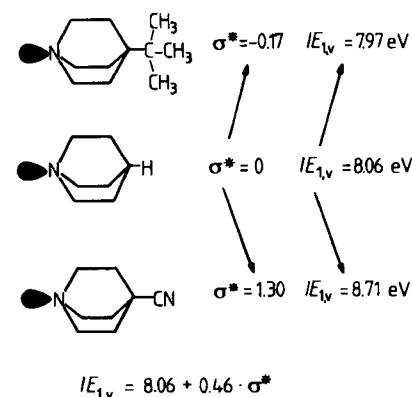


Fig. 9. Die Ionisierungsenergie als Funktion der induktiven Substituentenkonstanten am Beispiel von Chinuclidin [78].

Das weitere Vorgehen besteht nun entweder in der Einführung der Wechselwirkungsparameter $H_{nn} = \langle n_1 | H | n_2 \rangle$, die man anderen theoretischen oder experimentellen Untersuchungen entnimmt, oder direkt in der Ermittlung empirischer H_{nn} -Werte aus dem beobachteten Spektrum (Fig. 10). Der so erhaltene Wert

$$H_{nn} = \langle n_1 | H | n_2 \rangle = 1/2 (IE_{v,1}(17) - IE_{v,2}(17)) = -0.52 \text{ eV}$$

kann grundsätzlich das Resultat mehrerer Effekte sein, auch wenn in Figur 10 ausschließlich die direkte Überlappung benutzt wurde.

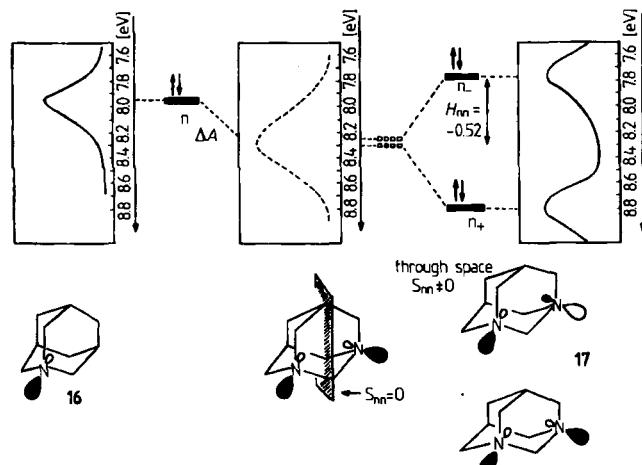


Fig. 10. 1,3-n,n-Homokonjugation in **17** als Folge von induktiver Stabilisierung ΔA und direkter Überlappung ($S_{nn} \neq 0$) [73–76]. In der Mitte ist ein fiktives Spektrum für den Fall $S_{nn} = 0$ und ohne „through bond“-Kopplung angegeben.

Das Triazaadamantan **18** (Symmetrie C_{3v}) sollte bei Verwendung dieses H_{nn} -Parameters zwei Banden im Abstand von $3 \cdot 0.52 = 1.56$ eV aufweisen, von denen die erste etwa zweimal so intensiv ist wie die zweite. Das PE-Spektrum eines Methylderivates^[73] bestätigt diese Erwartung mit einem gemessenen Abstand von 1.8 eV überraschend gut (Fig. 11). Das Tetraazaadamantan **19** schließlich, der Endpunkt dieser Reihe, ist aufgrund seiner hohen Symmetrie (T_d) ein interessanter Fall. Bei Verwendung des gleichen Wechselwirkungsparameters H_{nn} wie bei **18** lassen sich zwei Banden im Intensitätsverhältnis von etwa 3:1 vorhersagen, die $4H_{nn} \approx 2.1$ eV voneinander separiert sein sollten (Fig. 11). Die beobachtete Distanz von wenigstens 3.6 eV lässt auf zusätzliche, abstandserweiternde Wechselwirkungen schließen und damit auch die Grenzen dieser naiven Betrachtungsweise erkennen. Zu diesen bisher nicht berücksichtigten Effekten zählt die Wechselwirkung der n(N)-Orbitale mit Orbitalen der dazwischenliegenden σ -Bindungen („through bond“^[9]). In Figur 11 ist deshalb an-

gedeutet, wie ein solches Mischen mit σ -Niveaus gleicher Symmetrie den t_2-a_1 -Abstand vergrößern wird.

4.1.2. 1,4-n,n-Wechselwirkungen

In Abschnitt 1.3.1 wurde gezeigt, daß sich nichtbindende Wechselwirkungen in **1** auch im PE-Spektrum bemerkbar machen könnten. Entsprechende Vorhersagen über Orbitalenergien von **1a** und **1b** liegen vor^[80]. Die Spektren von **1a** und **1b** hingegen sind – etwas überraschend – außerordentlich ähnlich und lassen Unterschiede innerhalb der experimentellen Fehlerbreite kaum erkennen^[71j]. Sowohl durch HAM/3- als auch durch GF-Rechnungen wird diese Ähnlichkeit reproduziert. Daß jedoch eine sterische Anziehung durch Ladungstransfer vom n_a - in das π^* -Orbital anzunehmen ist, belegen ab-initio-Rechnungen^[10, 80], in denen eine positive F,F- π -Überlappungspopulation^[79] erkennbar wird. Beträchtliche 1,4-„through bond“-Kopplungen treten zwischen den n -Niveaus und den dazwischen liegenden π - bzw. σ -Orbitalen der CC-Bindung auf. Ein interessanter Unterschied ergibt sich zwischen den Difluor- und den Dibromolefinen (Fig. 12): Während in **1a** das Mischen mit der CC- σ -Bindung

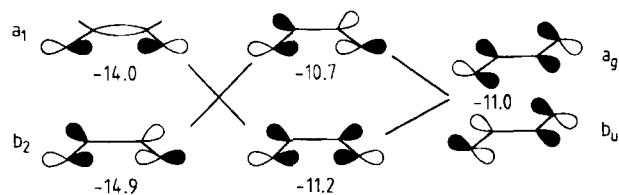
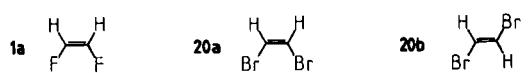


Fig. 12. Wechselspiel von 1,4-n,n-„through bond“-Kopplung und direkter 1,4-n,n-Homokonjugation in Difluor- und Dibrommethylenen [71j, 81]. Energien in eV.

zur Sequenz a_1 über b_2 führt, dominiert in *cis*-Dibromethylen **20a** die direkte Homokonjugation mit b_2 über a_1 ^[81]. Im *trans*-Isomer **20b** fällt diese „through space“-Kopplung weg; beide Niveaus (a_g, b_u) sind nun entartet.

Von besonderer Bedeutung ist die 1,4-n,n-Wechselwirkung in α -Dicarbonyl-Verbindungen, mit deren Farbigkeit sie eng zusammenhängt^[20–22, 82–93]. Dies sei am Beispiel der Vierring- α -Diketone **22–25**^[85–91] verdeutlicht (Tabelle 1). In den Diketonen **21–25** ist die Aufspaltung $\Delta n \approx 2.2 \pm 0.3$ eV, was als Maß für eine vergleichbare 1,4-n,n-„through bond“-Kopplung angesehen werden kann. Die drastischen Farbdifferenzen dieser Verbindungen haben demnach andere Ursachen: Bei **23** Destabilisierung von π_{CO}^* durch π_{CC}^* ^[89], bei **24** stärkere induktive Absenkung von π_{CO}^* als

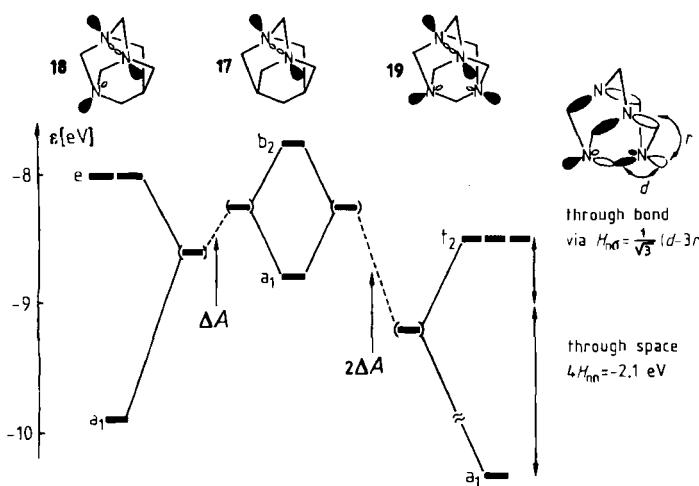
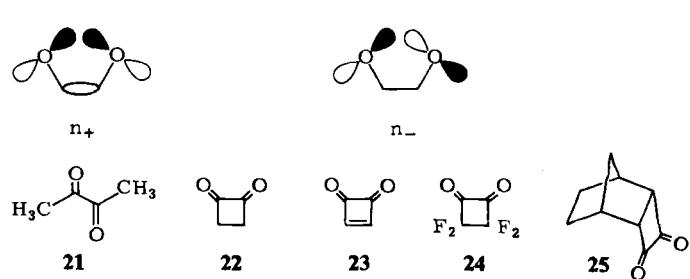


Fig. 11. 1,3-n,n-Wechselwirkungen in **17–19** [73–76]. Eingezeichnet sind experimentelle Ionisierungsentrgen, Niveaus in Klammern sind geschätzte n-Basisenergien. ΔA : Induktiver Effekt. Die „through bond“-Kopplung wird mit äquivalenten Orbitalen (EO) beschrieben [76, 79].



von n_+ ^[90, 91, 99], bei **25** induktive Anhebung von n_+ durch den Alkyleffekt^[88].

Tabelle 1. 1,4-n,n-Kopplung in α -Diketonen. Trotz vergleichbarer n,n-Wechselwirkung ergeben sich aufgrund anderer Effekte unterschiedliche n_+/π^* -Übergangssenergien.

	21	22	23	24	25
$I_E(n_+)$ [eV]	9.55	9.61	9.79	10.45	8.85
$I_E(n_-)$ [eV]	11.46	11.71	11.87	13.04	10.90
Δn	1.91	2.10	2.08	2.59	2.05
$\lambda_m(\varepsilon)n_+\pi^*$ [nm]	417(9)	487(53)	340(20)	645(17)	533(91)
Farbe	gelb	gelb	farblos	blau	rot
Lit.	[84]	[85, 86]	[86, 89]	[90, 91, 99]	[88]

4.1.3. 1,5-n,n-Wechselwirkungen

1,3-Diketone befinden sich mit ihren Enolformen im Gleichgewicht, das seinerseits stark vom umgebenden Medium abhängt. Das PE-Spektrum von 2-Methyl-1,3-cyclopentandion **26** ist schematisch in Figur 13 dargestellt^[94].

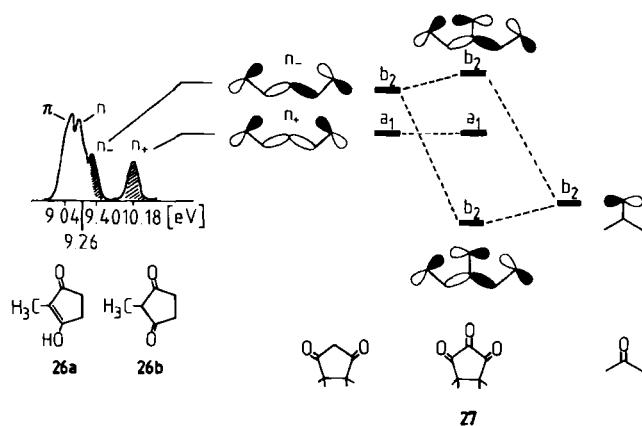


Fig. 13. Keto-Enol-Gleichgewicht und PES von **26**. Die schraffierten Banden gehören zu **26b** [94]. Durch Vergleich mit **27** kann die Orbitalsequenz $n_- > n_+$ bestätigt werden [95].

Vier Banden lassen die beiden Tautomere erkennen; die Enolform dominiert, und ihre beiden obersten MOs (π, n) fallen beinahe zusammen. Interessant ist das Auftreten von zwei n -IEs für das Diketon. Die Ursache dafür ist eine 1,5-n,n-Kopplung über die vier σ -Bindungen^[83, 91]. Die Orbitalsequenz konnte durch Vergleich mit der Tricarbonylverbindung **27** als $n_- > n_+$ erkannt werden^[95].

Peri-substituierte Naphthaline sind Beispiele für Moleküle mit intramolekularer sterischer Hinderung und daraus resultierenden besonderen Eigenschaften. 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin **28** („Protonen-Schwamm“), $pK_a = 12.34$, ist basischer als gewöhnliche aliphatische Amine, was auf Spannungsminderung bei der Protonierung zurückgeführt wurde. Daß zwischen den etwas verdrillten Aminogruppen auch n,n-Repulsionen auftreten müssen, zeigt das PE-Spektrum (vgl. Fig. 14)^[96]. Bemerkenswert ist erstens die größere Aufspaltung n_-/n_+ in **28** verglichen mit **29** und zweitens der Befund, daß zu dieser Aufspaltung nicht nur die direkte Homokonjugation, sondern auch die „through bond“-Wechselwirkung mit tiefer liegenden Naphthalin- σ -Orbitalen geeigneter Symmetrie beitragen.

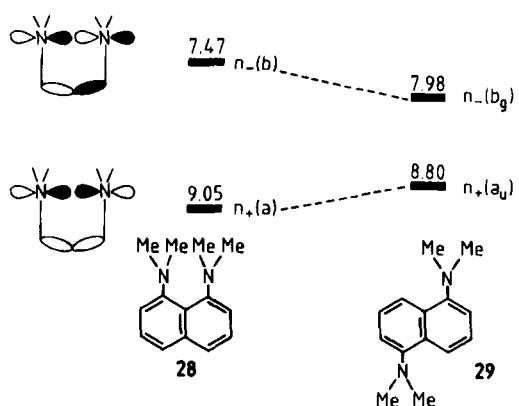


Fig. 14. Vereinfachte Darstellung der 1,5-n,n-Repulsionen in **28** und **29**. In Wirklichkeit liegt ein verdrilltes System vor, bei dem nicht mehr mit strenger $\pi\text{-}\sigma$ -Trennung gerechnet werden kann [96] (C_2 -Konformation in **28**). Die große Aufspaltung in **28** ist das Resultat von Homo- und Hyperkonjugation, die hier gleichsinnig wirken.

4.1.4. 1,6-n,n-Wechselwirkungen

Das PE-Spektrum von *p*-Benzochinon **30** gibt Anlaß zu intensiver Diskussion^[82, 97]. Die ersten vier Ionisierungsenergien von **30** gehören zu zwei n- und zwei π -Orbitalen. Je nach Zuordnung ergeben sich für die 1,6-n,n-Kopplung mindestens 0.07 eV und höchstens 1.01 eV. Beschreibt man die ersten beiden Banden mit $n_-(b_{3g})$ und $n_+(b_{2u})$, so resultiert eine n,n-Aufspaltung von 0.30 eV^[97a,c], deren Absolutbetrag dem der Aufspaltung in den drei Diketonen **31–33** ähnelt^[97d, 98, 99]; allerdings ist das Vorzeichen der Aufspaltung (d. h. $n_+ > n_-$ oder $n_- > n_+$) noch unsicher (Fig. 15). Es ist grundsätzlich möglich, daß ein rein elektro-

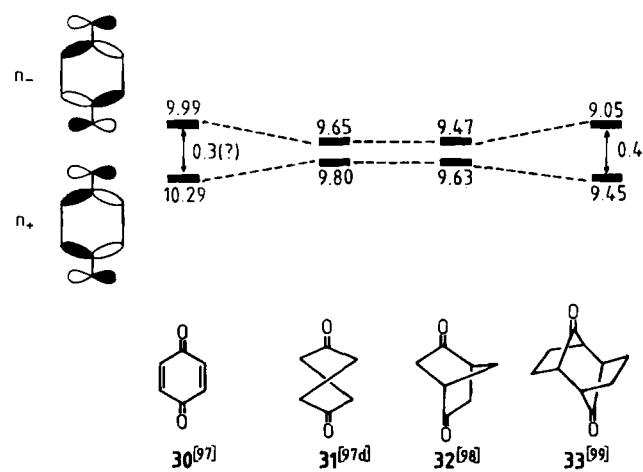
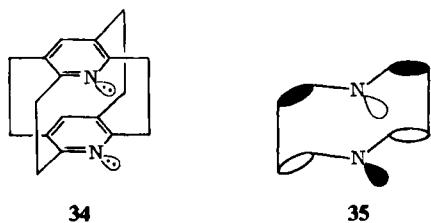


Fig. 15. 1,6-n,n-Wechselwirkung in γ -Diketonen. Hinsichtlich der Größe der Aufspaltung bei **30** und der Sequenz bei **31–33** bestehen noch Unklarheiten. Wegen grundsätzlicher Schwierigkeiten bei der Interpretation des PE-Spektrums von **30** siehe Text.

nisches Modell mit zugehöriger Orbitalsequenz den Verhältnissen im *p*-Benzochinon nicht gerecht wird, daß vielmehr aufgrund des sehr geringen Abstandes der Ionenzustände (PE-Banden) mit vibronischer Kopplung zwischen den Zuständen gerechnet werden muß. Weiterhin ist die Geometrie von **30** für aufwendige und kostspielige Rechnungen nicht genau genug bekannt^[97e].

Eine völlig andere Topologie einer 1,6-n,n-Kopplung liegt im Diaza-Phan **34** vor^[100]. Ihre Größenordnung von 0.8 eV ist beträchtlich. Das sehr kleine Überlappungsintegral von $\langle n_1/n_2 \rangle \approx 0.01$ signalisiert einen „through bond“-Mechanismus, der vielleicht über **35** zu erklären ist.



4.1.5. 1,7-n,n-Wechselwirkungen

Unter den δ-Diketonen war bisher nur Bicyclo[3.3.0]octan-3,7-dion mit $\Delta n = 0.33$ eV beschrieben^[91]. Kürzlich ist jedoch das Tetraketon **36** synthetisiert worden, dessen Dicarbonylchromophore eine außerordentlich große transannulare n_+/n_+ -Kopplung von 0.7 eV aufweisen^[87]. Diese Wechselwirkung ist eindeutig „through bond“-kontrolliert, da sie in **37** ebenfalls auftritt. Als wirksamer Transmitter erweist sich das Cyclohexan-σ-Orbital mit b_2 -Symmetrie. Die π_{CC} -Bindung in **36** wäre zwar von der Symmetrie her geeignet, stellt sich aber als effektiver Isolator heraus. Wie empfindlich derartige σ-Konjugationen auf die Topologie reagieren, zeigt das Bishomoadamantantetron **38**, in dem die α-Dicarbonylgruppen ebenfalls vier σ-Bindungen voneinander separiert sind, aber mit grundsätzlich verschiedener Topologie. In **38** ist keine größere n_+/n_+ -Aufspaltung als 0.15 eV zu beobachten. Das σ-System des Adamantans hat keine effektiven Orbitale, um zwischen $1/\sqrt{2}(n_+ + n'_+)$ und $1/\sqrt{2}(n_+ - n'_+)$ deutlich genug diskriminieren zu können (Fig. 16).

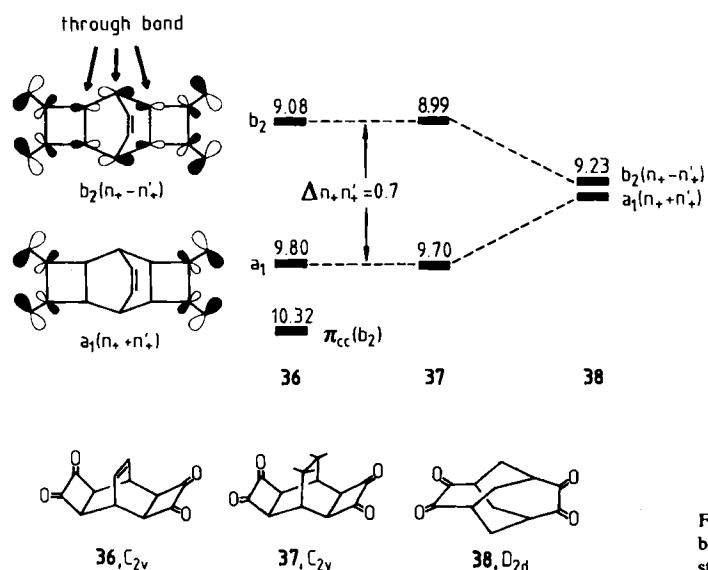


Fig. 16. Bemerkenswerte 1,7-n,n-Kopplung über die σ-Bindungen in **36** und **37** sowie verschwindende n,n-Konjugation in **38** [87] (exp. IE in eV). Der berechnete Abstand $\Delta n_+/n'_+ = 0.75$ eV (STO-3G) stimmt mit dem experimentellen sehr gut überein.

4.2. π,π-Wechselwirkungen

4.2.1. 1,3-π,π-Wechselwirkungen

Seit 1960 ist Norbornadien **7** als Schlüsselverbindung für das Studium transanulärer Wechselwirkungen anzusehen^[26]. Sowohl die chemischen^[101] und photochemischen^[102] als auch die UV-spektroskopischen Eigenschaften^[20, 103] machen die transanulare Konjugation der beiden π-Bindungen deutlich. Norbornadiene wurden als Speicher für Sonnenenergie vorgeschlagen^[102b,c]. Aus dem UV-Spektrum ist jedoch nur begrenzte Information zu erhalten. Eindeutigere Ergebnisse liefern die Photoelektronenspektroskopie^[104], die Elektronenstoßspektroskopie^[105], der Circulardichroismus^[25a] und die Elektronentransmissionsspektroskopie^[106]. So konnten nicht nur die Orbitalenergiedifferenzen des theoretisch vorhergesagten Schemas (Fig. 17) experimentell bestimmt werden, sondern mit

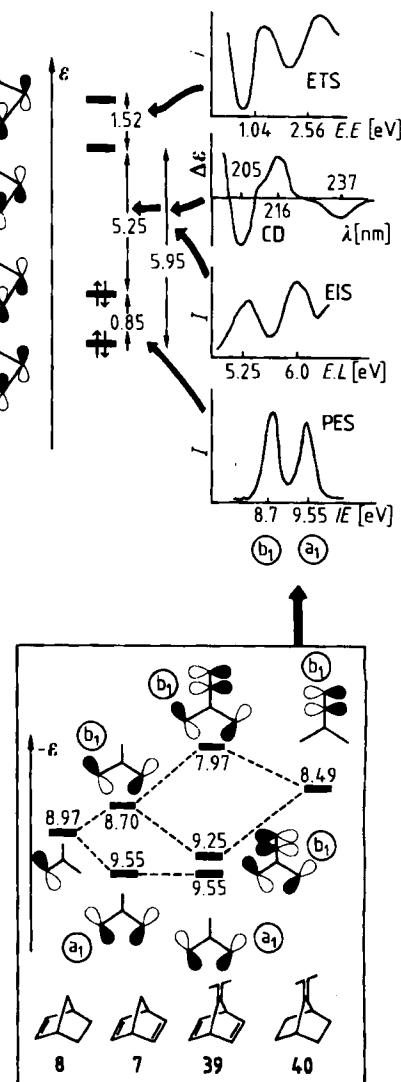


Fig. 17. Mit mehreren Methoden ermittelte Orbitalenergiedifferenzen in Norbornadien **7**. PES: Photoelektronenspektroskopie [104], EIS: Elektronenstoßspektroskopie (E.L. = Energieverlust) [105], CD: Circulardichroismus [25a], ETS: Elektronentransmissionsspektroskopie (E.E. = Elektronenergie) [106] (I = Intensität, i = transmittierter Strom). Energien in eV. Die Orbitalsequenz in **7**, $b_1 > a_1$, kann mit Hilfe der Verbindungen **39** und **40** festgestellt werden: Nur das obere Orbital von **7** mischt mit dem exocyclischen b_1 -π-Orbital, dessen Energie aus **40** bekannt ist [104a].

den Referenzverbindungen **39** und **40** gelang es auch, die Sequenz in **7** zu erhalten: Die in **40** notwendigerweise b_1 -symmetrische exocyclische π -Bindung mischt in **39** nur mit dem höchsten π -Orbital von **7** und legt dessen Symmetrie damit ebenfalls zu b_1 fest.

ab-initio-Rechnungen unter Berücksichtigung von Reorganisation und Korrelation (siehe Abschnitt 3.2) reproduzieren nicht nur exakt das experimentelle Spektrum und bestätigen unabhängig die mit **39** getroffene Zuordnung, sondern demonstrieren auch die Gültigkeit von Koopmans' Theorem in **7** (siehe Fig. 8)^[72c]. Neben diesen direkten homokonjugativen 1,3- π,π -Wechselwirkungen in **7** sind jedoch auch π,σ -Hyperkonjugationen zu berücksichtigen. Der Befund, daß in 7,7-Difluornorbornadien sowohl das a_1 - als auch das b_1 - π -Orbital durch den F-Effekt stabilisiert werden, obwohl letzteres einen Knoten in den Brückenbindungen hat, zeigt bereits die Beteiligung des σ -Gerüstes an^[107]. Bestimmt man jene σ -Orbitale (die „präkanonischen“), die mit den π -Orbitalen linear kombiniert die kanonischen Orbitale ergeben, so wird die Relaiswirkung erkennbar. In Figur 18 sind die innerhalb des SPINDO-Mo-

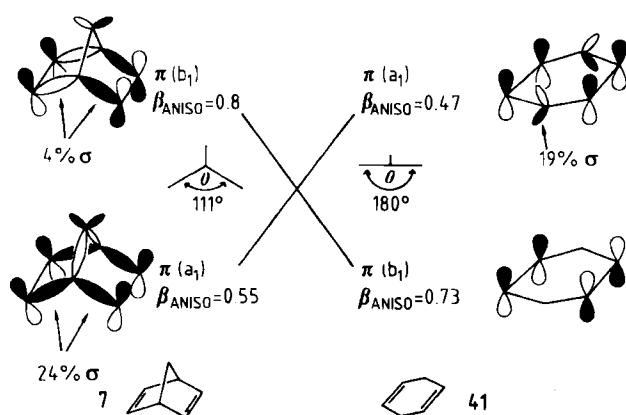
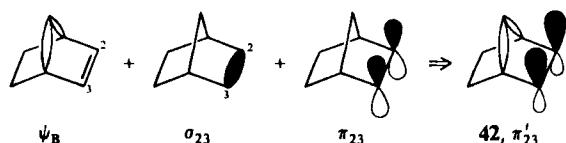


Fig. 18. „through bond“-Wechselwirkung in **7** und **41** im Bild der Relais- σ -Orbitale und ihre Abhängigkeit vom Diederwinkel Θ . Bemerkenswert ist, daß nicht nur $\pi(a_1)$, sondern auch $\pi(b_1)$ σ -koppeln, wenn $\Theta = 111^\circ$, wie in **7**. In 1,4-Cyclohexadien **41** hingegen kann aus Symmetriegründen nur $\pi(a_1)$ mit einem präkanonischen $\sigma(a)$ mischen; als Konsequenz ändert sich die Orbitalsequenz $b_1 > a_1$ zu $a_1 > b_1$ [9, 107–109]. Der Anisotropie-Parameter β_{ANISO} [112] stützt diese Zuordnung: Für das antisymmetrische Orbital wird β größer als für das symmetrische.

dells gültigen Relaisorbitale $\sigma(a_1)$ und $\sigma(b_1)$ mit ihren prozentualen Beiträgen zu den π -Orbitalen angegeben. Ein wichtiges Ergebnis wird daraus erkennbar: Flacht der Diederwinkel zu 180° ab, so kann $\pi(b_1)$ aus Symmetriegründen nicht länger σ -koppeln, und die Sequenz wird vertauscht ($a_1 > b_1$)^[9, 107–109]. Unter den chemischen Konsequenzen der 1,3- π,π -Homokonjugation und Hyperkonjugation in **7** und **8** seien erwähnt: a) Die leichte Photocyclierung zu Quadricyclan nach Anregung $\pi(b_1) \rightarrow \pi^*(b_2)$ ^[102], b) die Homo-Diels-Alder-Reaktion unter dem polarisierenden Einfluß eines Dienophils^[110], und c) die *exo*-Selektion als Folge nichtäquivalenter Orbitalausdehnung mit gleichzeitigem Neigen der jetzt hybridisierten π -Orbitale^[52c, 111]. Erklärt wurde die *exo*-Hybridisierung mit der Störungstheorie

$$\pi'_{23} = \pi_{23} + a \cdot \sigma_{23} + b \cdot \psi_B \quad (a > 0, b < 0)$$

π'_{23} ist in **42** wiedergegeben. Der CH-Biegungswinkel in **7** beträgt nach Rechnungen allerdings nur 2.3° ^[52a].



Die 1,3- π,π -Homokonjugation spielt eine fundamentale Rolle in homoaromatischen Systemen (siehe Abschnitt 2). Die interessante Frage, ob im neutralen, homokonjugierten 1,4,7-Cyclononatrien **43** homoaromatische Stabilisierung und/oder Wechselwirkung zwischen den π -Orbitalen auftritt, kann zweifelsfrei beantwortet werden^[113]: Einerseits können weder Abstände und Bindungswinkel noch die Hydrierwärmen Hinweise auf eine Grundzustandsstabilisierung geben, andererseits zeigt das PE-Spektrum von **43** eine beträchtliche Aufspaltung zwischen dem $\pi(e)$ - und $\pi(a_1)$ -Niveau an^[113a, 249, 268] (Fig. 19). Die Wechselwirkung

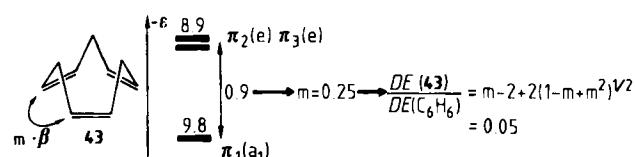


Fig. 19. Homokonjugation und Homoaromatizität in **43**. Aus der Aufspaltung $\pi(e) - \pi(a_1) = 0.90$ eV errechnet sich (mit $\beta = -2.4$ eV) $m = 0.25$. Demnach ist $DE(43)$ nur $0.05 \cdot DE(\text{Benzol})$.

kann durch ein Resonanzintegral $\beta' = m \cdot \beta = 0.25 \cdot \beta$ beschrieben werden, wobei β das Resonanzintegral z. B. von Butadien ist ($\beta = -2.4$ eV), so daß $\beta' = -0.6$ eV. Warum trotz dieser beträchtlichen 1,3-Homokonjugation keine Grundzustandsstabilisierung meßbar ist, wird bei einem Vergleich der Delokalisierungsenergien (DE) von Benzol und **43** klar. Das Verhältnis $DE(43)/DE(\text{Benzol})$ ist 0.05 für $m = 0.25$, d. h. $DE(43) \approx 1.8$ kcal/mol (Benzol: $DE \approx 36$ kcal/mol). Dieser Wert ist viel zu klein, um angesichts der konformativen und sterischen Spannung des σ -Gerüstes in **43** überhaupt entdeckt zu werden^[113a].

4.2.2. 1,4- π,π -Wechselwirkungen

In Analogie zu den in Abschnitt 4.1.2 geschilderten Verhältnissen werden 1,4- π,π -Wechselwirkungen entscheidend von der Topologie abhängen. Ein instruktives Beispiel hierfür bieten das *anti*- und *syn*-Dimer **44** bzw. **45** von Cyclobutadien (Fig. 20). Obwohl bereits am Habitus der PE-Spektren der Unterschied zwischen reiner „through bond“-Kopplung in **44** und gemischter Wechselwirkung in **45** deutlich wird, ist die genaue Orbitalsequenz in **44** und **45** umstritten und Gegenstand mehrerer Arbeiten^[107, 114]. Die Interpretation in Figur 20 ergänzt die in^[114a] vorgestellte Sequenz insofern, als sie auch das Mischen der π_- -Kombination – ähnlich wie in Norbornadien – mit einem entsprechenden σ -Orbital berücksichtigt (diese Wechselwirkung ist nach HAM/3-Rechnungen nicht, wie ursprünglich vermutet, vernachlässigbar) (Fig. 20b). Dadurch klären sich einige Widersprüche: In **45** sind das zweite und dritte Niveau nahezu Linearkombinationen 1. Ordnung aus $\pi_-(b_2)$ und $\sigma(b_2)$, wobei die relativen π - und σ -Anteile deutlich von der Geometrie abhängen! Die wesent-

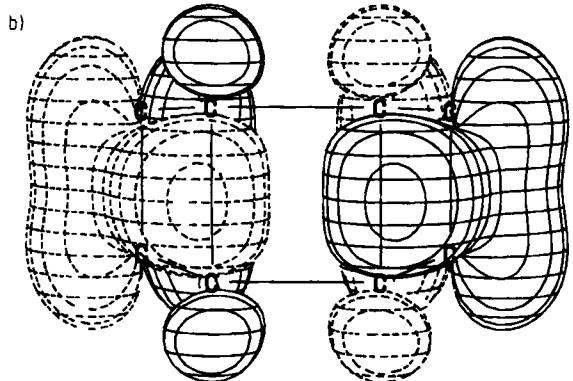
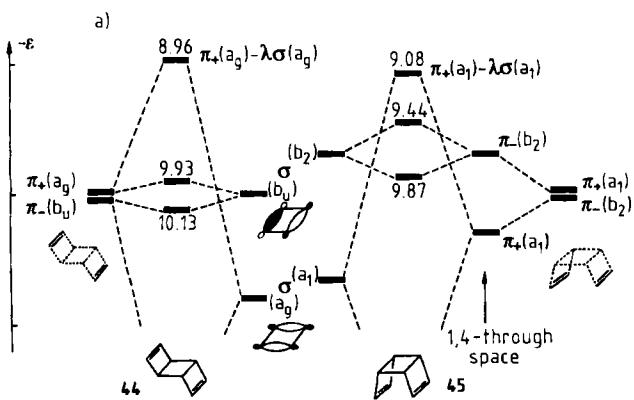


Fig. 20. a) 1,4- π,π -Wechselwirkungen in 44 und 45 [114]. Qualitative Interpretation nach dem HAM-Modell. Die π -Basisenergien [114e] entsprechen einer induktiv destabilisierten Ethylen- π -Bindung. Die $\sigma(b_u, b_2)$ -Basisenergien sind für 44 und 45 verschieden [114a]. Die 1,4-„through space“-Homokonjugation wird etwa 0.6 eV betragen [114a]. Die Sequenz für 44 und 45 stimmt gut mit Ergebnissen von HAM/3- [114i] und MNDO-Rechnungen [114f] überein, hängt aber empfindlich von der Geometrie ab. Das Mischen von π_- mit $\sigma(b_u, b_2)$ ist signifikant. Geringe Veränderungen in der Geometrie (MMI vs. MMII) führen zu unterschiedlichen π - und σ -Anteilen im 2. und 3. Orbital von 44 und 45. b) Zweithöchstes besetztes Orbital $\pi_-(b_2)-\sigma(b_2)$ von 45 nach HAM/3 [114i] ($\varepsilon_{\text{ber}} = -9.74$ eV, $\varepsilon_{\text{exp}} = -9.44$ eV).

lichste Konsequenz der unterschiedlichen Topologie ist $\Delta E(\pi_+ - \pi_-) \approx 1$ eV in 44 und $\Delta E(\pi_+ - \pi_-) \approx 0.4$ eV in 45.

Während die π -Orbitale in 45 eher σ -artig überlappen, ist ein interessanter Fall einer reinen 1,4-p,p-Homokonjugation vom π -Typ in cis-1,3,5-Hexatrien 46 beobachtet worden, wobei aber der Effekt nur im zweittiefsten unbesetzten π_2^* -Orbital und nicht im besetzten π_2 -Niveau auftritt [115]. Folglich ist nicht die PE-Spektroskopie, sondern ihr Gegenstück, die Elektronentransmissionsspektroskopie, anzuwenden. Als Grund wurde angegeben, daß die

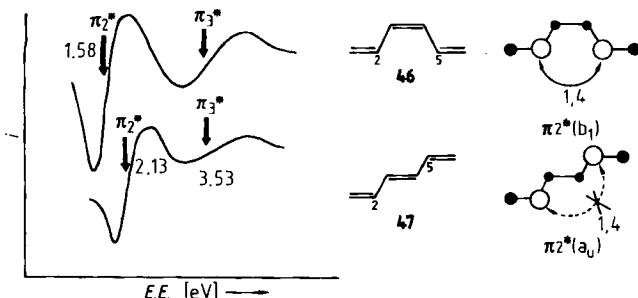


Fig. 21. 1,4- π,π -Wechselwirkung zwischen C2 und C5 von 46, gemessen in den Elektronentransmissionsspektren von 46 und 47 [115] (E.E. = Elektronenenergie, i = transmittierter Strom).

Anionenzustände wesentlich diffuser und daher für weitreichende Effekte geeigneter sind, als es beim neutralen Molekül oder dem Kation der Fall ist (Fig. 21).

4.2.3. 1,5- π,π -Wechselwirkungen

Um die Ursachen der Reaktivität von Dienolen 49 zu verstehen, ist das laticyclisch konjugierte Dienyl-Kation 48 von grundsätzlicher Bedeutung [32, 116]. Es ist zu erwarten, daß die PE-spektroskopische Untersuchung der Diene 50–52 mit Isodrin- und Aldringerüst weitere Informationen über die weitreichende π,π -Kopplung in diesen Systemen liefert. Das Problem wird allerdings dadurch komplizierter, daß „through space“- und „through bond“-Wechselwirkungen nicht gegenläufig sind wie in 45, sondern kooperativ [9]. Dies führt zu beträchtlichen Aufspaltungen. Analysiert man jedoch die drei Topologien 50–52, so lassen sich die beteiligten Effekte teilweise trennen [117, 396]. In 50 können die symmetriegerechten π -Kombinationen nur mit σ -Orbitalen gleicher Symmetrie mischen (Orbitalwechselwirkung über vier Bindungen = OIT-4-B („Orbital Interaction through 4 Bonds“) [117d,e]). In 51 addiert sich die 1,5-Homokonjugation („through space“) [117a]. In 52 sind beide π -Bindungen nicht mehr symmetriäquivalent, und die „through bond“-Wechselwirkung weicht etwas von derjenigen in 50 und 51 ab [117] (Fig. 22).

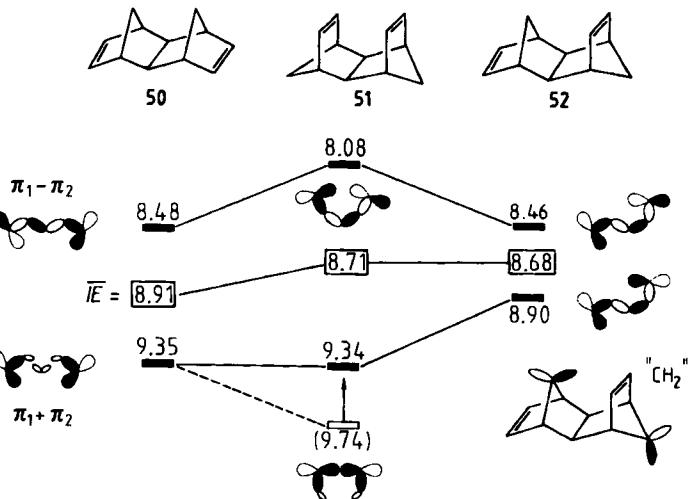


Fig. 22. Orbitalwechselwirkungen über vier Bindungen (OIT-4-B) und 1,5-Homokonjugation in 50–52 [117]. In 50 wird $\pi_1 - \pi_2$ stärker als $\pi_1 + \pi_2$ durch das σ -Gerüst destabilisiert („Depressionseffekt“) [117d,e]. In 51 überlagert sich kooperativ die Homokonjugation, jedoch wird $IE_2(51) \approx IE_2(50)$. Die $\pi_1 + \pi_2$ -Kombination wird stärker als in 50 „through bond“ destabilisiert, erkennbar auch an der Lage von $\overline{IE} = (IE_1 + IE_2)/2$ und an der Bandenform [117a]. In 52 fällt diese Homokonjugation wieder weg; die beiden nicht symmetriäquivalenten π -Orbitale verringern ihren Abstand [117a]. Als Relais- σ -Orbital wurde in 52 auch „CH₂“ vorgeschlagen [117f].

Bemerkenswert ist, daß das Mittel $(IE_1 + IE_2)/2$ für 50 tiefer liegt als für 51 und 52. Würde sich beim Übergang

von **50** nach **51** nur die Homokonjugation auswirken, sollte $IIE_2 \approx 9.74$ eV sein. Die Absenkung von IIE_2 auf 9.34 eV und damit auch des Mittels auf 8.71 eV kann durch verstärkte „through bond“-Kopplung mit $\pi_1 + \pi_2$ gedeutet werden. Dafür spricht die Bandenform: In **50** ist die zweite PE-Bande scharf und schmal, während sie in **51** ebenso breit ist wie die erste^[117a,d]. In **52** bleibt diese vermehrte σ -Kopplung erhalten, wie am Mittel IIE abzulesen ist, jedoch fällt die 1,5-Homokonjugation weg, d. h. $\pi_1 - \pi_2$ wird stabilisiert und $\pi_1 + \pi_2$ um den gleichen Betrag destabilisiert. Interessant ist ferner, daß als Relais- σ -Orbital in **52** auch jenes „CH₂“-Orbital vorgeschlagen wurde, das man intuitiv aufgrund der Transanularspannung ins Spiel bringen würde^[117f].

4.2.4. 1,3- π_{AB},π_{AB} -Wechselwirkungen

Homo- oder Hyperkonjugationen zwischen anderen als CC-Mehrfachbindungen können im PE-Spektrum nur dann sinnvoll analysiert werden, wenn sich ihre Ionisierungsenergien von denen der σ -Elektronen deutlich unterscheiden. Dies ist jedoch bei $>C=O$, $-N=N-$ etc. oft nicht der Fall. Wird aber die Anzahl der σ -Orbitale klein gehalten, oder ist die A=B-Bindung leicht ionisierbar, ergeben sich günstige Situationen. In Malononitril **53**^[118] und in Tetramethyl-1,3-cyclobutandithion **54**^[119] wird dies beobachtet. Die Vielfalt der Wechselwirkungsmöglichkeiten in **53** ist erstaunlich: $p_{\pi}p_{\pi}$ und $p_{\sigma}p_{\sigma}$ sind 1,3-Homokonjugationen, $\pi\text{-CH}_2\text{-}\pi$ und $\sigma\text{-CH}_2\text{-}\sigma$ sind Hyperkonjugationen, und n,n ist als „through bond“-Wechselwirkung über vier Bindungen (OIT-4-B) aufzufassen. Die daraus resultierende Orbitalsequenz ist in Figur 23a angegeben. In

4.3. Aren-Aren-Wechselwirkungen

Die Wechselwirkungen zwischen zwei nicht anellierten Arenen oder Heteroarenen sind von fundamentalem Interesse nicht nur für das Verständnis der Kopplung zwischen schwach wechselwirkenden Chromophoren und deren Elektronen- und Energiedelokalisation^[20,21], sondern auch hinsichtlich der damit verbundenen thermodynamischen Präferenz der Komplexbildung. Die koplanare Einschiebung (Intercalation) von Heteroarenen wie Proflavin, Ethidiumbromid oder Mepacrin (Quinacrin) in die Stapel (Stacking) von Nucleinsäurebasen der DNA hat einen hypochromen Effekt zur Folge^[20,23,24,120]. Diese Hypochromie läßt sich durch Delokalisierung der Anregungsenergie deuten. Auch in Verbindungen wie **4** kann der Effekt in der „gestapelten“ Konformation beobachtet werden^[24]; die 6-Chlor-2-methoxyacridinylamino-Teilstruktur von **4** ist auch in Mepacrin enthalten. Die direkte Überlappung der π -Systeme kann ebenfalls zur Hypochromie führen^[23,121]. Effekte dieser Art werden im folgenden beschrieben.

4.3.1. 1,3-Aren-Aren-Wechselwirkungen

Das Triptycen-System bietet aufgrund seiner Topologie sehr gute Voraussetzungen für transanulare Homo- und Hyperkonjugation^[122]. Diese Effekte werden von ähnlicher Größe wie in Barrenen (Bicyclo[2.2.2]octatrien) sein^[123]. Außerdem ist bei elektronischer Anregung in einer Benzoleinheit mit Energiedelokalisation zu rechnen. Eine interessante Temperaturabhängigkeit zeigt das ESR-Spektrum von Tribenzotriptycen **55**^[124]. Bei 20 K ist das Spektrum dem des Naphthalins außerordentlich ähnlich, bei 77 K verschwinden die beiden äußeren Dubletts. Dies ist mit einem thermisch aktivierten Transfer der Anregungsenergie zwischen den Naphthalineinheiten erklärt worden, d. h. bei tiefen Temperaturen ist die Anregungsenergie in einem Naphthalinsystem lokalisiert und wird erst bei höheren Temperaturen beweglich mit entsprechender Austauschverbreiterung der ESR-Signale (Fig. 24a). Die Elektronendelokalisation wird im PE-Spektrum von Triptycen **56** er-

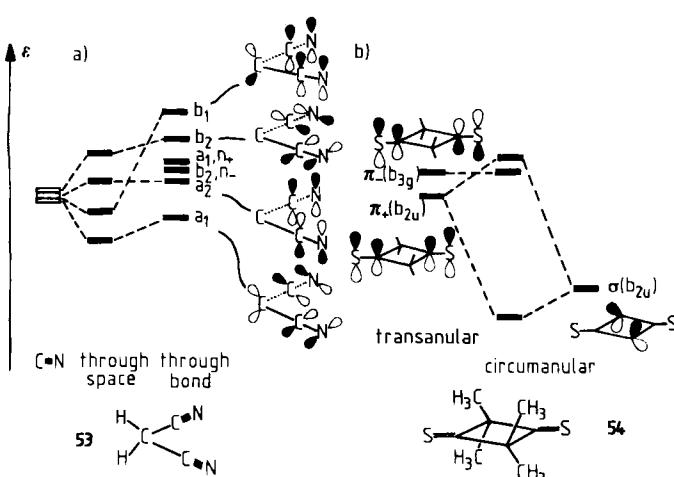


Fig. 23. a) 1,3- π_{CN},π_{CN^-} und b) 1,3- π_{CS},π_{CS^-} -Wechselwirkungen in **53** [118, 310] bzw. **54** [119]. In a) sind die σ -Anteile von $\pi(b_2)$ nicht eingezeichnet. Die n -Orbitale sind nicht abgebildet; sie wären in Abschnitt 4.1.3 zu behandeln.

54 sind die π -Orbitale gerade noch vor den σ -Niveaus zu erkennen, sie spalten um 0.5 eV auf. Allerdings tritt hier die transanulare 1,3-Homokonjugation hinter der 1,3-circumanularen Hyperkonjugation zurück (Fig. 23b). Diese letztere „through bond“-Kopplung diagonaler π -Bindungen im Cyclobutanring ist eingehend an 1,3-Dimethylen^[52b] und Trimethylen-cyclobutan^[52a] untersucht worden (vgl. Abschnitt 2) und für die Deutung des UV-Spektrums von Tetramethyl-1,3-cyclobutandion wichtig^[52c].

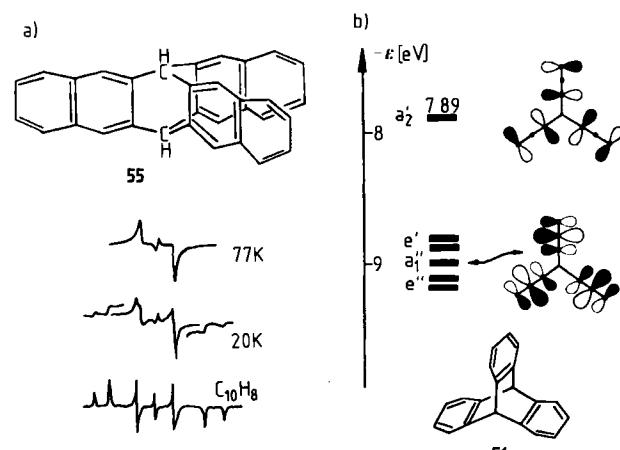


Fig. 24. a) Temperaturabhängiges ESR-Spektrum von **55** bei 77 K mit Anregungsenergiedelokalisation und bei 20 K mit lokalisierter Energie, sowie ESR-Spektrum von Naphthalin bei 77 K [124]. b) Ionisierungsenergien von **56** und Zuordnung nach einem einfachen ZDO-Modell [125]. 1,3-Homokonjugation destabilisiert a_2' auf 7.89 eV.

kennbar (Fig. 24b). Durch transanulare 1,3-Homokonjugation wird das a_2' -Niveau stärker als das a_1'' -Orbital destabilisiert. Ein empirischer Wechselwirkungsparameter

$$\beta_{ij} = \langle p_i | H | p_j \rangle = -0.55 \text{ eV}$$

für die 1,3-Homokonjugation zwischen den Atomorbitalen beschreibt innerhalb eines ZDO-Modells die gesamte Elektronendelokalisation („through space“ und „through bond“) zufriedenstellend^[125].

4.3.2. 1,4-Aren, Aren-Wechselwirkungen

Wegen ihrer nicht-planaren Benzolringe, anomalen Bindungslängen und -winkel sowie ihrer transanularen π, π -Wechselwirkungen sind [2.2]Paracyclophane intensiv untersucht worden^[126, 127, 131, 317–320, 367, 409]. Die kurze intramolekulare Distanz von 270 pm zwischen den überbrückten C-Atomen der beiden Benzolringe in **57** lässt erhebliche 1,4-Wechselwirkungen erwarten. Beim Vorliegen einer dominierenden 1,4-Homokonjugation sollten in **57** zwei PE-Banden deutlich von den übrigen zu kleineren Ionisierungsenergien hin abgesetzt sein. Diese beiden Banden würden den antibindenden Kombinationen $\pi(b_{2g})$ und $\pi(b_{3g})$ entsprechen. Tatsächlich aber enthält die erste PE-Bande drei Ionisierungsenergien^[127]. Es ist naheliegend, dies auf ein durch Hyperkonjugation destabilisierte $\pi(b_{3u})$ zurückzuführen (Fig. 25).

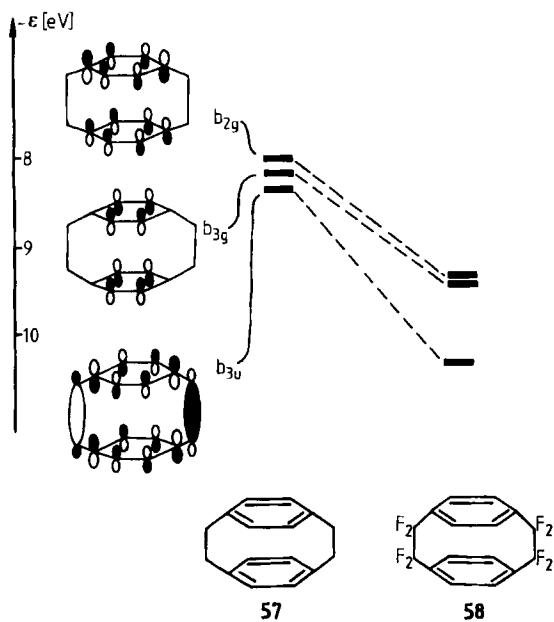


Fig. 25. 1,4-Homokonjugation und 1,4-„through bond“-Wechselwirkung in **57** und **58**. In **57** werden $\pi(b_{2g})$, $\pi(b_{3g})$ und $\pi(b_{3u})$ auf ähnliche Ionisierungsenergien destabilisiert. In **58** ist die Hyperkonjugation durch F-Substitution „ausgeschaltet“, $\pi(b_{3u})$ wird vergleichsweise stärker abgesenkt als $\pi(b_{2g})$ und $\pi(b_{3g})$ [127].

Die Bestätigung ist im Spektrum von Octafluorparacyclopan **58** zu finden. Ersetzt man Methylgruppen an Arenen durch Trifluormethylgruppen, werden die π -Orbitale um etwa 0.5 eV stabilisiert, wohingegen entsprechende σ -Orbitale sogar um einen vielfachen Betrag abgesenkt werden können („Fluor-Effekt“^[128]). Aus diesen Gründen ist in **58** mit weniger effektiver Hyperkonjugation und

„through bond“-Wechselwirkung zu rechnen, und $\pi(b_{3u})$ wird sich von den beiden anderen π -Orbitalen separieren und zu höheren Ionisierungsenergien hin wandern. Genau dies ist im Spektrum von **58** zu beobachten (Fig. 25). Die Hyperkonjugation mit σ -Bindungen lässt sich demnach durch Perfluorsubstitution gewissermaßen „ausschalten“. Die Homokonjugation, die durch einen Parameter $\tau = \langle p_i | H | p_j \rangle$ beschrieben werden kann, hängt bei einigen Cyclophanen von der intramolekularen Distanz D ab^[127b]:

$$\tau = 3.9 - 0.013 \cdot D.$$

4.3.3. 1,5-Aren, Aren-Wechselwirkungen

In der Isodrin-Stammverbindung **51** beträgt die effektive Wechselwirkung, d. h. $(IE_{1,v} - IE_{2,v})/2$, -0.63 eV (siehe Fig. 22). Ersetzt man beide Doppelbindungen durch Benzolringe, ist eine entsprechend große Aufspaltung der Benzolniveaus zu erwarten. Die Geometrie von **59** wurde durch Röntgen-Strukturanalyse bestimmt^[129]. Aufgrund der Benzol-Benzol-Repulsion ergeben sich Transanularabstände $d_1 = 304$ pm und $d_2 = 382$ pm (Fig. 26).

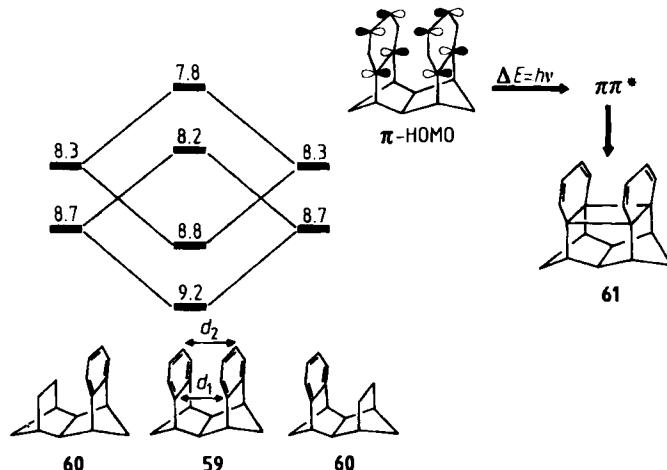


Fig. 26. 1,5-Homokonjugation in **59**. Für die ungleichen, transanularen Resonanzintegrale wird ein durchschnittlicher Wert angenommen, $\beta_{AV} = -0.5$ eV. Die Zahlen entsprechen experimentellen Ionisierungsenergien. Photochemische Anregung eines Elektrons aus dem d_1 -antibindenden π -HOMO in ein π^* -Orbital führt zur Bindungsbildung (**61**) [129].

Deshalb werden die Resonanzintegrale β zwischen den entsprechenden Atomorbitalen der beiden Benzolringe nicht gleich sein; am größten ist jenes, welches sich auf den Abstand d_1 bezieht, am kleinsten jenes für d_2 . In erster Näherung wird es vernünftig sein, ein durchschnittliches Resonanzintegral β_{AV} für alle Benzolatome zu verwenden. In Analogie zu **56** und **57** erscheint der Wert $\beta_{AV} = -0.5$ eV plausibel. Mit den Ionisierungsenergien von **60** lassen sich auf diese Weise die ersten vier Orbitalenergien von **59** gut reproduzieren (Fig. 26). Somit weist das HOMO von **59** beträchtliche Antibindung zwischen den Zentren mit Abstand d_1 auf. Wird ein Elektron durch Lichtanregung aus diesem Niveau entfernt, so ist die Möglichkeit zur Bindungsbildung entlang d_1 gegeben. Tatsächlich wird bei der Photolyse **61** gebildet^[129]. Die lichtinduzierten Prozesse in Olefinen wie **51**, Arenen wie **59** und Azoverbindungen mit

Isodrinstruktur^[159] folgen demnach weitgehend einem von der Orbitalsequenz diktieren Schema.

4.3.4. 1,6-Aren,Aren-Wechselwirkungen

[2.2]Metacyclophane^[130] sind aufgrund ihrer Molekülgeometrie und Reaktivität ebenso faszinierend wie die Para-Isomere. In **62** bilden die beiden Molekühlhälfte ein stufenartig abgesetztes System, in dem die Benzolringe nicht planar, sondern wattenförmig deformiert sind (Fig. 27). Der transanulare Abstand der gegenüberliegenden

was aber bei der energetischen Nähe dieser Ionisierungsenergien verständlich ist^[131]. $\pi(a_u)$ wird dominierend durch 1,4-„through bond“-Wechselwirkung destabilisiert, während in $\pi(b_u)$ die 1,6-Homokonjugation überwiegt. Entfernung eines Elektrons aus $\pi(b_u)$ wird die 8,16-Antibindung schwächen und den transanularen Ringschluß begünstigen. Die Reaktivität nach Lichtanregung oder bei Einwirkung eines Elektrophils lässt sich auf diese Weise deuten. Die im vertikalen Radikalzustand 62^\pm gemessene 8,16-Überlappung wird natürlich auch im Molekülgrundzustand auftreten und diesen – mit den beobachteten Konse-

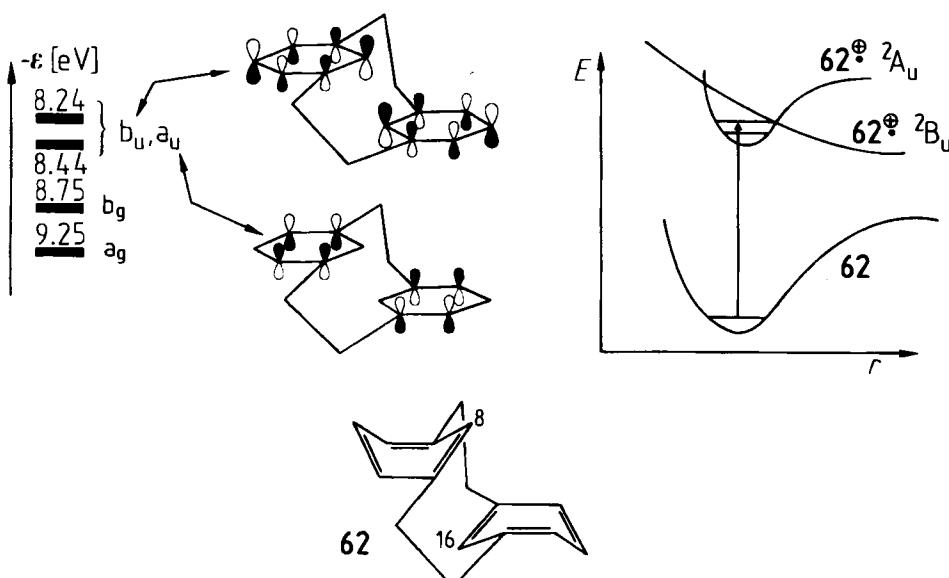
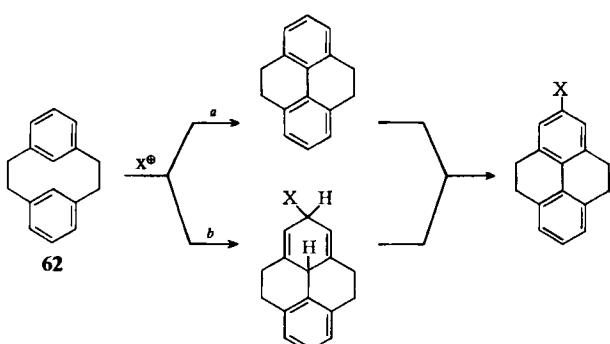


Fig. 27. PE-Spektrum und Wechselwirkung in **62** [131]. $\pi(b_u)$ wird dominierend durch 1,6-Homokonjugation, $\pi(a_u)$ durch 1,4-„through bond“-Wechselwirkung destabilisiert. Im Energiediagramm wird das Kreuzen der Zustände 2A_u und 2B_u erkennbar, die dadurch beide erreichbar werden [131b].

Atome C-8 und C-16 beträgt 268 pm. Die Reaktivität von **62** wird von dieser transanularen Wechselwirkung beherrscht. Für die elektrophile Substitution wurden zwei prinzipielle Wege (*a* und *b*) diskutiert.



Auf jeden Fall kann das Elektrophil (und andere Reagentien) den transanularen Ringschluß induzieren. Da das $\pi(\text{HOMO})$ von **62** wichtig für diese Substitution sein wird, kann man aus seiner Lage und Elektronendichte auf die Reaktivität schließen. Das PE-Spektrum von **62** weist vier Arenbanden auf, von denen die ersten beiden sehr nahe beieinanderliegen (Fig. 27). Die Sequenz von $IE_{1,v}$ und $IE_{2,v}$ ist nicht ganz übereinstimmend interpretiert worden,

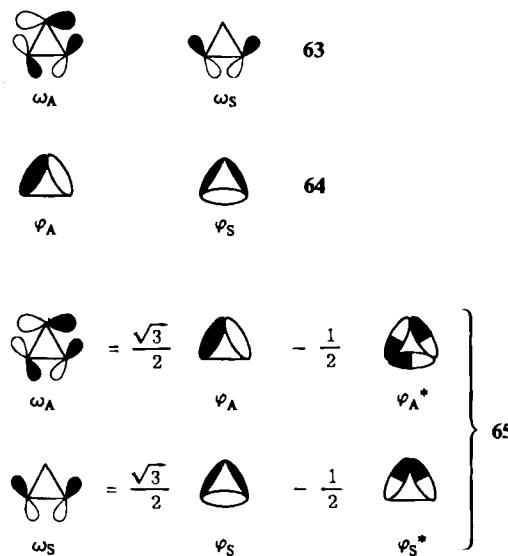
quenzen für Molekülgeometrie und Bildungswärme – destabilisieren. Selbst wenn $\pi(b_u)$ nicht $IE_{1,v}$, sondern $IE_{2,v}$ entspricht, bleibt die entscheidende Funktion von $\pi(b_u)$ aufrechterhalten, da sich aufgrund der energetischen Ähnlichkeit von $\pi(b_u)$ und $\pi(a_u)$ die entsprechenden Potentialkurven der Radikalzustände kreuzen (Fig. 27).

4.4. σ,σ -Wechselwirkungen

An der Energie und der Symmetrie der Valenz-MOs linearer und verzweigter Kohlenwasserstoffe besteht seit langem erhebliches Interesse; außerdem sind σ -Bindungen für die organische Reaktivität von fundamentaler Bedeutung. Die aus PE-Spektren erhältliche Information darüber ist jedoch vergleichsweise gering, weil große konformativale Flexibilität und mangelnde Schwingungsfeinstruktur oft zu breiten, überlappenden PE-Banden führen, die nur schwierig zu analysieren sind („ σ -Gebirge“). Es ist deshalb verständlich, daß starre Moleküle mit möglichst hoher Symmetrie und energiereichen σ -Orbitalen bevorzugt untersucht wurden^[136], z. B. Neopentan^[76], Adamantan^[76], Cyclopropan^[65, 66], Cyclobutan^[79, 132], Quadricyclan^[133] und Cuban^[134]. Für die Interpretation von σ -Effekten bieten sich neben ab-initio- und semiempirischen SCF-Methoden auch vorteilhaft lokalisierte CC- und CH-Orbitale an^[76, 79, 117b-d, 134, 135].

4.4.1. 1,3- σ , σ -Wechselwirkungen

Die höchsten besetzten MOs von Cyclopropan **15** sind entartet und ionisieren bei $IE_{v,v} = 10.60$ eV und $IE_{2,v} = 11.30$ eV (Jahn-Teller-Aufspaltung)^[65,66]. Diese Orbitale sind für die Wechselwirkung mit anderen Gruppen oder Chromophoren am wichtigsten. Sie lassen sich entweder im Walsh- oder Förster-Coulson-Moffit-Modell darstellen (**63** bzw. **64**)^[79,136].



Es muß darauf hingewiesen werden, daß die Äquivalenz zwischen beiden Modellen erst durch Einschluß antibindender Orbitale erreicht wird^[79,136]. Dies geht anschaulich aus der dazu notwendigen Transformation (**65**) hervor und ist bei der Diskussion von PE-Spektren zu beachten. Ein interessantes Beispiel einer 1,3- σ , σ -Wechselwirkung bietet Dispiro[2.1.2.1]octan **66**^[137]. In diesem Beitrag sollen nur folgende Basisorbitale zur Deutung des PE-Spektrums und der Wechselwirkungen in **66** verwendet werden: ω_A , ω_S und π_{CH_2} . Mit den in Figur 28 angegebenen Basisenergien

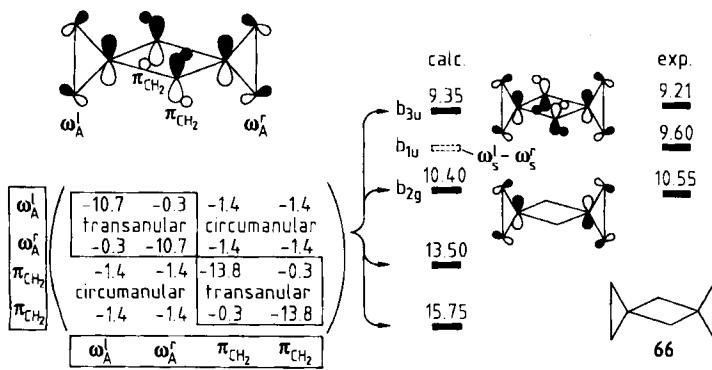


Fig. 28. 1,3- σ , σ -Homokonjugation (transanular) und 1,3-„through bond“-Wechselwirkung (circumanular) in **66** [137]. Basisorbitale: ω_A und π_{CH_2} . Man beachte, daß ω_S aus Symmetriegründen nicht mit ω_A und π_{CH_2} wechselwirkt. Diagonalisierung der Matrix ergibt die Spalte „calc.“. Experimentelle und berechnete Werte in eV.

und Wechselwirkungsparametern ergibt sich nicht nur eine befriedigende Übereinstimmung mit dem beobachteten Spektrum, vielmehr wird auch der Mechanismus der σ , σ -Wechselwirkung erkennbar: Dominierende circummanulare

1,3-„through bond“-Kopplung via Hyperkonjugation von ω_A mit π_{CH_2} und direkte transanulare 1,3-Homokonjugation.

4.4.2. 1,4- σ , σ - und 1,5- σ , σ -Wechselwirkungen

syn-Tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octan **67** hat eine um 5.8 kcal/mol positivere Bildungswärme als das *anti*-Isomer **68**^[138]. Ein Teil dieser Spannungsenergie spiegelt sich in den Strukturdaten wider^[139] und ist auf transanulare H,H-Repulsion zurückzuführen. Aus ab-initio-Rechnungen^[114b] folgt, daß die MOs mit hohen Anteilen an CH-Bindungen für **67** und **68** unterschiedliche Energien haben: In **67** bewirkt die transanulare Repulsion eine Destabilisierung um etwa 1 eV (Fig. 29). Bemerkenswert ist, daß dieser Unterschied

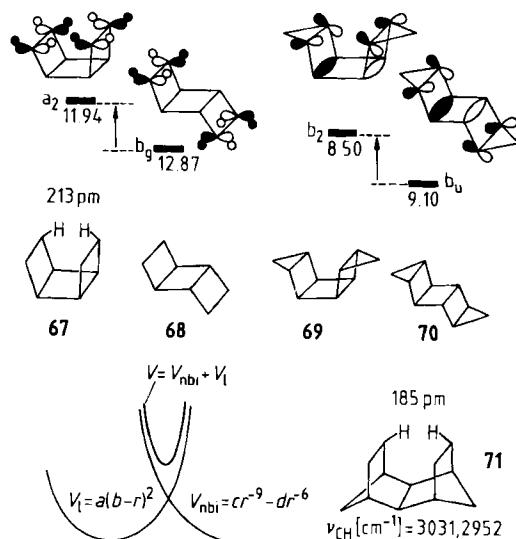


Fig. 29. Transanulare, nichtbindende 1,4- und 1,5- $\sigma(CH),\sigma(CH)$ -Wechselwirkungen. Orbitalenergien [eV] von **67** und **68** nach ab-initio-Rechnungen [114b], Orbitalenergien [eV] von **69** und **70** aus dem PE-Spektrum [114c]. Einfluß der Transanulärspannung auf die CH-Schwingungsfrequenzen in **71** und Deutung des frequenzsteigernden Effektes durch Überlagerung der Kurven V_{nbi} (nichtbindende Wechselwirkung) und V_l (Längenspannung) mit Krümmungszunahme [47].

sich auch aus HAM/3-Rechnungen ergibt ($IE_{8,v}(68)^{HAM} = 12.48$ eV, $IE_{7,v}(67)^{HAM} = 12.01$ eV), und daß im PE-Spektrum von **68** das vermutlich bei 12.5 eV ionisierende b_g (CH)-Orbital in **67** auf etwa 11.9 eV destabilisiert wird^[140].

Cyclopropaniert man die äußeren CC-Bindungen von **67** und **68** zu **69** bzw. **70**, so werden sich die p-reichen σ -Bindungen in einen für die PE-Analyse günstigeren Bereich verschieben. In der Tat ist das durch direkte, transanulare Homokonjugation zusätzlich destabilisierte $\sigma(b_2)$ -Orbital von **69** um 0.6 eV leichter zu ionisieren als das entsprechende $\sigma(b_u)$ -Niveau von **70**^[114c] (Fig. 29). Im *endo,endo*-Tetracyclododecan **71** gibt es starke nichtbindende Wechselwirkungen zwischen gegenüberliegenden CH-Bindungen^[47]. Das PE-Spektrum weist Ionisierungsenergien bei 9.50, 9.90, 10.20 und 11.10 eV auf, die auf ähnliche destabilisierende Effekte wie in **67** zurückzuführen sind^[117a, 140]. In der Bildungswärme wird die höhere Spannungsenergie im Vergleich zu den *exo,exo*- und *exo,endo*-Isomeren erkennbar^[141] (vgl. die Diene **50** bzw. **52**). Die Schwingungsfrequenzen, ein wichtiges Indiz zum

Erkennen nichtbindender Abstössungen, sind bei 71 genau geprüft worden^[47, 142]. Durch Überlagerung von Längenspannung und nichtbindender H,H-Wechselwirkung, $V = V_{\text{nn}} + V_1$, resultiert mit zunehmender Krümmung der Potentialkurve eine Frequenzsteigerung (Fig. 29).

5. Wechselwirkungen vom X,Y-Typ

Bei den Wechselwirkungen zwischen ungleichen Gruppen oder Chromophoren gestaltet sich die Analyse in der Regel problematischer als beim Vorliegen symmetriäquivalenter Einheiten. Der Grund dafür ist einleuchtend: Die Wechselwirkung wird Anlaß geben zu Verschiebungen 2. Ordnung, $\delta\varepsilon$, die oftmals trotz beträchtlicher Resonanzintegrale zu klein ausfallen, weil die Basisenergiedifferenz zu groß ist. Ein Beispiel zeigt dies eindrucksvoll^[113a]: Mit einem typischen Wechselwirkungsparameter $\langle\phi_1|H|\phi_2\rangle = -0.33 \text{ eV}$ und einer Energiedifferenz $\Delta E = 1.6 \text{ eV}$ wird $\delta\varepsilon = 0.33^2/1.6 = 0.07 \text{ eV}$!

5.1. n,π-Wechselwirkungen

5.1.1. 1,3-n,π-Wechselwirkungen

Homoallyl- und Bishomoallyl-Konjugation zwischen n(N) und π(CC) wie in 72 bzw. 73 sind eingehend untersucht worden^[28, 143]. Der Unterschied zwischen beiden Kopplungen beruht auf der geringeren Symmetrie von 72, n(N) mischt sowohl mit π(CC) als auch mit π*(CC). Hingegen ist im C_S-symmetrischen 73 die Wechselwirkung n(N) mit π*(CC) symmetrieverboten (Fig. 30).

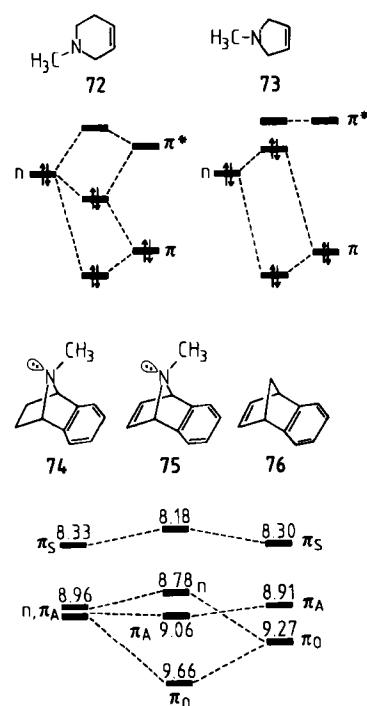
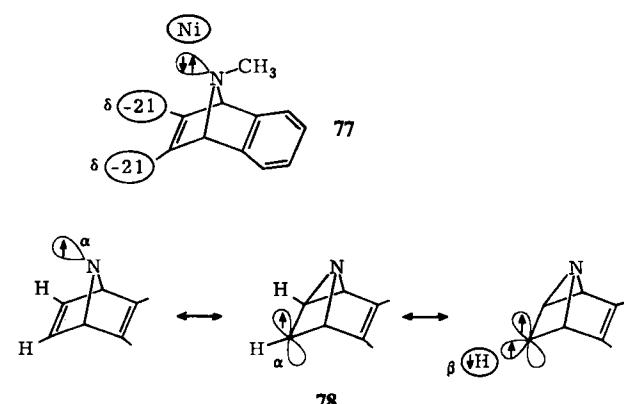


Fig. 30. Unterschied zwischen Homoallyl- und Bishomoallylwechselwirkung in 72 bzw. 73. 1,3-n,π-Wechselwirkung in 75: π_S , π_A bedeuten die beiden Benzolorbitale, π_0 das Norbornen- π -Orbital und n das N-Elektronenpaar, das in 75 *syn* zur isolierten Doppelbindung angeordnet ist. Diese Bezeichnungen sind Abkürzungen; präziser müßte es für das 9.66 eV-Orbital von 75 heißen: $\pi_0 + \lambda\pi_A + \mu \cdot n$ [143b, f].

Homoallylsysteme wie 72 werden nicht nur durch repulsive n,π-4e-Wechselwirkungen destabilisiert, sondern auch durch attraktive n,π*-2e-Mischung stabilisiert. In Bishomoallylsystemen wie 73 fehlt die letztere, und die PE-Analyse sollte sich einfacher gestalten. Das Azabenzonorbornadien 75 ist ein gutes Beispiel^[143b, f]. Ordnet man dem HOMO nicht n(N), sondern $\pi_S(\text{Aren})$ zu^[143f], dann tritt bei der Korrelation zwischen 74, 75 und 76 die destabilisierende Wirkung von $\pi_0 + \lambda\pi_S$ auf n(N) deutlich hervor (Fig. 30).

Ergänzend zu diesen PE-Untersuchungen sind an 74 und 75 Spindelokalisationsstudien durchgeführt worden^[28, 147]. Dazu werden die paramagnetischen Kontaktverschiebungen gemessen, die Bis(pentandionato)nickel in diesen Aminen induziert. Die Kontaktverschiebung δ (positiv oder negativ) ist der Hyperfeinkopplungskonstante α und damit der Spindichte des ungepaarten Elektrons am Protonenort proportional. Auf diese Weise lassen sich Transmissionen des Elektronenspins und die zugrundeliegenden Mechanismen feststellen. In 75 ergeben sich beträchtliche minus-Verschiebungen ($\delta = -21$) und damit Spindichten an den vinyllischen Protonen (siehe 77)^[28a]. Unter den möglichen Mechanismen für die Spintransmission (Spinpolarisation, Homokonjugation, Homohyperkonjugation) scheint nur die direkte Delokalisation in das π-System, die mit den Symmetrien der beteiligten n- und π_0 -Orbitale vereinbar ist, den Transfer von β-Spin auf die Protonen erklären zu können (siehe 78)^[28a]. Es ist interessant, daß diese Überlappung auch im PE-Spektrum zu erkennen ist (Fig. 30).



5.1.2. 1,4-n,π-Wechselwirkungen

Die relativen Basizitäten der Azaadamantane 16, 79 und 80 weisen auf einen deutlichen Einfluß der Methylen- und der Carbonylgruppe hin^[144a]. Da sich Lösungs- und Gasphasenwerte gleichsinnig verhalten (H_2O : $pK_b(16)$ 2.96, $pK_b(79)$ 4.16, $pK_b(80)$ 5.43), ist es verlockend, eine Korrelation mit den Ionisierungsenergien zu versuchen. Überraschenderweise hat jedoch nicht 16, sondern 79 die kleinste $IE_{1,v}$ in dieser Reihe:

$IE_{1,v}(79) < IE_{1,v}(16) < IE_{1,v}(80)$. Ursache dafür sind sowohl „through bond“-Kopplungen als auch induktive Effekte. Vergleicht man die Orbitalenergien von 16, 79 und 81, so fällt die gegenüber $IE_1(81) - IE_1(16)$ vergrößerte Differenz $IE_2(79) - IE_1(79)$ auf. Zu dieser Aufspaltung mögen neben σ-Kopplungen auch induktive Effekte in geringem Ausmaß beitragen. Die Stabilisierung des π-Orbi-

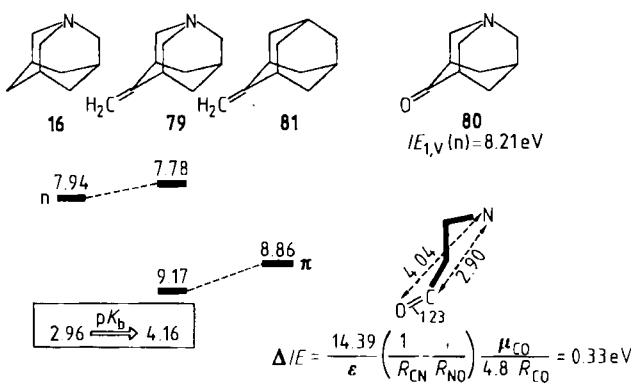
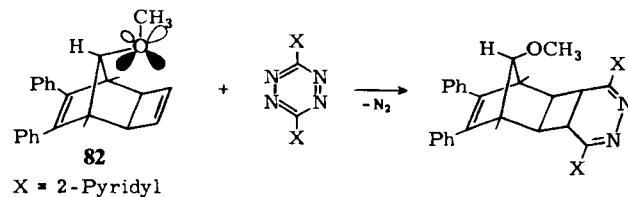


Fig. 31. 1,4-n,π-„through bond“-Wechselwirkung in **79** und Zusammenhang mit der Basizität. Induktiver 1,4-Feldeffekt als Ursache der Stabilisierung des n-Elektronenpaars von 7.94 auf 8.21 eV. Energien in eV, Abstände in Å. $\mu_{CO} = 2.8 \text{ D}$, $\epsilon = 2$ [144a]. R = Distanz.

tals in **79** erinnert an den „Depressionseffekt“ in **50** (Fig. 22), der besagt, daß die stabile $\pi + \pi$ -Kombination tiefer zu liegen kommt als das π -Orbital im Monoen^[117d,e]. Die σ -Delokalisation des N-Elektronenpaars in **79** zeigt sich nicht nur durch den Verlust von Schwingungsfeinstruktur der entsprechenden PE-Bande, sondern eben auch durch die verringerte Basizität von **79** (trotz kleinerem $IE_{1,v}$!). In **80** jedoch wird das n(N)-Orbital um 0.27 eV abgesenkt ($IE_{1,v}(80) = 8.21 \text{ eV}$). Zweifellos ist die Ursache im induktiven Effekt der Carbonylgruppe zu suchen. In der Regel wird bei der induktiven Stabilisierung von Ionenzuständen in der PE-Spektroskopie nicht zwischen σ -induktivem Effekt und Feldeffekt unterschieden^[2]. Der Feldeffekt scheint jedoch in vielen Fällen zu dominieren oder wenig-

5.1.3. 1,5-n,π-Wechselwirkungen

Die inverse Diels-Alder-Reaktion zwischen dem Cyclobuten-anellierten Norbornen **82** und Tetrazinen wird durch Substituenten an der Brücke des Norbornenteils beeinflußt^[146]. Donoren wie OCH₃, erhöhen, Aczeptoren wie COR erniedrigen die Reaktionsgeschwindigkeit. Die direkte 1,5-n,π-Homokonjugation wird das Cyclobuten- π -Orbital destabilisieren und somit die Grenzorbital-Wechselwirkung mit dem Tetrazin vergrößern.



Derartige 1,5-Homokonjugationen sind PE-spektroskopisch nachweisbar. Im Brückenkopfamin **83**, dessen N-Atom nach innen pyramidalisiert und sehr wenig basisch ist, ionisiert das N-Elektronenpaar bei $IE_{1,v} = 7.85 \text{ eV}$ ^[147]. Einführung einer Brückenkopfdoppelbindung zu **84** (Basis- π -Energie in **85** = -8.1 eV) hat eine drastische Aufspaltung der Orbitalenergien durch 1,5-„through space“-Konjugation zur Folge. Der gemessene Wechselwirkungsparameter $H_{nn} = \langle n | H | \pi \rangle = -0.64 \text{ eV}$ entspricht größtenteils den Werten in Phanen (Abschnitt 4.3.2) und Isodrinens (Abschnitt 4.2.3). Die chemischen Eigenschaften von **84** ergeben sich als direkte Konsequenz dieser Homokonjugation. **84** wird außerordentlich leicht oxidiert und

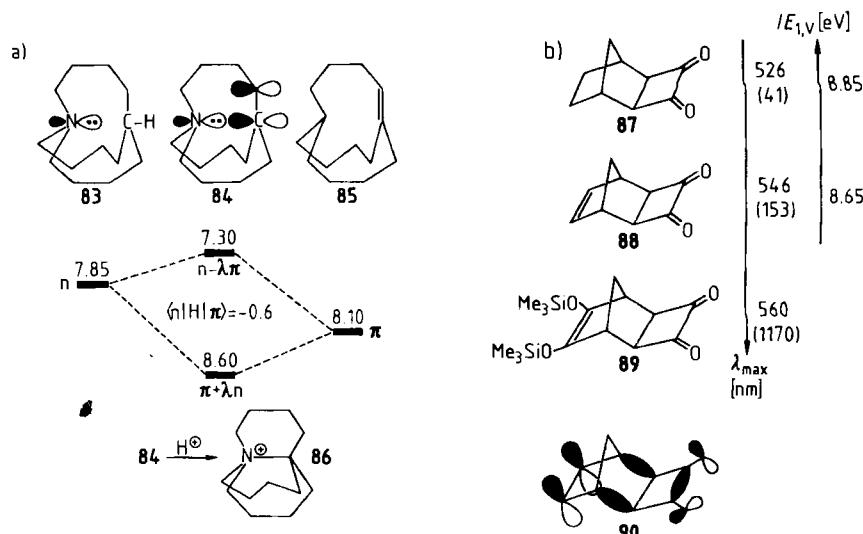


Fig. 32. a) 1,5-n,π-Homokonjugation in **84** [147]. Energien in eV. b) 1,5-n,π-„through bond“-Wechselwirkung (**90**) in den Diketonen **88** und **89**. UV(Cyclohexan): λ_{max} [nm] (ϵ). **87** ist orange, **88** rot und **89** violett [88, 89].

stens beteiligt zu sein^[78, 145]. Auch in **80** läßt sich die Stabilisierung von n(N) durch CO auf diese Weise verstehen^[144]. Die elektrostatische Stabilisierung von $IE(n)$ durch den Dipol der Carbonylgruppe ergibt einen Wert von 0.33 eV, der gut mit dem beobachteten $\Delta IE = 0.27 \text{ eV}$ übereinstimmt (Fig. 31). Dies ist auch der Grund für die gegenüber **79** noch weiter reduzierte Basizität.

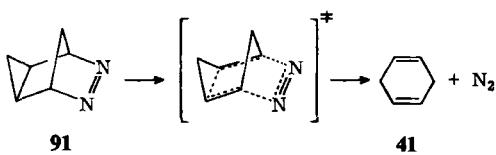
zu **86** C-protoniert; es verhält sich als homokonjugiertes Enamin (Fig. 32a).

Eine σ -gekoppelte 1,5-n,π-Wechselwirkung wird in den Diketonen **88** und **89** beobachtet. Im Vergleich zu **87** absorbieren sie beträchtlich langwelliger; **89** ist violett^[88, 89]! Daß diese Farbvertiefung auf eine Anhebung des n₊-HO-MOs zurückzuführen ist, zeigen die Ionisierungsenergien

von **87** und **88**: Die Doppelbindung erniedrigt I_E , um 0.20 eV, ein noch größerer Effekt ist für **89** zu erwarten. Der Kopplungsmechanismus ist in **90** wiedergegeben (Fig. 32b). Neben der bathochromen Verschiebung ist auch ein hyperchromer Einfluß zu beobachten.

5.2. 1,3-n, σ -Wechselwirkungen

Der thermisch oder photochemisch induzierte Zerfall von Azoverbindungen ist für die Erzeugung und Untersuchung von Radikalen von erheblichem Interesse und deshalb auch intensiv untersucht worden^[148]. Die Instabilität der Azoverbindung **91** beruht auf dem *exo*-ständigen Dreiring, der im Übergangszustand der symmetrieerlaubten, pericyclischen Fragmentierung partizipiert.



Die thermische Labilität derartiger cyclopropanierter Azoverbindungen hängt bemerkenswerterweise vom Diederwinkel zwischen Dreiring und Diazanorbornengerüst ab^[148, 149]. So nimmt die kinetische Stabilität von **91** nach **93** hin zu^[149]; das Prisman-Derivat **93** ist auffallend beständig (Fig. 33). Die deutlichste Strukturveränderung in

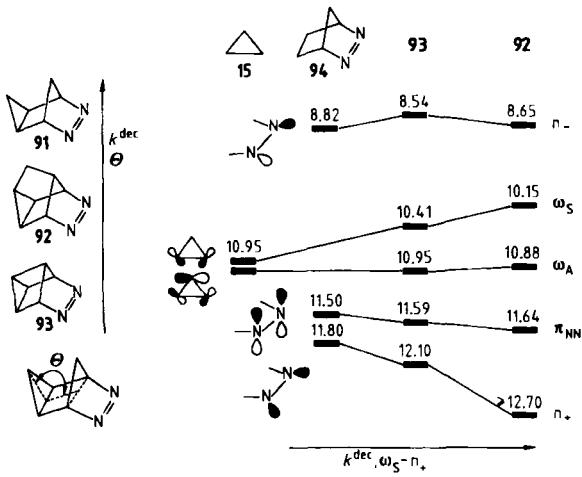


Fig. 33. Relative kinetische (thermische) Stabilität der Azoverbindungen **91–93**. k^{dec} : relative Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung für die N_2 -Eliminierung. Korrelation der Ionisierungsenergien von **15**, **92**, **93**, **94**; Energien in eV. In der Reihenfolge **93 < 92 < 91** nehmen k^{dec} und Θ zu, und für die Differenz ($\omega_s - n_-$) gilt **93 < 92** [149].

der Reihe **91–93** betrifft den Winkel Θ ; offensichtlich bewirkt eine Verkleinerung von Θ eine Stabilitätszunahme. Dies ist verständlich, wenn man bedenkt, daß im Übergangszustand des Zerfalls von **91** eine Dreiringbindung teilweise gebrochen werden muß und mit den ebenfalls zu brechenden CN-Bindungen effizient überlappen soll. Diese Überlappung im Übergangszustand wird aber durch jene Orbitalwechselwirkung gut beschrieben werden können, die im Grundzustandsmolekül bzw. seinem vertikalen Radikalkation zwischen Dreiringfragment einerseits und C=N=N–C-Gruppe andererseits auftritt. Die C_s -Symmetrie der Moleküle und eine effektive Überlappung verlan-

gen, daß es sich hierbei nur um das symmetrische Orbital ω_s **63** oder φ_s **64** sowie um die n_- - und $\pi(\text{NN})$ -Niveaus handeln kann. Die Instabilitäten und die Differenzen $\omega_s - n_-$ verlaufen gleichsinnig, d. h. je besser der Dreiring mit dem C=N=N–C-Fragment überlappt, um so geringer ist die Aktivierungsenergie für den thermischen Zerfall. Selbst bei der photochemischen Reaktivität von **93** macht sich diese thermische Stabilität noch bemerkbar^[102a]: Im S_1 -Zustand werden für die N_2 -Extrusion noch etwa 6 kcal/mol Aktivierung benötigt; stehen diese bei tieferen Temperaturen nicht zur Verfügung, isomerisiert **93** zu Diazacyclooctatetraen.

5.3. π, σ -Wechselwirkungen

5.3.1. 1,3- π, σ_{CC} -Wechselwirkungen

Solvolysebeschleunigungen durch sterisch günstige Cyclopropanringe gehören zu den bemerkenswertesten Nachbargruppeneffekten^[16–19]. Die Solvolysegeschwindigkeiten der Verbindungen **3a**, **3b** und **3c** verhalten sich etwa wie $10^{14} : 10^{12} : 1$. Insbesondere die degenerierte Umlagerung von **3b** und der Vergleich der ρ^+ -Werte („tool of increasing electron demand“, Fig. 3d) weisen auf die außerordentliche $\pi\sigma$ -Partizipation hin^[17, 18, 150]. Das in superacider Lösung existierende Ion **95** hat C_{3v} -Symmetrie^[151]. Da die vertikalen Ionisierungsenergien (Abschnitt 3.1) mögliche Stabilisierungen in Ionen mit unveränderter Grundzustandsgeometrie anzeigen, wird die PE-Spektroskopie Information über das C_{2v} -Radikalkation **96** geben können.

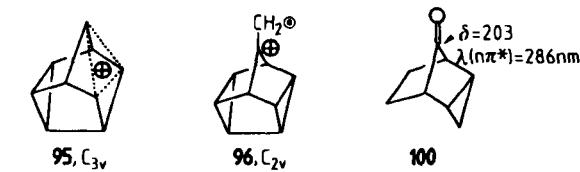
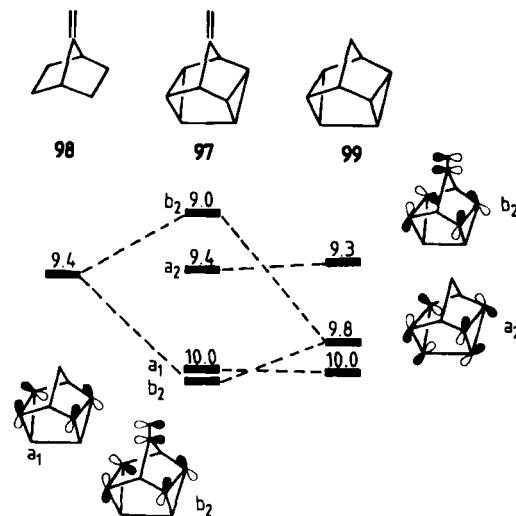


Fig. 34. Das in Lösung beobachtete C_{3v} -Kation **95** [151] und das durch Photoionisation aus **97** erzeugte vertikale C_{2v} -Radikalkation **96** [152]; 1,3- π, σ -Homokonjugation in **97**. Energien in eV. Die Basisenergien von **99** sind durch den induktiven Effekt der Doppelbindung um 0.15 eV niedriger als die beobachteten Ionisierungsenergien. Im Keton **100** läßt sich die Homokonjugation anhand der ^{13}C -NMR-Verschiebungen und der $n\pi^*$ -Anregungsenergien feststellen [155].

Im PE-Spektrum von 97 sind die von den Cyclopropanringen und der Doppelbindung herrührenden intramolekularen Wechselwirkungen zu erkennen (Fig. 34)^[152]. Die dominierende 1,3- π , σ -Homokonjugation wird deutlich. Bei der Korrelation der Orbitalenergien von 97, 98 und 99 muß noch berücksichtigt werden, daß die Einführung einer *exo*-Methylengruppe eine geringfügige induktive Stabilisierung von σ - oder π -Orbitalen zur Folge hat (vgl. Abschnitt 4.1.1). Aus dem PE-Spektrum des 5-Methylen-2-norbornens läßt sich dieser induktive Effekt zu -0.15 eV ermitteln^[153]. Die 1,3- π , σ -Homokonjugation mit einem Resonanzintegral $\beta = -0.33$ eV gibt somit nicht nur Auskunft über das Ausmaß der Wechselwirkung in 97, sondern auch über die Orbitalsequenz in 99. Eine Aussage über den Einfluß auf die Solvolysegeschwindigkeit ist möglich: Wäre die vertikale Stabilisierung des Radikalions 96 allein wirksam, würde mit einer Solvolysebeschleunigung durch die Dreiringe von vielleicht 10^4 zu rechnen sein^[154]. Der beobachtete Wert von 10^{12} legt eindringlich die nicht-vertikale π , σ -Partizipation mit homoaromatischer Stabilisierung in 95 nahe^[152a]. Weitere Informationen über die Homokonjugation mit *endo*-Dreiringen werden aus den ^{13}C -NMR-Verschiebungen und $\pi\pi^*$ -Anregungsenergien der Ketone 100 gewonnen^[155].

5.3.2. 1,3- und 1,4- π , σ_{CH} -Wechselwirkungen

Augenfällige Wechselwirkungen zwischen π -Orbitalen und CH-Bindungen betreffen die Abschirmungseffekte in der ^1H -NMR-Spektroskopie durch die magnetische Anisotropie^[156]. Beispielsweise erscheinen die der π -Bindung zugewandten β -CH₃-Protonen im α -Pinen bei $\delta = 0.85$, die α -CH₃-Protonen bei $\delta = 1.27$ (Fig. 35a). Grundsätzlich ande-

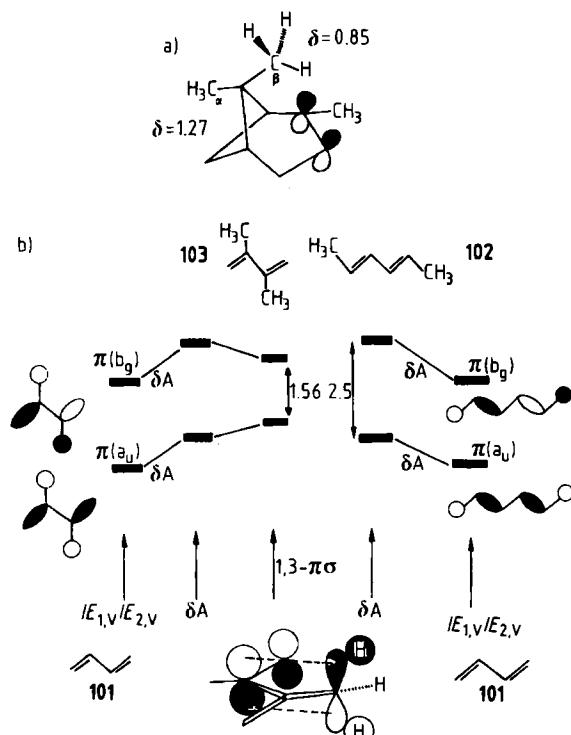


Fig. 35. π , σ -Effekte. a) Abschirmung durch magnetische Anisotropie der Doppelbindung in α -Pinen [156]. b) 1,3- π , σ -Orbitalwechselwirkung in 103. Ausgangspunkt sind die Ionisierungsenergien von 101. δA ist der induktive Effekt der Methylgruppen. In 103, nicht aber in 102, führen die CH₃- π -Überlappungen zu einer kleineren Aufspaltung $\pi(b_g) - \pi(a_u)$ [37a].

rer Art sind die π , σ_{CH} -Wechselwirkungen, die sich mit der PE- oder Elektronentransmissionsspektroskopie beobachten lassen. In einem einfachen LCBO-Modell kann das PE-Spektrum von Butadien 101 mit direkter Wechselwirkung der beiden besetzten π -Orbitale beschrieben werden, wobei das Resonanzintegral $B_{ab} = \langle \pi_a | H | \pi_b \rangle = -1.21$ eV einer starken Konjugation entspricht^[37a]. Substitution durch Methylgruppen an den Positionen 1 und 4 hat keinen Einfluß auf die Größe von B_{ab} ($B_{ab}(102) = -1.25$ eV). Methylgruppen in 2,3-Stellung erniedrigen jedoch die Aufspaltung deutlich: $B_{ab}(103) = -0.78$ eV (Fig. 35b). Dieser überraschende Befund kann mit den Pseudo- π -Orbitalen der Methylgruppen erklärt werden. Durch die Methylgruppen werden π -Niveaus von 101 induktiv um einen Betrag δA destabilisiert. In 103 kommt die „through space“-Konjugation zwischen Pseudo- π -CH₂ und π_a und π_b hinzu. Im oberen Orbital ist diese Homokonjugation stabilisierend, im unteren destabilisierend, und es resultiert eine kleinere Gesamtaufspaltung^[37a].

Ein derartiger „through space“-Effekt wird auch durch Messung der Elektronenaffinitäten (d. h. der π^* -Orbitalenergien) nachgewiesen^[38]. Die Transmissionsspektren (Fig. 36) zeigen für 104 einen signifikant größeren Abstand

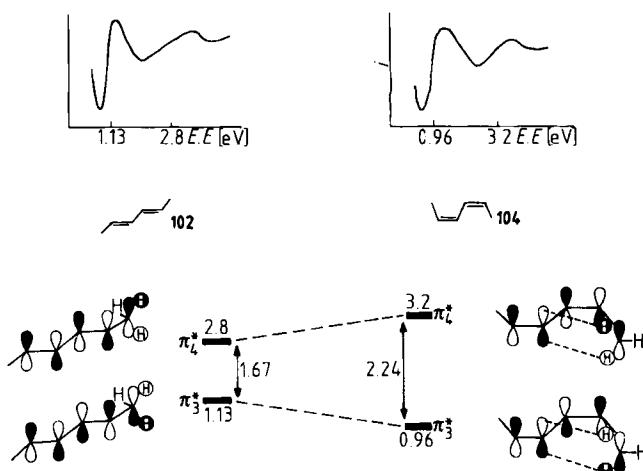
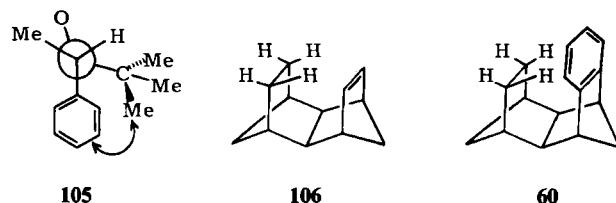


Fig. 36. Elektronentransmissionsspektren von 102 und 104 [38]. Nur eine der CH₃-Gruppen ist mit ihren Pseudo- π -Orbitalen dargestellt. 1,4- π , σ -Homokonjugation destabilisiert π_4^* und stabilisiert π_3^* in 104. (E.E. = Elektronenenergie, i = transmittierter Strom).

zwischen π_3^* und π_4^* als für 102. Da sich die π -Orbitale der methylsubstituierten Diene im einfachsten Fall durch die Linearkombination $\pi^* - \pi(\text{CH}_3)$ beschreiben lassen, wird $\pi_3^*(104)$ durch 1,4- π , σ -Homokonjugation stabilisiert und $\pi_4^*(104)$ destabilisiert werden; Bezugspunkte sind die Orbitalenergien $\pi_3^*(102)$ und $\pi_4^*(102)$. Auch für 104 gilt das bereits bei 46 beobachtete Phänomen (Fig. 21), daß sich der diffuse Charakter von Anionenzuständen eher in weitreichenden „through space“-Effekten manifestiert, als es bei neutralen Molekülen oder Kationen der Fall ist.

5.3.3. 1,5- π , σ - und 1,5-Aren, σ -Wechselwirkungen

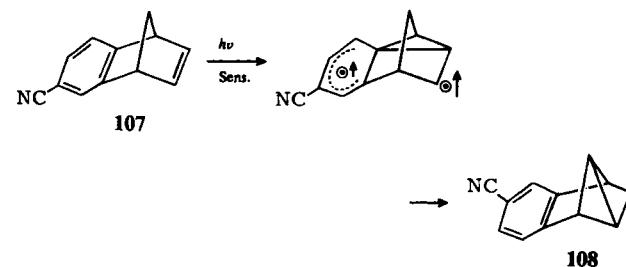
Aus NMR-Daten und Röntgen-Strukturanalysen von Benzyl(*tert*-butyl)sulfoxiden wurde eine attraktive Methyl-Aren-Wechselwirkung abgeleitet, die z. B. beim α -Methyl-derivat wesentlich zur Stabilisierung der Konformation 105 beiträgt^[157].



Bisher gibt es nur wenige PE-spektroskopische Untersuchungen über Aren- σ -Wechselwirkungen. Die auffallende Erniedrigung von $IE_{1,v}$ in **106**^[158] von 8.97 eV ($IE_{1,v}$ von Norbornen **8**) auf 8.60 eV kann mit der Transanularspannung zwischen Ethanobrücke und π -Bindung erklärt werden. Der berechnete Abstand H(CH₂)-H(C=C) beträgt 229 pm^[47]. In **60** kann auf eine analoge Situation zwischen CH₂ und Aren geschlossen werden. Die ersten beiden Ionisierungsenergien von **60** ($IE_{1,v} = 8.30$ eV, $IE_{2,v} = 8.70$ eV^[129]) sind tatsächlich kleiner als diejenigen von Benzonorbornen ($IE_{1,v} = 8.45$ eV, $IE_{2,v} = 8.95$ eV^[125b]). Semiempirische Rechnungen (CNDO/2, INDO, MNDO) reproduzieren diesen Transanulareinfluß auf π -Orbitale zufriedenstellend^[159].

5.4. 1,3-Aren, π -Wechselwirkungen

Die photochemische, tripletsensibilisierte Di- π -methanumlagerung von Benzonorbornadienen verläuft bemerkenswert regioselektiv^[160]. Donoren und Aczeptoren in *o*-Stellung des Benzolrings lenken zum *o*-Ringschluß, Aczeptoren in *m*-Stellung erzwingen die *p*-Verbrückung (**107** → **108**).



Den Schlüssel zum Verständnis liefert die PE-spektroskopisch und durch STO-3G-Rechnungen ermittelte Orbitalsequenz von **107** und der Stammverbindung **76**^[160, 161, 358, 373].

In **76** wird das symmetrische Benzol- π -Orbital π_s nicht nur durch die Alkylsubstitution, sondern auch durch die 1,3-Homokonjugation mit dem symmetrischen π -Orbital der Doppelbindung π_0 destabilisiert: $\pi_s - \lambda\pi_0$ wird zum HOMO, $\pi_0 + \lambda\pi_s$ erscheint bei $IE_{3,v}$, während π_A zur Transanularüberlappung aus Symmetriegründen nicht imstande und $IE_{2,v}$ zuzuordnen ist (Fig. 37). Einführung einer *m*-Nitrilfunktion in **76** zu **107** senkt die Orbitalenergien durch den –I- und –M-Effekt. Zusätzlich polarisiert der CN-Substituent die Benzolorbitale. Das LUMO π_4 ermöglicht die Bildung der energieärmsten Triplettkonfiguration $\pi_3\pi_4$. Aus der Größe der Koeffizienten läßt sich der bevorzugte transanulare Ringschluß ermitteln: In *p*-Stellung zur

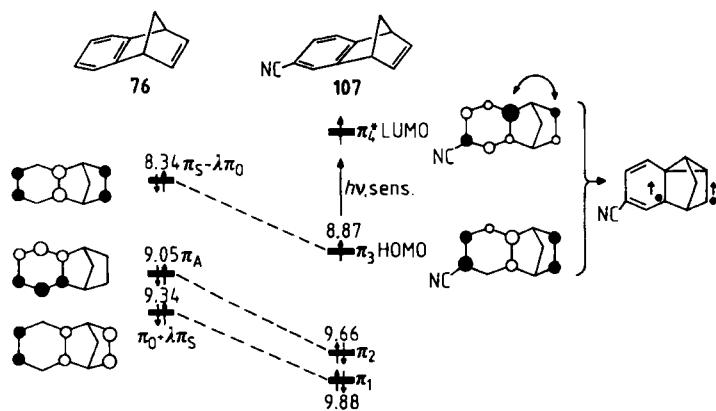
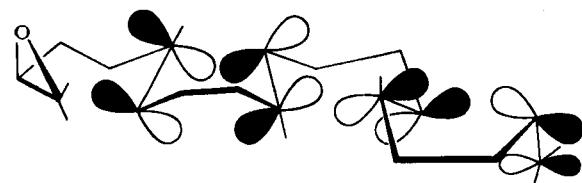


Fig. 37. 1,3-Homokonjugation in **107** und **76**. Die sensibilisierte Triplettanregung $\pi_3^{\dagger}\pi_4^{\dagger}$ in **107** regt ein Elektron aus π_3 mit transanularer Antibindung in ein transanular bindendes Orbital π_4 an. Die beste Überlappung ergibt sich in *p*-Stellung zur Nitrilgruppe [160, 161].

Nitrilgruppe. Analog kann die Photoreaktivität der donor-substituierten Benzonorbornadiene gedeutet werden.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Im vorliegenden Beitrag wurde an einigen Beispielen gezeigt, daß sich nichtbindende Orbitalwechselwirkungen oder elektrostatische Wechselwirkungen zwischen n -, π - und σ -Orbitalen PE-spektroskopisch analysieren lassen. Insofern ist die PE-Spektroskopie eine wertvolle Ergänzung der Methoden, die durch magnetische, elektronische, vibratorielle oder kinetische Messungen oder Grundzustandsmessungen über Proximitätseffekte Auskunft geben. Neben spektroskopischen und chemischen Fragen werden künftig spezifische Wechselwirkungen aus der Bioorganischen Chemie^[162] und molekularen Pharmakologie^[163] ein interessantes Untersuchungsfeld bilden. Phänomene wie Pharmakon-Rezeptor-Wechselwirkung, Orbitallenkung und -orientierung („orbital steering“) oder sterische Kompression können an Modellverbindungen studiert werden. Die biochemische Schlüsselreaktion beispielsweise der stereospezifischen Synthese von Steroiden ist die Cyclisierung von Squalenepoxid mit dem Enzym Squalenoxid-Cyclase, deren Zweck es ist, das Kohlenstoffgerüst in einer für transanulare Orbitalüberlappung günstigen Konformation zu fixieren:

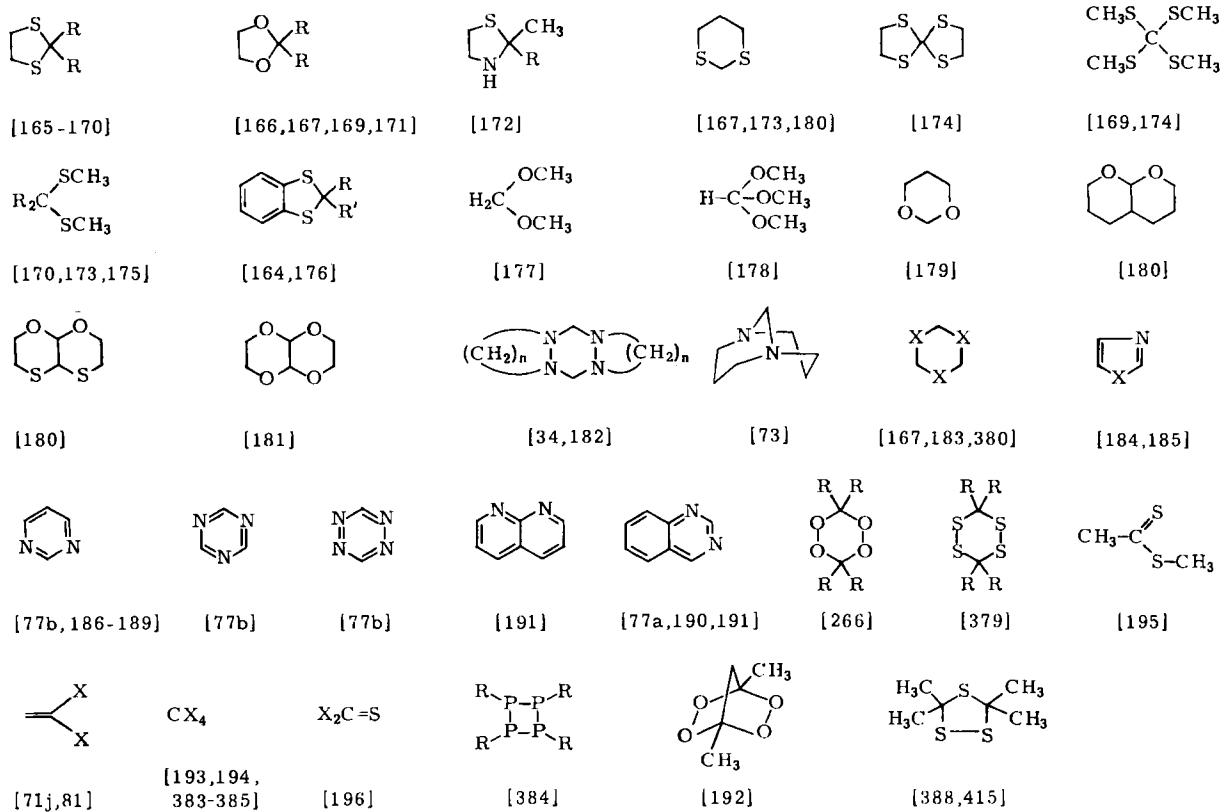


Sicherlich liegt hier einer der bemerkenswertesten und faszinierendsten Fälle von Homokonjugation vor, und es wird eine reizvolle Aufgabe sein, stereogerechte Modelle dieses Prozesses mit den hier beschriebenen Methoden zu untersuchen.

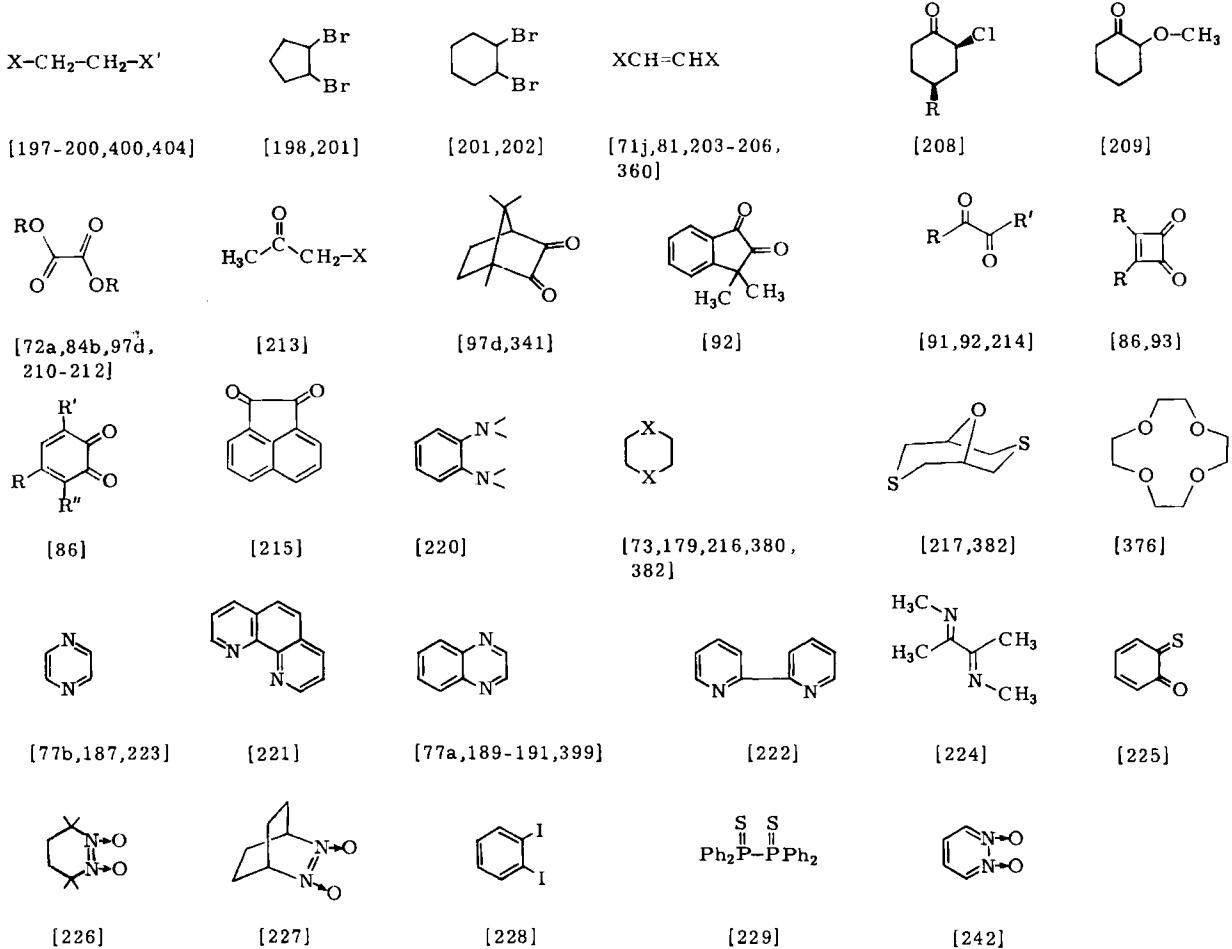
Da in diesem Beitrag nur wenige Beispiele behandelt werden konnten, wurden in einem Anhang Hinweise auf ähnliche Wechselwirkungen zusammengestellt.

Anhang

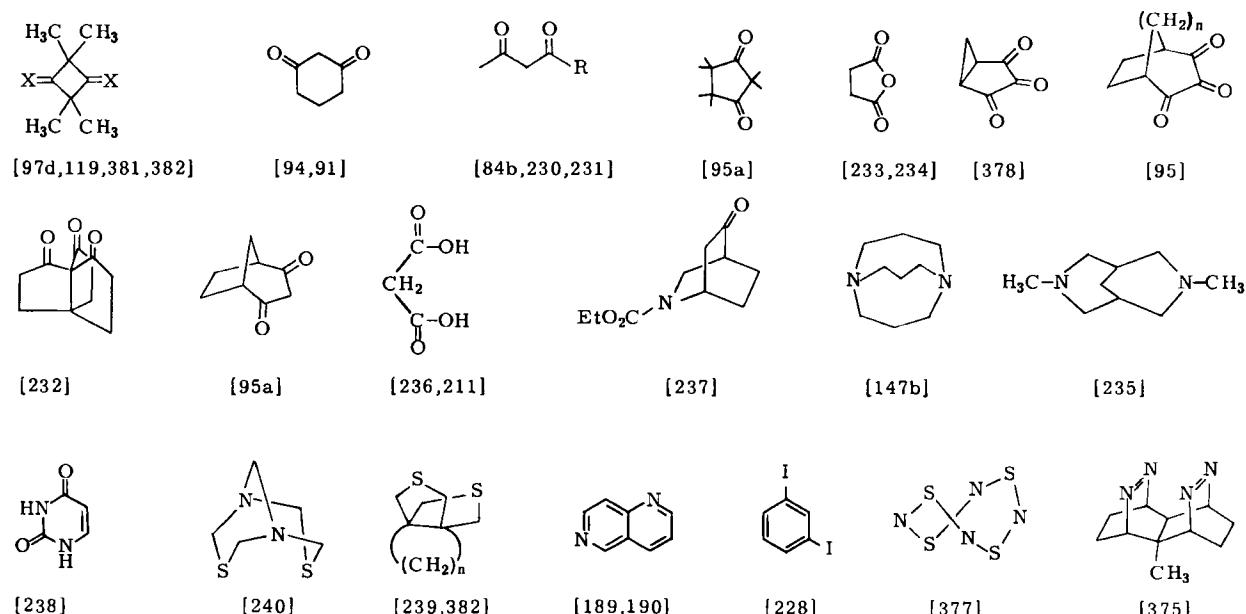
1,3-n,n-Wechselwirkungen (zu Abschnitt 4.1.1; vgl. auch 11^[69])



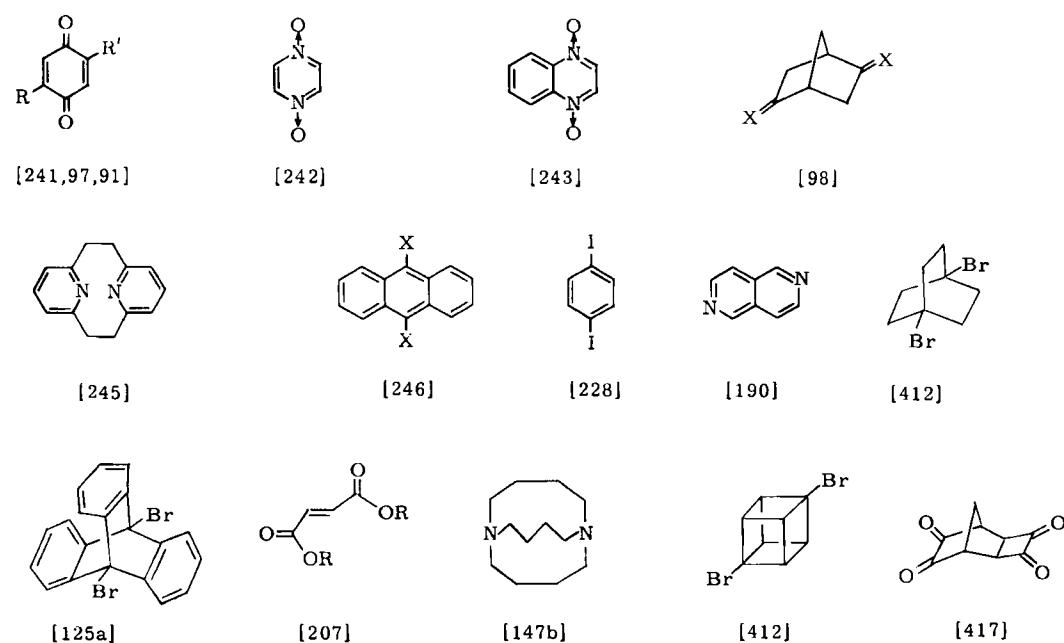
1,4-n,n-Wechselwirkungen (zu Abschnitt 4.1.2; vgl. auch 10^[69,79,218-220])



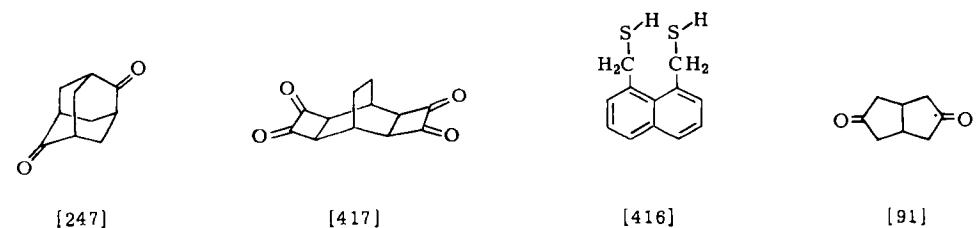
1,5-n,n-Wechselwirkungen (zu Abschnitt 4.1.3)



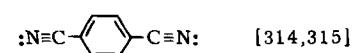
1,6-n,n-Wechselwirkungen (zu Abschnitt 4.1.4)



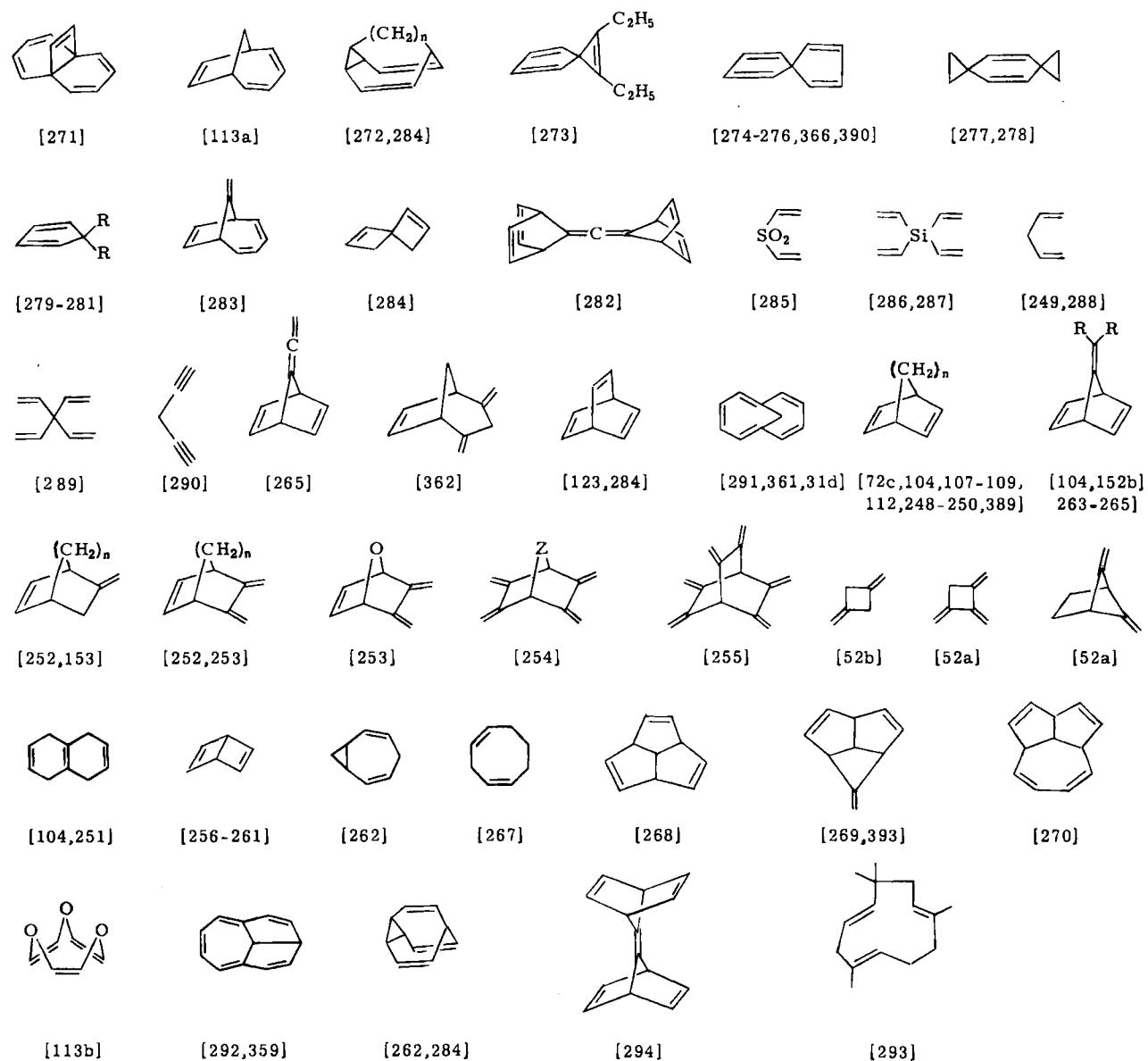
1,7-n,n-Wechselwirkungen (zu Abschnitt 4.1.5)



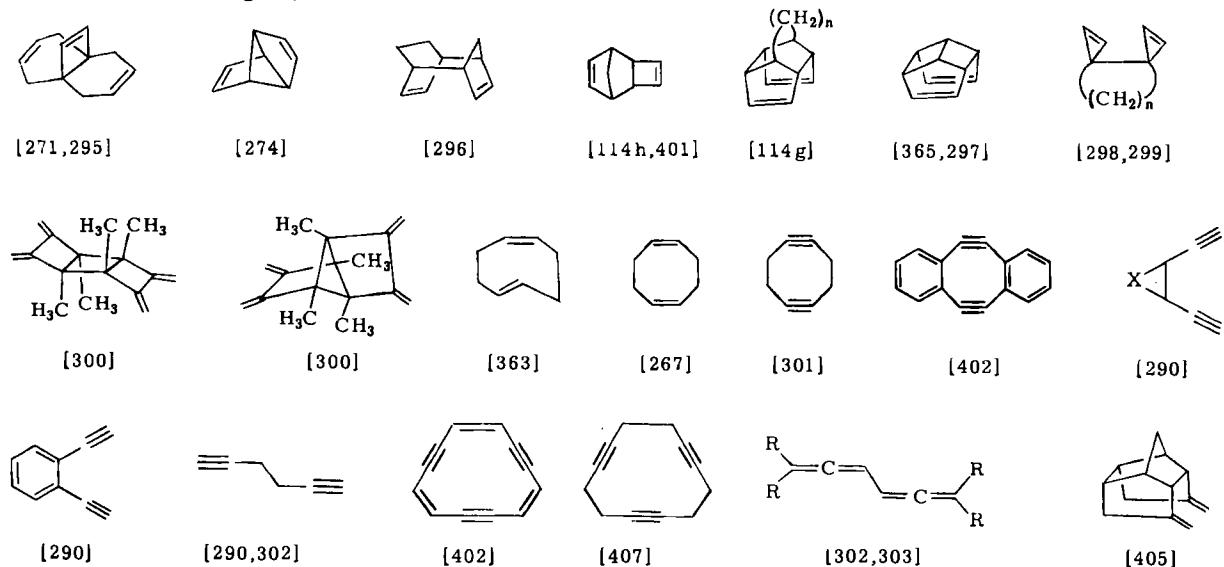
1,8-n,n-Wechselwirkungen

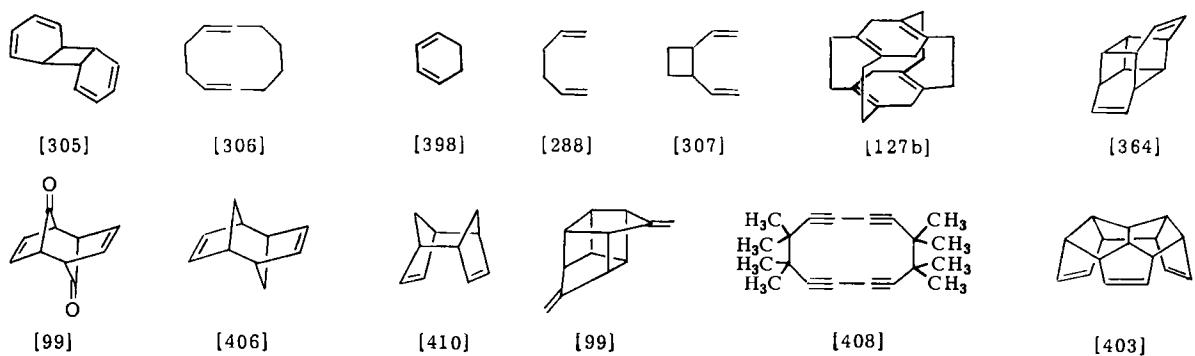


1,3- π,π -Wechselwirkungen (zu Abschnitt 4.2.1)

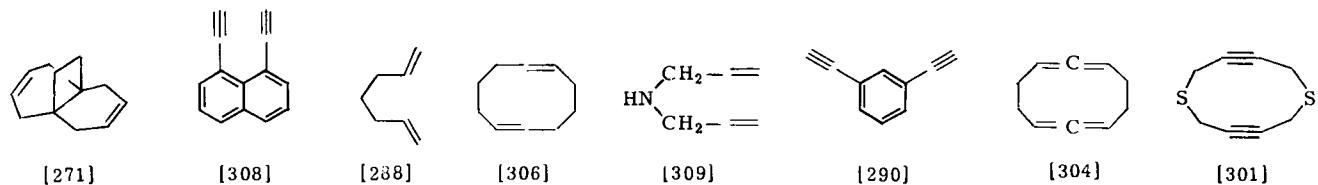


1,4- π,π -Wechselwirkungen (zu Abschnitt 4.2.2)

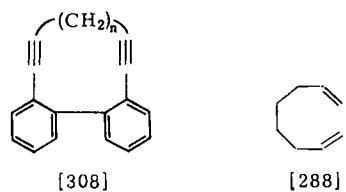




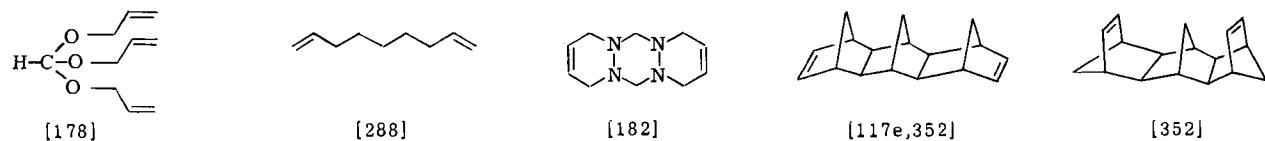
1,5- π,π -Wechselwirkungen (zu Abschnitt 4.2.3)



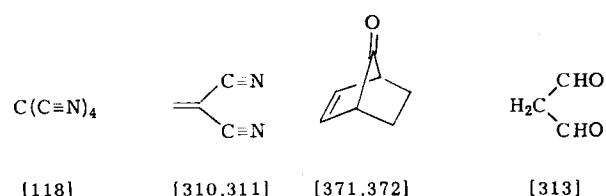
1,6- π,π -Wechselwirkungen



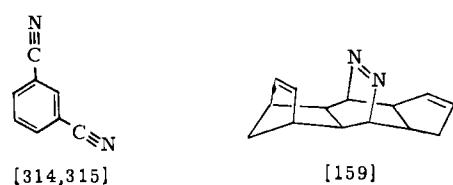
1,7- π,π -Wechselwirkungen



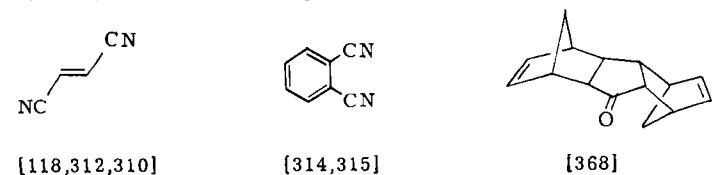
1,3- π_{AB},π_{AB} -Wechselwirkungen (zu Abschnitt 4.2.4)



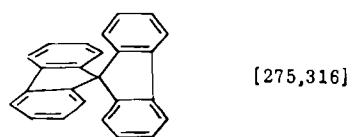
1,5- π_{AB},π_{AB} -Wechselwirkungen



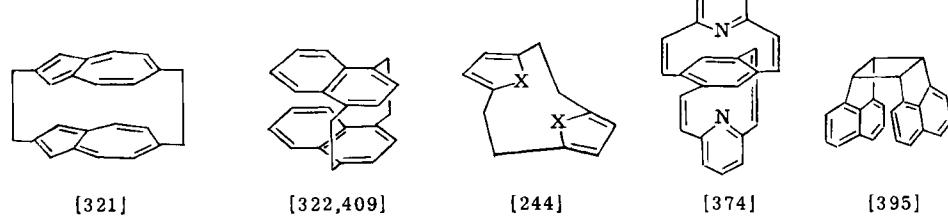
1,4- π_{AB},π_{AB} -Wechselwirkungen



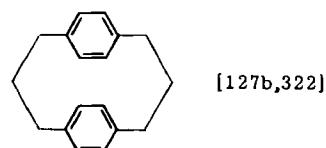
1,3-Aren,Aren-Wechselwirkungen (zu Abschnitt 4.3.1)



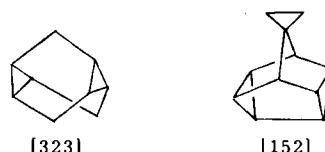
1,4-Aren,Aren-Wechselwirkungen (zu Abschnitt 4.3.2)



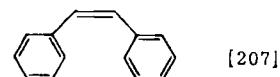
1,5-Aren,Aren-Wechselwirkungen (zu Abschnitt 4.3.3)



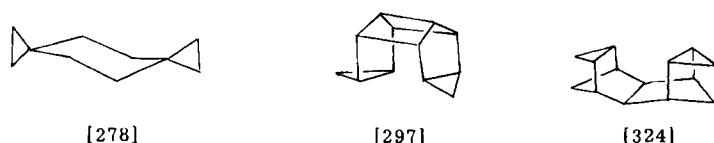
1,3- σ,σ -Wechselwirkungen (zu Abschnitt 4.4.1)



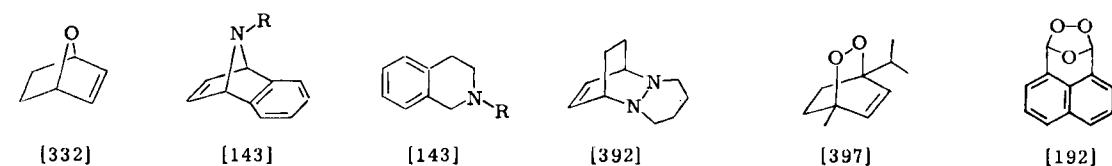
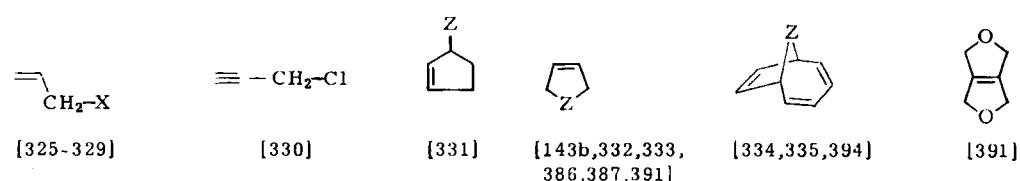
1,6-Aren,Aren-Wechselwirkungen (zu Abschnitt 4.3.4)



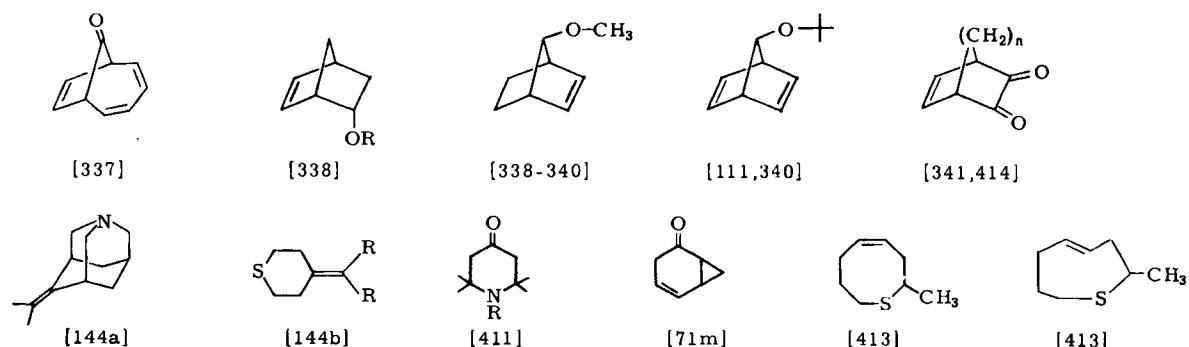
1,4- σ,σ - und 1,5- σ,σ -Wechselwirkungen (zu Abschnitt 4.4.2)



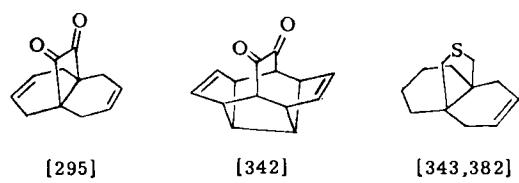
1,3-n, π -Wechselwirkungen (zu Abschnitt 5.1.1)



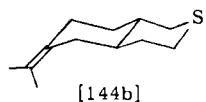
1,4-n, π -Wechselwirkungen (zu Abschnitt 5.1.2)



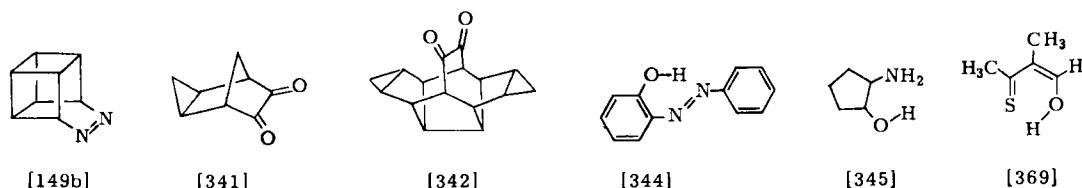
1,5-n,π-Wechselwirkungen (zu Abschnitt 5.1.3)



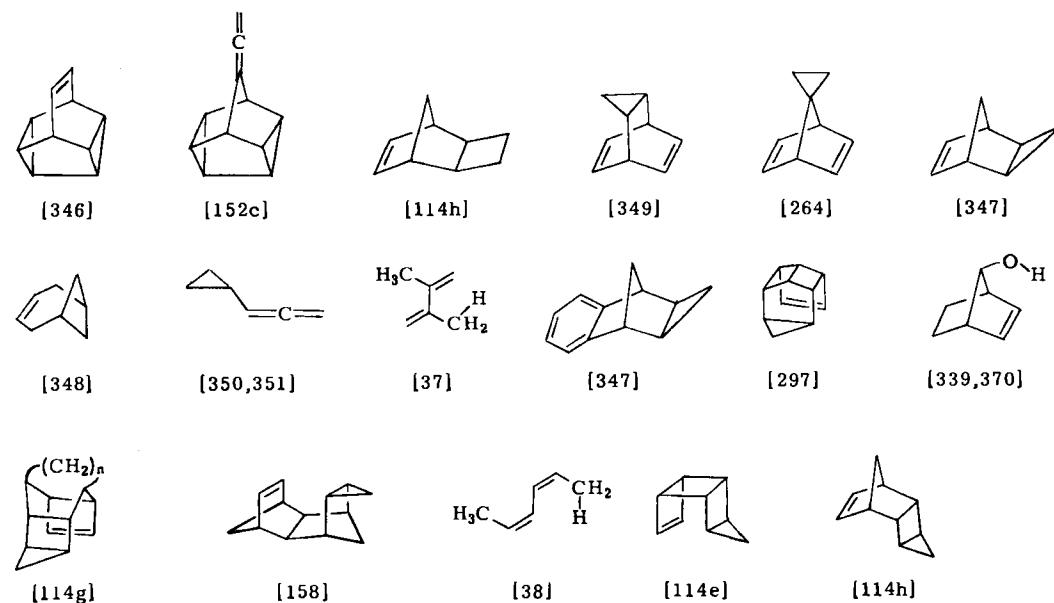
1,6-n,π-Wechselwirkungen



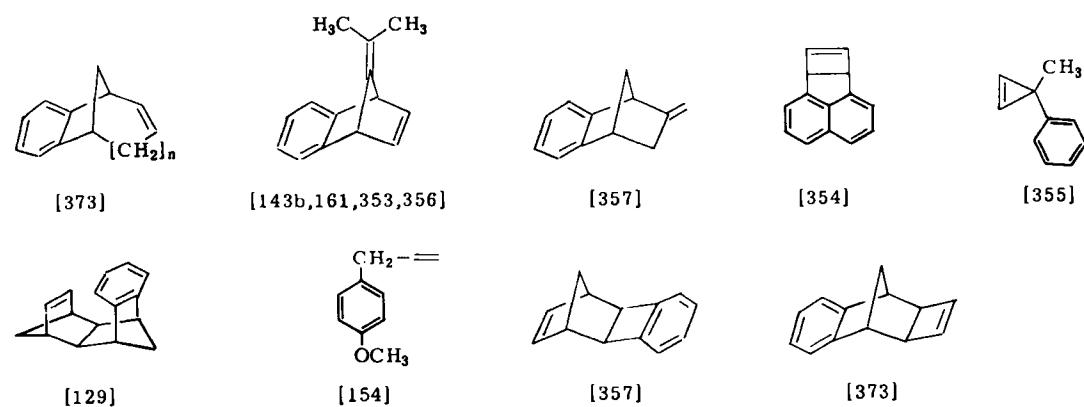
n,σ-Wechselwirkungen (zu Abschnitt 5.2)



π,σ-Wechselwirkungen (zu Abschnitt 5.3)



Aren,π-Wechselwirkungen (zu Abschnitt 5.4)



Wir danken besonders Prof. Dr. H. Prinzbach, der unser Interesse an Proximitätseffekten weckte, und Prof. Dr. E. Heilbronner, der die PE-spektroskopische Analyse dieser Wechselwirkungen aufzeigte. Prof. Dr. R. Gleiter und Prof. Dr. P. Rademacher wird für zahlreiche Diskussionen und Messungen gedankt. Ohne den engagierten Einsatz der in den eigenen Beiträgen genannten Mitarbeiter wären die Synthesen und spektroskopischen Arbeiten nicht zustande gekommen. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft, der Fonds der Chemischen Industrie und die BASF AG haben uns dabei in großzügiger Weise finanziell unterstützt.

Eingegangen am 23. Dezember 1982 [A 448]

- [1] J. Shorter: *Correlation Analysis in Organic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford 1973, S. 5.
- [2] a) C. A. Grob, A. Kaiser, T. Schweizer, *Helv. Chim. Acta* 60 (1977) 391; b) R. D. Topsom, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 39; c) O. Exner, P. Fiedler, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 45 (1980) 1251; d) W. F. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1980, 985; e) R. B. Davidson, C. R. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2017.
- [3] a) L. S. Bartell, *J. Chem. Educ.* 45 (1968) 754; b) M. Charton, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 615; 101 (1979) 7356.
- [4] M. Klessinger, P. Rademacher, *Angew. Chem.* 91 (1979) 885; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 826.
- [5] N. D. Epotis, W. R. Cherry, S. Shaik, R. L. Yates, F. Bernardi, *Top. Curr. Chem.* 70 (1977) 1.
- [6] T. K. Brunck, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 1700.
- [7] a) F. A. Van-Catledge, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 5693; b) S. Wolfe, *Acc. Chem. Res.* 5 (1972) 102.
- [8] a) Zu lokalisierten Zweizentrenbindungen: W. Kutzelnigg: *Einführung in die theoretische Chemie*, Band 2, Verlag Chemie, Weinheim 1978, S. 199; b) N. Filipescu, *J. Lumin.* 1 (1970) 489; c) A. G. Cook: *Enamines*, Marcel Dekker, New York 1969, S. 272.
- [9] a) R. Hoffmann, *Acc. Chem. Res.* 4 (1971) 1; b) R. Gleiter, *Angew. Chem.* 86 (1974) 770; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 696; c) T. K. Brunck, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 4392.
- [10] a) J. S. Binkley, J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* 45 (1977) 197; b) S. R. Gandhi, M. A. Benzel, C. E. Dykstra, T. Fukunaga, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 3121.
- [11] a) A. Skancke, J. E. Boggs, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 4063; b) D. Cremer, *ibid.* 103 (1981) 3633.
- [12] M. H. Whangbo, D. J. Mitchell, S. Wolfe, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3698.
- [13] a) N. D. Epotis, S. Sarkkanen, D. Bjorkquist, L. Bjorkquist, R. L. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 4075; b) N. D. Epotis, *ibid.* 95 (1973) 3087; c) F. Bernardi, A. Bottoni, N. D. Epotis, M. Guerra, *ibid.* 100 (1978) 6018.
- [14] R. C. Bingham, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 535.
- [15] C. H. Yoder, *J. Chem. Educ.* 54 (1977) 402.
- [16] J. Haywood-Farmer, *Chem. Rev.* 74 (1974) 315.
- [17] a) H. C. Brown, M. Ravindranathan, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 299; b) R. M. Coates, E. R. Fretz, *ibid.* 99 (1977) 297.
- [18] H. C. Brown (comments by P. von R. Schleyer): *The Nonclassical Ion Problem*, Plenum Press, New York 1977.
- [19] B. Capon, S. P. McManus: *Neighboring Group Participation*, Plenum Press, New York 1976.
- [20] J. N. Murrell: *Elektronenspektren organischer Moleküle*, Bibliographisches Institut, Mannheim 1967.
- [21] H. Suzuki: *Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules*, Academic Press, New York 1967.
- [22] H. H. Jaffé, M. Orchin: *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*, Wiley, New York 1964.
- [23] J. Ladik: *Quantenbiochemie für Chemiker und Biologen*, Enke, Stuttgart 1972.
- [24] a) J. Bolte, C. Demuyncck, M. F. Lhomme, J. Lhomme, J. Barbet, B. P. Roques, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 760; b) N. J. Leonhard, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 423.
- [25] a) D. A. Lightner, J. K. Gawronski, T. D. Bouman, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 5749; b) A. Moscovitz, K. Mislow, M. A. W. Glass, C. Djerrassi, *ibid.* 84 (1962) 1945.
- [26] C. F. Wilcox, S. Winstein, W. G. McMillan, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 5450.
- [27] a) F. W. King, *Chem. Rev.* 76 (1976) 157; b) Y. Ellinger, R. Subra, G. Berthier, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 4961; c) T. Kawamura, M. Matsunaga, T. Yonezawa, *ibid.* 100 (1978) 92; d) M. Ohsaku, A. Immamura, K. Hirao, T. Kawamura, *Tetrahedron* 35 (1979) 701; e) R. L. Blankenspoor, D. Gollehon, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 63; f) P. J. Krusic, T. A. Rettig, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 995.
- [28] a) G. R. Underwood, H. S. Friedman, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 27; b) I. Morishima, K. Yoshikawa, K. Okada, *ibid.* 98 (1976) 3787.
- [29] a) D. E. Applequist, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 4012; b) M. Simonetta, S. Winstein, *ibid.* 76 (1954) 18; c) S. Winstein in: *Aromaticity*, Spec. Publ. No. 21, The Chemical Society, London 1967, S. 6; d) S. Winstein, J. Sonnenberg, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 3244; e) L. A. Paquette, *Angew. Chem.* 90 (1978) 114; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 106.
- [30] a) L. N. Ferguson, J. C. Nnadi, *J. Chem. Educ.* 42 (1965) 529; b) L. N. Ferguson: *Organic Molecular Structure*, Willard Grant Press, Boston 1975, S. 350.
- [31] a) K. N. Houk, R. W. Gandour, R. W. Strozier, N. G. Rondan, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6797; b) J. B. Grutzner, W. L. Jorgenson, *ibid.* 103 (1981) 1372; c) E. Kaufmann, H. Mayr, J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer, *ibid.* 103 (1981) 1375; d) H. J. Dewey, H. Deger, W. Fröhlich, B. Dick, K. A. Klingensmith, G. Hohlneicher, E. Vogel, J. Michl, *ibid.* 102 (1980) 6412.
- [32] M. J. Goldstein, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 6193.
- [33] a) R. S. Mulliken, C. A. Rieke, W. G. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 63 (1941) 41; b) A. Streitwieser: *Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York 1961, S. 131.
- [34] a) R. Hoffmann, L. Radom, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, W. J. Hehere, L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 6221; b) Y. Apeloig, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *ibid.* 99 (1977) 5901.
- [35] a) W. L. Jorgensen, L. Salem: *Orbitale organischer Moleküle*, Verlag Chemie, Weinheim 1974, S. 28ff.; b) W. J. Hehere, *Acc. Chem. Res.* 8 (1975) 369.
- [36] a) D. E. Sunko, S. Hiršl-Starčević, S. K. Pollack, W. J. Hehere, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6163; b) H. Regenstein, A. Berndt, *Angew. Chem.* 86 (1974) 132; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 145; c) G. A. Russel, G. W. Holland, K.-Y. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 6629.
- [37] a) M. Beez, G. Bieri, H. Bock, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 1028; b) R. A. Wielesek, T. Koenig, *Tetrahedron Lett.* 1974, 2429.
- [38] S. W. Staley, J. C. Giordan, J. H. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 3638.
- [39] a) J. A. Berson, L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 8917; b) S. David, O. Eisenstein, W. J. Hehere, L. Salem, R. Hoffmann, *ibid.* 95 (1973) 3806.
- [40] W. A. Szarek, D. Horton: *Anomeric Effect*, American Chemical Society, Washington, DC 1979.
- [41] H. C. Brown, E. N. Peters, M. Ravindranathan, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 505.
- [42] Siehe P. von R. Schleyer in [18], S. 79f.
- [43] T. G. Traylor, W. Hanstein, H. J. Berwin, N. A. Clinton, R. S. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 5715.
- [44] a) L. A. Paquette, R. E. Wingard, J. M. Photis, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 5801; b) P. Bischof, R. Gleiter, R. Haider, *ibid.* 100 (1978) 1036.
- [45] J. D. Dunitz, H. B. Bürgi, *Int. Rev. Sci. Phys. Chem. Ser. 2*, 11 (1976) 81.
- [46] R. E. Rosenfield, R. Parthasarathy, J. D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4860.
- [47] O. Ermer: *Aspekte von Kraftfeldrechnungen*, Wolfgang Baur Verlag, München 1981.
- [48] G. E. Schulz, R. H. Schirmer: *Principles of Protein Structure*, Springer, New York 1979.
- [49] L. Salem, *J. Chem. Phys.* 37 (1962) 2100.
- [50] R. Hoffmann, C. C. Levin, R. A. Moss, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 629.
- [51] B. P. Mundy, T. R. Schwartz, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 576.
- [52] a) H. D. Martin, M. Eckert-Maksić, B. Mayer, *Angew. Chem.* 92 (1980) 833; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 807; b) P. Hemmersbach, M. Klessinger, P. Bruckmann, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6344; c) R. Spaiford, J. Baiardo, J. Wrobel, M. Vala, *ibid.* 98 (1976) 5217, 5225; d) M. Simonetta, S. Carra, *Tetrahedron Lett.* 1965, 913; e) C. A. Grob, *Angew. Chem.* 81 (1969) 543; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 535; W. Fischer, C. A. Grob, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 1588; f) S. Inagaki, H. Fujimoto, K. Fukui, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 4054; R. Huisgen, P. H. J. Ooms, M. Mingin, N. L. Allinger, *ibid.* 102 (1980) 3951; G. Wipfl, K. Morokuma, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 4445; E. M. Burgess, C. L. Liotta, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 1703; J. Spanget-Larsen, R. Gleiter, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 927, 2435; S. Ito, A. Kakehi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 55 (1982) 1869; g) J. B. Lambert, K. M. Taba, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5828.
- [53] a) H. Bock, B. G. Ramsey, *Angew. Chem.* 85 (1973) 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 734; b) H. Bock, *ibid.* 89 (1977) 631 bzw. 16 (1977) 613.
- [54] H. Bock, P. D. Mollère, *J. Chem. Educ.* 51 (1974) 506.
- [55] A. D. Baker, *Acc. Chem. Res.* 3 (1970) 17.
- [56] N. Knöpfel, T. Olbricht, A. Schweig, *Chem. Unserer Zeit* 5 (1971) 65.
- [57] S. D. Worley, *Chem. Rev.* 71 (1971) 295.
- [58] D. W. Turner, *Chem. Br.* 4 (1968) 435.

- [59] E. Heilbronner, H. Bock: *Das HMO-Modell und seine Anwendung*. 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1978, S. 393.
- [60] E. Heilbronner, J. P. Maier: „Some Aspects of Organic Photoelectron Spectroscopy“, in [61], S. 205.
- [61] C. R. Brundle, A. D. Baker: *Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications*, Vol. 1, Academic Press, London 1977.
- [62] J. H. D. Eland: *Photoelectron Spectroscopy*, Butterworths, London 1974.
- [63] J. W. Rabalais: *Principles of Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*, Wiley, New York 1977.
- [64] T. A. Carlson: *Photoelectron and Auger Spectroscopy*, Plenum Press, New York 1975.
- [65] D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker, C. R. Brundle: *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, Wiley-Interscience, London 1970.
- [66] K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki, S. Iwata: *Handbook of HeI Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules*, Halsted Press, New York 1981.
- [67] W. H. E. Schwarz, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 6 (1975) 377.
- [68] J. M. Jerkunica, T. G. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 6278.
- [69] S. F. Nelsen, E. Haselbach, R. Gschwind, U. Klemm, S. Lanyova, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 4367; S. F. Nelsen, J. M. Buschek, *ibid.* 96 (1974) 6424.
- [70] M. Thompson, P. A. Hewitt, D. S. Wooliscroft in D. Briggs: *Handbook of X-Ray and UV Photoelectron Spectroscopy*, Heyden, London 1977, S. 348.
- [71] a) T. Koopmans, *Physica* 1 (1933) 104; b) W. G. Richards, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 2 (1969) 419; c) B. Kellerer, L. S. Cederbaum, G. Hohneicher, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 3 (1974) 107; d) L. S. Cederbaum, *Chem. Phys. Lett.* 25 (1974) 562; e) W. von Niessen, G. H. F. Diercksen, L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* 67 (1977) 4124; f) M. Jungen, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 864; g) F. Brogli, P. A. Clark, E. Heilbronner, M. Neuenschwander, *Angew. Chem.* 85 (1973) 414; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 422; h) G. Kluge, M. Scholz, *Int. J. Quantum Chem.* 20 (1981) 669; i) W. von Niessen, *Chem. Phys.* 45 (1980) 47; j) G. Bieri, W. von Niessen, L. Asbrink, A. Svensson, *Chem. Phys.* 60 (1981) 61; k) W. von Niessen, G. H. F. Diercksen, L. S. Cederbaum, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6347; l) G. Granozzi, D. Ajo, I. Fragala, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 18 (1980) 267; m) G. Henrich, E. Gunkel, M. Klessinger, *J. Mol. Struct.* 21 (1974) 231; n) W. von Niessen, G. Bieri, L. Asbrink, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 21 (1980) 175; o) D. P. Chong, F. G. Herring, D. McWilliams, *ibid.* 7 (1975) 445; p) N. P. Ernsting, J. Pfaf, J. C. Green, J. Römel, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 1980, 844.
- [72] a) W. von Niessen, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 7151; b) W. von Niessen, W. Domcke, L. S. Cederbaum, W. P. Kraemer, *J. Chem. Phys.* 67 (1977) 44; c) W. von Niessen, G. H. F. Diercksen, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 16 (1979) 351.
- [73] S. F. Nelsen, J. M. Buschek, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 7930.
- [74] R. Gleiter, M. Kobayashi, J. Kuthan, *Tetrahedron* 32 (1976) 2775.
- [75] T. Sasaki, S. Eguchi, T. Kiriyama, Y. Sakito, H. Kato, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 725.
- [76] W. Schmidt, *Tetrahedron* 29 (1973) 2129; J. N. Murrell, W. Schmidt, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 1972, 1709.
- [77] a) F. Brogli, E. Heilbronner, T. Kobayashi, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 274; b) R. Gleiter, E. Heilbronner, V. Hornung, *ibid.* 55 (1972) 255.
- [78] a) G. Bieri, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 546; b) C. A. Grob, M. G. Schlageter, *ibid.* 59 (1976) 264; c) H. W. Gibson, *Can. J. Chem.* 55 (1977) 2637.
- [79] M. Klessinger: *Elektronenstruktur Organischer Moleküle*, Verlag Chemie, Weinheim 1982, S. 278.
- [80] N. D. Epitotis, S. Shaik, J. R. Larson, F. Bernardi, *Tetrahedron* 33 (1977) 3275.
- [81] K. Wittel, H. Bock, *Chem. Ber.* 107 (1974) 317.
- [82] J. R. Swenson, R. Hoffmann, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 2331.
- [83] W. Hug, J. Kuhn, K. J. Seibold, H. Labhart, G. Wagnière, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 1451.
- [84] a) J. L. Meeks, H. J. Maria, P. Brint, S. P. McGlynn, *Chem. Rev.* 75 (1975) 603; b) S. P. McGlynn, J. L. Meeks, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 6 (1975) 269; c) U. C. Singh, P. K. Basu, C. N. R. Rao, *J. Mol. Struct.* 87 (1982) 125.
- [85] H. G. Heine, *Chem. Ber.* 104 (1971) 2869.
- [86] P. Schang, R. Gleiter, A. Rieker, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 82 (1978) 629.
- [87] H. D. Martin, B. Albert, H. J. Schiwek, *Tetrahedron Lett.* 1979, 2347.
- [88] H. D. Martin, H. J. Schiwek, J. Spanget-Larsen, R. Gleiter, *Chem. Ber.* 111 (1978) 2557.
- [89] H. D. Martin, A. Ostring, R. Iden, E. Schwichtenberg, H. J. Schiwek, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 841.
- [90] D. C. England, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 2205.
- [91] D. Dougherty, P. Brint, S. P. McGlynn, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5597.
- [92] J. F. Arnett, G. Newkome, W. L. Mattice, S. P. McGlynn, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 4385.
- [93] R. Gleiter, P. Schang, G. Seitz, *Chem. Phys. Lett.* 55 (1978) 144.
- [94] K. N. Houk, L. P. Davis, G. R. Newkome, R. E. Duke, R. V. Nauman, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 8364.
- [95] a) R. Gleiter, P. Hofmann, P. Schang, A. Sieber, *Tetrahedron* 36 (1980) 655; b) P. Bischof, R. Gleiter, P. Hofmann, *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 2130; c) J. Kroner, W. Strack, *Angew. Chem.* 84 (1972) 210; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 220.
- [96] J. P. Maier, *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 994.
- [97] a) L. Asbrink, G. Bieri, C. Fridh, E. Lindholm, D. P. Chong, *Chem. Phys.* 43 (1979) 189; b) P. Jacques, J. Faure, O. Chalvet, H. H. Jaffé, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 473; c) D. Dougherty, S. P. McGlynn, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 3234; d) D. O. Cowan, R. Gleiter, J. A. Hashmall, E. Heilbronner, V. Hornung, *Angew. Chem.* 83 (1971) 405; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 401; e) W. von Niessen, persönliche Mitteilung.
- [98] D. C. Frost, N. P. C. Westwood, N. H. Werstink, *Can. J. Chem.* 58 (1980) 1659.
- [99] H. D. Martin, P. Pföhler, noch unveröffentlicht.
- [100] Y. Zongh-zhi, E. Heilbronner, H. C. Kang, V. Boekelheide, *Helv. Chim. Acta* 64 (1981) 2029.
- [101] J. A. Berson in P. de Mayo: *Molecular Rearrangements*, Vol. 1, Interscience, New York 1963, S. 198.
- [102] a) N. J. Turro: *Modern Molecular Photochemistry*, The Benjamin/Cummings Publishing Co., Menlo Park 1978, S. 428; b) K. Maruyama, K. Terada, Y. Yamamoto, *Chem. Lett.* 1981, 839; c) H. D. Scharf, J. Fleischhauer, H. Leismann, I. Ressler, W. Schleker, R. Weitz, *Angew. Chem.* 91 (1979) 696; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 652.
- [103] M. B. Robin, N. A. Kuebler, *J. Chem. Phys.* 44 (1966) 2664.
- [104] a) E. Heilbronner, H. D. Martin, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 1490; b) P. Bischof, J. A. Hashmall, E. Heilbronner, V. Hornung, *ibid.* 52 (1969) 1745.
- [105] a) R. P. Frueholz, W. M. Flicker, O. A. Mosher, A. Kuppermann, *J. Chem. Phys.* 70 (1979) 1986; b) J. P. Doering, R. McDiarmid, *ibid.* 75 (1981) 87, 2687.
- [106] K. D. Jordan, P. D. Burrow, *Acc. Chem. Res.* 11 (1978) 341.
- [107] E. Heilbronner, A. Schmelzer, *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 936.
- [108] E. Heilbronner, *Isr. J. Chem.* 10 (1972) 143.
- [109] M. J. Goldstein, S. Natovsky, E. Heilbronner, V. Hornung, *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 294.
- [110] H. Fujimoto, S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 7424; H. Fujimoto, S. Uemura, H. Miyoshi, *Tetrahedron* 37 (1981) 55.
- [111] P. H. Mazzocchi, B. Stahly, J. Dodd, N. G. Rondan, L. N. Domelsmith, M. D. Roozeboom, P. Caramella, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6482.
- [112] M. H. Kibel, M. K. Livett, G. L. Nyberg, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 14 (1978) 155.
- [113] a) P. Bischof, R. Gleiter, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 1425; b) M. H. Palmer, J. D. Nisbet, *J. Mol. Struct.* 67 (1980) 65.
- [114] a) R. Gleiter, E. Heilbronner, M. Heikman, H. D. Martin, *Chem. Ber.* 106 (1973) 28; b) J. M. Lehn, G. Wipff, persönliche Mitteilung; G. Wipff, Thèse, Universität Straßburg 1974; c) N. Bodor, B. H. Chen, S. D. Worley, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 4 (1974) 65; d) H. Iwamura, H. Kihara, K. Morio, T. L. Kunii, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 46 (1973) 3248; e) J. Spanget-Larsen, R. Gleiter, L. A. Paquette, M. J. Carmody, C. R. Degenhardt, *Theor. Chim. Acta* 50 (1978) 145; f) H. J. Chang, S. D. Worley, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 21 (1980) 121; g) G. Sedelmeier, H. Prinzbach, H. D. Martin, *Chimia* 33 (1979) 329; h) H. D. Martin, S. Kagabu, R. Schwesinger, *Chem. Ber.* 107 (1974) 3130; i) H. D. Martin, B. Mayer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [115] P. D. Burrow, K. D. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5247.
- [116] E. L. Allred, G. D. Lyon, G. Stroebel, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3415.
- [117] a) H. D. Martin, R. Schwesinger, *Chem. Ber.* 107 (1974) 3143; b) J. W. Verhoeven, P. Pasman, *Tetrahedron* 37 (1981) 943; c) J. W. Verhoeven, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 99 (1980) 369; d) M. N. Paddon-Row, H. K. Patney, R. S. Brown, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5575; e) M. N. Paddon-Row, *Acc. Chem. Res.* 15 (1982) 245; f) M. C. Böhm, *J. Mol. Struct.* 87 (1982) 335.
- [118] a) H. Stafast, H. Bock, *Z. Naturforsch. B* 28 (1973) 746; b) H. Bock, E. Haselbach, E. Maier, H. Stafast, *Helv. Chim. Acta* 59 (1976) 1035.
- [119] a) P. K. Basu, U. C. Singh, K. N. Tantry, V. Ramamurthy, C. N. R. Rao, *Theochim. J.* (1981) 237; b) J. M. Behan, R. A. W. Johnstone, J. J. Wormat, T. P. Fehlner, *J. Mol. Struct.* 40 (1977) 151; c) R. D. Gordon, S. E. Gransden, R. Marion, *J. Mol. Spectrosc.* 81 (1980) 340.
- [120] a) A. J. Hopfinger: *Intermolecular Interactions and Biomolecular Organization*, Wiley, New York 1977, S. 171; b) Rein in B. Pullman: *Intermolecular Interactions: From Diatomics to Biopolymers*, Wiley, New York 1978, S. 307.
- [121] J. Ladić, K. Sundaram, *J. Mol. Spectrosc.* 29 (1969) 146.
- [122] P. D. Bartlett, E. S. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950) 1005.
- [123] E. Haselbach, E. Heilbronner, G. Schröder, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 153.
- [124] S. P. McGlynn, T. A. Zumi, M. Kinoshita: *Molecular Spectroscopy of the Triplet State*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ 1969, S. 378.

- [125] a) H. D. Martin, B. Mayer, R. Gleiter, W. Schäfer, F. Vögtle, *Chem. Ber.*, im Druck; b) E. Haselbach, L. Neuhaus, R. P. Johnson, K. N. Houk, M. N. Paddon-Row, *Helv. Chim. Acta* 65 (1982) 1743.
- [126] a) F. Vögtle, P. Neumann, *Top. Curr. Chem.* 48 (1974) 67; b) F. Vögtle, G. Hohner, *ibid.* 74 (1978) 1; c) H. Vogler, *Theor. Chim. Acta* 60 (1981) 65; d) H. A. Staab, V. Schwendemann, *Angew. Chem.* 90 (1978) 805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 756; e) H. A. Staab, U. Zapf, *ibid.* 90 (1978) 807 bzw. 17 (1978) 757.
- [127] a) E. Heilbronner, J. P. Maier, *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 151; b) B. Kovac, M. Mohraz, E. Heilbronner, V. Boekelheide, H. Hopf, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4314.
- [128] C. R. Brundle, M. B. Robin, N. A. Kuebler, H. Basch, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 1451.
- [129] H. Prinzbach, G. Sedelmeier, C. Krüger, R. Goddard, H. D. Martin, R. Gleiter, *Angew. Chem.* 90 (1978) 297; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 271.
- [130] F. Vögtle, P. Neumann, *Angew. Chem.* 84 (1972) 75; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 73.
- [131] a) R. Boschi, W. Schmidt, *Angew. Chem.* 85 (1973) 408; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 402; b) T. Koenig, M. Tuttle, R. A. Wiclesek, *Tetrahedron Lett.* 1974, 2537.
- [132] P. Bischof, E. Haselbach, E. Heilbronner, *Angew. Chem.* 82 (1970) 952; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 953.
- [133] H. D. Martin, C. Heller, E. Haselbach, Z. Lanyjova, *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 465.
- [134] P. Bischof, P. E. Eaton, R. Gleiter, E. Heilbronner, T. B. Jones, H. Musso, A. Schmelzer, R. Stober, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 547.
- [135] a) R. Daudel, C. Sandorfy: *Semiempirical Wave-Mechanical Calculations on Polyatomic Molecules*. Yale University Press, New Haven 1971; b) O. Sinanoglu, K. B. Wiberg: *Sigma Molecular Orbital Theory*. Yale University Press, New Haven 1970.
- [136] E. Honegger, E. Heilbronner, A. Schmelzer, W. Jian-Qi, *Isr. J. Chem.* 22 (1982) 3.
- [137] P. Hemmersbach, M. Klessinger, *Tetrahedron* 36 (1980) 1337.
- [138] a) H. D. Martin, E. Eisenmann, M. Kunze, V. Bonacič-Koutecký, *Chem. Ber.* 113 (1980) 1153; b) R. Walsh, H. D. Martin, M. Kunze, A. Ofring, H. D. Beckhaus, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1981, 1076.
- [139] B. Andersen, L. Fernholt, *Acta Chem. Scand.* 24 (1970) 445.
- [140] H. D. Martin, B. Mayer, noch unveröffentlicht.
- [141] W. V. Steele, *J. Chem. Thermodyn.* 1980, 187.
- [142] A. T. Hagler, P. S. Stern, S. Lifson, S. Ariel, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 813.
- [143] a) K. Yoshikawa, A. Matsui, I. Morishima, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1977, 1057; b) I. Morishima, K. Yoshikawa, M. Hashimoto, K. Bekki, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 4283; c) G. R. Underwood, H. S. Friedman, *ibid.* 96 (1974) 4989; d) I. Morishima, K. Yoshikawa, *ibid.* 97 (1975) 2950; e) K. Yoshikawa, K. Bekki, M. Karatsu, K. Toyoda, T. Kamio, I. Morishima, *ibid.* 98 (1976) 3272; f) J. B. Grutzner, *ibid.* 98 (1976) 6385.
- [144] a) C. W. Worrell, J. W. Verhoeven, W. N. Speckamp, *Tetrahedron* 30 (1974) 3525; b) R. Sarneel, C. W. Worrell, P. Pasman, J. W. Verhoeven, G. F. Mes, *ibid.* 36 (1980) 3241.
- [145] J. Kroner, W. Kosbahn, W. Runge, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 81 (1977) 826.
- [146] a) M. N. Paddon-Row, *Tetrahedron Lett.* 1972, 1409; b) M. N. Paddon-Row, H. K. Patney, R. N. Warrener, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 3908.
- [147] a) R. W. Alder, R. J. Arrowsmith, C. S. J. Boothby, E. Heilbronner, Y. Zhong-zhi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 940; b) R. W. Alder, R. J. Arrowsmith, A. Casson, R. B. Sessions, E. Heilbronner, B. Kovač, H. Huber, M. Taagepera, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6137.
- [148] P. S. Engel, *Chem. Rev.* 80 (1980) 99.
- [149] a) H. Schmidt, A. Schweig, B. M. Trost, H. B. Neubold, P. H. Scudder, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 622; b) R. J. Boyd, J. C. G. Bünzli, J. P. Snyder, *ibid.* 98 (1976) 2398; c) E. L. Allred, A. L. Johnson, *ibid.* 93 (1971) 1300.
- [150] Von besonderem Interesse hierzu ist die Diskussion von H. C. Brown und P. von R. Schleyer in [18], S. 272–281.
- [151] R. M. Coates, E. R. Fretz, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 2538.
- [152] a) H. D. Martin, C. Heller, R. Haider, R. W. Hoffmann, J. Becherer, H. R. Kurz, *Chem. Ber.* 110 (1977) 3010; b) R. W. Hoffmann, H. R. Kurz, J. Becherer, H. D. Martin, *ibid.* 111 (1978) 1275; c) P. Bischof, M. Böhm, R. Gleiter, R. A. Snow, C. W. Doecke, L. A. Paquette, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 2387.
- [153] S. A. Cowling, R. A. W. Johnstone, A. A. Gorman, P. G. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 627.
- [154] D. F. Eaton, T. G. Traylor, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 7109.
- [155] R. Bicker, H. Kessler, A. Steigel, G. Zimmermann, *Chem. Ber.* 111 (1978) 3215.
- [156] F. A. Bovey: *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Academic Press, New York 1969, S. 72.
- [157] Y. Kodama, K. Nishihata, M. Nishio, N. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.* 1977, 2105.
- [158] H. Prinzbach, G. Sedelmeier, H. D. Martin, *Angew. Chem.* 89 (1977) 111; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 103.
- [159] B. Albert, W. Berning, C. Burschka, S. Hüning, H. D. Martin, F. Prokschy, *Chem. Ber.* 114 (1981) 423.
- [160] C. Santiago, E. J. McAluff, K. N. Houk, R. A. Snow, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6149.
- [161] E. Haselbach, M. Rossi, *Helv. Chim. Acta* 59 (1976) 278.
- [162] a) H. Dugas, C. Penney: *Bioorganic Chemistry*, Springer, New York 1981; b) J. H. Fuhrhop: *Bio-organische Chemie*, Thieme, Stuttgart 1982; c) J. Rétey, J. A. Robinson: *Stereospecificity in Organic Chemistry and Enzymology*, Verlag Chemie, Weinheim 1982.
- [163] a) W. C. Holland, R. L. Klein, A. Briggs: *Molekulare Pharmakologie*, Thieme, Stuttgart 1967; b) A. Korolkovas: *Grundlagen der molekularen Pharmakologie*, Thieme, Stuttgart 1974; c) W. G. Richards: *Quantum Pharmacology*, Butterworths, London 1977.
- [164] J. Spanget-Larsen, R. Gleiter, M. Kobayashi, M. E. Engler, P. Shu, D. O. Cowan, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 2855.
- [165] C. Guimon, G. Pfister-Guilouzo, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 7 (1975) 191.
- [166] K. Wittel, E. E. Astrup, H. Bock, G. Graeffe, H. Julsen, *Z. Naturforsch. B* 30 (1975) 862.
- [167] D. A. Sweigart, D. W. Turner, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 5592.
- [168] A. J. Berlinsky, J. F. Carolan, L. Weiler, *Can. J. Chem.* 52 (1974) 3373.
- [169] A. D. Baker, M. A. Brisk, T. J. Venanzi, Y. S. Kwon, S. Sadka, *Tetrahedron Lett.* 1976, 3415.
- [170] F. Bernardi, G. Distefano, A. Modelli, D. Pietropaolo, *J. Organomet. Chem.* 128 (1977) 331.
- [171] A. D. Bain, D. C. Frost, *Can. J. Chem.* 51 (1973) 1245.
- [172] C. Guimon, G. Pfister-Guilouzo, J. L. Larice, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* 74 (1977) 1097.
- [173] H. Bock, G. Wagner, *Angew. Chem.* 84 (1972) 119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 150.
- [174] M. Kobayashi, R. Gleiter, D. L. Coffen, H. Bock, W. Schulz, U. Stein, *Tetrahedron* 33 (1977) 433.
- [175] C. Guimon, M. F. Guimon, G. Pfister-Guilouzo, *Tetrahedron Lett.* 1975, 1413.
- [176] C. Guimon, G. Pfister-Guilouzo, M. Arbelot, *J. Mol. Struct.* 30 (1976) 339.
- [177] F. S. Joergensen, *J. Chem. Res. (S)* 1981, 212.
- [178] T. H. Gan, J. B. Peel, G. D. Willett, *Chem. Phys. Lett.* 51 (1977) 464.
- [179] T. Kobayashi, S. Nagakura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 46 (1973) 1558.
- [180] F. S. Joergensen, L. Norkov-Lauritsen, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 5221.
- [181] F. S. Joergensen, L. Norkov-Lauritsen, R. B. Jensen, G. Schroll, *Tetrahedron* 37 (1981) 3671.
- [182] P. Rademacher, H. Breier, R. Poppek, *Chem. Ber.* 112 (1979) 853.
- [183] C. Fridh, L. Asbrink, B. O. Jonsson, E. Lindholm, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 8 (1972) 85.
- [184] G. Salmona, R. Faure, E. J. Vincent, C. Guimon, G. Pfister-Guilouzo, *J. Mol. Struct.* 48 (1978) 205.
- [185] M. H. Palmer, H. Findlay, R. G. Eggell, *J. Mol. Struct.* 40 (1977) 191.
- [186] L. Asbrink, C. Fridh, B. O. Jonsson, E. Lindholm, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 8 (1972) 215.
- [187] R. J. Suffolk, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 3 (1974) 53.
- [188] M. Ohsaku, A. Imamura, K. Hirao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 51 (1978) 3443.
- [189] J. Spanget-Larsen, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 3 (1974) 369.
- [190] D. M. W. van den Ham, D. van der Meer, *Chem. Phys. Lett.* 12 (1972) 447.
- [191] D. M. W. van den Ham, D. van der Meer, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 2 (1973) 247.
- [192] M. Kunze, H. D. Martin, B. Mayer, noch unveröffentlicht.
- [193] C. R. Brundle, M. B. Robin, H. Basch, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 2196.
- [194] S. Katsumata, K. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 46 (1973) 1342.
- [195] A. Flamini, E. Semperini, G. Condorelli, *Chem. Phys. Lett.* 32 (1975) 365.
- [196] K. Wittel, A. Haas, H. Bock, *Chem. Ber.* 105 (1972) 3865.
- [197] F. T. Chau, C. A. McDowell, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 6 (1975) 365.
- [198] Y. Gaunelle, C. Menard, J. M. Pechine, D. Solgadi, F. Menes, R. Botter, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 7 (1975) 247.
- [199] T. H. Gan, J. B. Peel, G. D. Willett, *J. Mol. Struct.* 44 (1978) 211.
- [200] Y. Hoppilliard, D. Solgadi, *Tetrahedron* 36 (1980) 377.
- [201] R. Botter, F. Menes, Y. Gaunelle, J. M. Pechine, J. M. Solgadi, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 12 (1973) 188.
- [202] F. T. Chau, C. A. McDowell, *J. Mol. Struct.* 34 (1976) 93.
- [203] R. F. Lake, H. Thompson, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 315 (1970) 323.
- [204] R. Manne, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 3 (1974) 327.
- [205] H. Bock, K. Wittel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 602.
- [206] J. Neville, K. Ross, V. Tomlinson, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 4 (1970) 51.
- [207] T. Kobayashi, K. Yokota, S. Nagakura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 48 (1975) 412.
- [208] M. Loudet, M. Grimaud, F. Metras, G. Pfister-Guilouzo, *J. Mol. Struct.* 35 (1976) 213.

- [209] R. S. Brown, *Can. J. Chem.* 54 (1976) 3203.
- [210] J. L. Meeks, J. F. Arnett, D. Larson, S. P. McGlynn, *Chem. Phys. Lett.* 30 (1975) 190.
- [211] S. Chattopadhyay, J. L. Meeks, G. L. Findley, S. P. McGlynn, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 968.
- [212] S. P. McGlynn, J. L. Meeks, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 8 (1976) 85.
- [213] V. Y. Young, K. L. Cheng, *J. Chem. Phys.* 65 (1976) 3187.
- [214] J. Kelder, H. Cefontain, B. R. Higginson, D. R. Lloyd, *Tetrahedron Lett.* 1974, 739.
- [215] A. Bigotto, V. Gallasso, G. Distefano, A. Modelli, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1979, 1502.
- [216] D. Gonbeau, M. Loudet, G. Pfister-Guillouzo, *Tetrahedron* 36 (1980) 381.
- [217] R. Gleiter, M. Kobayashi, N. S. Zefirov, V. A. Palyulin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 235 (1977) 347.
- [218] E. Heilbronner, K. A. Muszkat, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 3818.
- [219] P. Bischof, J. A. Hashmall, E. Heilbronner, V. Hornung, *Tetrahedron Lett.* 1969, 4025.
- [220] S. F. Nielsen, L. A. Grezzo, W. C. Hollinsed, *J. Org. Chem.* 46 (1980) 283.
- [221] N. S. Hush, A. S. Cheung, P. R. Hilton, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 7 (1975) 385.
- [222] L. Klasinc, J. Novak, J. Rieger, M. Scholz, *Monatsh. Chem.* 112 (1981) 697.
- [223] C. Fridh, L. Asbrink, B. O. Jonsson, E. Lindholm, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 8 (1972) 101.
- [224] H. tom Dieck, K. D. Franz, W. Majunke, *Z. Naturforsch. B* 30 (1975) 922.
- [225] R. Schulz, A. Schweig, *Angew. Chem.* 93 (1981) 603; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 570.
- [226] K. E. Gilbert, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 609.
- [227] J. C. Buenzli, H. Olsen, J. P. Snyder, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 614.
- [228] T. Cvitaš, H. Güsten, L. Klasinc, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1977, 962.
- [229] M. V. Andreucci, C. Furlani, L. Alagna, C. Cauletti, *Congr. Naz. Chim. Inorg. Atti*, 13th 1980, 223.
- [230] G. W. Mines, H. Thompson, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 342 (1975) 327.
- [231] A. Schweig, H. Vermeer, U. Weidner, *Chem. Phys. Lett.* 26 (1974) 229.
- [232] T. Prange, J. Drouin, F. Leyendecker, J. M. Conia, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 430.
- [233] M. Almemark, J. E. Baeckvall, C. Moberg, B. Åkermark, L. Asbrink, B. Roos, *Tetrahedron* 30 (1974) 2503.
- [234] S. H. Gerson, S. D. Worley, N. Bodor, J. J. Kaminski, T. W. Flechtner, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 13 (1978) 421.
- [235] P. Livant, K. A. Roberts, M. D. Eggers, S. D. Worley, *Tetrahedron* 37 (1981) 1853.
- [236] D. Ajo, E. Ciliberto, I. Fragala, G. Granozzi, *J. Mol. Struct.* 62 (1980) 189.
- [237] F. Carnovale, T.-H. Gan, J. B. Peel, A. B. Holmes, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1981, 991.
- [238] T. J. O'Donnell, P. R. LeBreton, J. D. Petke, L. L. Shipman, *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 1975.
- [239] M. Kobayashi, R. Gleiter, *Z. Naturforsch. B* 33 (1978) 1057.
- [240] R. Gleiter, N. S. Zefirov, V. A. Palyulin, K. A. Potekhin, E. N. Kurkutova, Y. T. Struchkov, M. Y. Antipin, *Zh. Org. Khim.* 14 (1978) 1630.
- [241] T. Kobayashi, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 7 (1975) 349.
- [242] J. P. Maier, J. F. Muller, T. Kubota, *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 1634.
- [243] J. P. Maier, J. F. Müller, T. Kubota, *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 1641.
- [244] F. Bernardi, A. Bottoni, F. P. Colonna, G. Distefano, U. Folli, P. Vivarelli, *Z. Naturforsch. A* 33 (1978) 959.
- [245] F. Bernardi, F. P. Colonna, P. Dembech, G. Distefano, P. Vivarelli, *Chem. Phys. Lett.* 36 (1975) 539.
- [246] D. G. Streets, T. A. Williams, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 3 (1974) 71.
- [247] S. D. Worley, G. D. Mateescu, C. W. McFarland, R. C. Fort, Jr., C. F. Sheley, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 7580.
- [248] D. A. Demeo, A. J. Yencha, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 4536.
- [249] D. A. Demeo, M. A. El-Sayed, *J. Chem. Phys.* 52 (1970) 2622.
- [250] M. H. Palmer, R. H. Findlay, *Chem. Phys. Lett.* 15 (1972) 416.
- [251] E. Heilbronner, F. Brogli, E. Vogel, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 9 (1976) 227.
- [252] P. Asmus, M. Klessinger, *Tetrahedron* 30 (1974) 2477.
- [253] H. U. Pfeffer, M. Klessinger, G. Erker, W. R. Roth, *Chem. Ber.* 108 (1975) 2923.
- [254] M. Mohraz, C. Batich, E. Heilbronner, P. Vogel, P.-A. Carrupt, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 98 (1979) 361.
- [255] M. Mohraz, J.-Q. Wang, E. Heilbronner, P. Vogel, O. Pilet, *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 568.
- [256] J. P. Delwiche, M. T. Praet, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 7 (1975) 317.
- [257] D. Bougeard, B. Schrader, P. Bleckmann, T. Plessner, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1974, 137.
- [258] F. Marschner, H. Juds, H. Goetz, *Tetrahedron Lett.* 1973, 3983.
- [259] G. Bieri, F. Burger, E. Heilbronner, J. P. Maier, *Helv. Chim. Acta* 60 (1977) 2213.
- [260] G. Bieri, E. Heilbronner, T. Kobayashi, A. Schmelzer, M. J. Goldstein, R. S. Leight, M. Lipton, *Helv. Chim. Acta* 59 (1976) 2657.
- [261] G. Bieri, E. Heilbronner, M. J. Goldstein, R. S. Leight, M. S. Lipton, *Tetrahedron Lett.* 1975, 581.
- [262] P. Bischof, R. Gleiter, E. Heilbronner, V. Hornung, G. Schroeder, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 1645.
- [263] R. W. Hoffmann, R. Schüttler, W. Schäfer, A. Schweig, *Angew. Chem.* 84 (1972) 533; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 511.
- [264] F. Brogli, E. Heilbronner, J. Ipaktschi, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 2447.
- [265] R. W. Hoffmann, A. Riemann, H. D. Martin, B. Mayer, noch unveröffentlicht.
- [266] P. Rademacher, W. Elling, *Liebigs Ann. Chem.* 1979, 1473.
- [267] C. Batich, P. Bischof, E. Heilbronner, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 1 (1973) 333.
- [268] J. C. Bünzli, D. C. Frost, L. Weiler, *Tetrahedron Lett.* 1973, 1159.
- [269] L. N. Domejsmith, K. N. Houk, C. R. Degenhardt, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 100.
- [270] P. Bischof, D. Bosse, R. Gleiter, M. J. Kukla, A. de Meijere, L. A. Paquette, *Chem. Ber.* 108 (1975) 1218.
- [271] R. Gleiter, E. Heilbronner, L. A. Paquette, G. L. Thompson, R. E. Wingard, Jr., *Tetrahedron* 29 (1973) 565.
- [272] R. Askani, R. Gleiter, E. Heilbronner, V. Hornung, H. Musso, *Tetrahedron Lett.* 1971, 4461.
- [273] P. Bischof, R. Gleiter, H. Dürr, B. Ruge, P. Herbst, *Chem. Ber.* 109 (1976) 1412.
- [274] P. Bischof, R. Gleiter, R. Haider, *Angew. Chem.* 89 (1977) 122; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 110.
- [275] A. Schweig, U. Weidner, D. Hellwinkel, W. Krapp, *Angew. Chem.* 85 (1973) 360; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 310.
- [276] C. Batich, E. Heilbronner, E. Rommel, M. F. Semmelhack, J. S. Foos, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 7662.
- [277] Y. Harrada, K. Ohno, K. Seki, H. Inokuchi, *Chem. Lett.* 1974, 1081.
- [278] P. Asmus, M. Klessinger, L. U. Meyer, A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* 1975, 381.
- [279] S. Cradock, R. H. Findlay, M. H. Palmer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974, 1650.
- [280] R. Gleiter, E. Heilbronner, A. de Meijere, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 1029.
- [281] P. Bischof, R. Gleiter, A. de Meijere, L. U. Meyer, *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 1519.
- [282] B. Kovač, E. Heilbronner, H. Prinzbach, K. Weidmann, *Helv. Chim. Acta* 62 (1979) 2841.
- [283] M. T. Reetz, R. W. Hoffmann, W. Schäfer, A. Schweig, *Angew. Chem.* 85 (1973) 45; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 81.
- [284] N. Bodor, M. J. S. Dewar, S. D. Worley, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 19.
- [285] C. Müller, A. Schweig, *Tetrahedron* 29 (1973) 3973.
- [286] U. Weidner, A. Schweig, *J. Organomet. Chem.* 37 (1972) C29.
- [287] U. Weidner, A. Schweig, *Angew. Chem.* 84 (1972) 550; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 537.
- [288] J. C. Bünzli, A. J. Burak, D. C. Frost, *Tetrahedron* 29 (1973) 3735.
- [289] A. Schweig, U. Weidner, J. G. Berger, W. Grahn, *Tetrahedron Lett.* 1973, 557.
- [290] F. Brogli, E. Heilbronner, J. Wirz, E. Kloster-Jensen, R. G. Bergmann, K. P. C. Vollhardt, A. J. Ashe, *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 2620.
- [291] R. Boschi, W. Schmidt, J. C. Gfeller, *Tetrahedron Lett.* 1972, 4107.
- [292] G. P. Ceasar, J. Green, L. A. Paquette, R. E. Wingard, *Tetrahedron Lett.* 1973, 1721.
- [293] B. Albert, H. D. Martin, B. Mayer, noch unveröffentlicht.
- [294] H. Prinzbach, C. Heller, H. D. Martin, noch unveröffentlicht.
- [295] D. Dougherty, J. J. Bloomfield, G. R. Newkome, J. F. Arnett, S. P. McGlynn, *J. Phys. Chem.* 80 (1976) 2212.
- [296] G. Klein, L. A. Paquette, C. W. Doecke, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 1596.
- [297] J. Spanget-Larsen, R. Gleiter, G. Klein, C. W. Doecke, L. A. Paquette, *Chem. Ber.* 113 (1980) 2120.
- [298] A. Greenberg, J. F. Liebmann, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 44.
- [299] J. Spanget-Larsen, C. de Korswagen, M. Eckert-Maksić, R. Gleiter, *Helv. Chim. Acta* 65 (1982) 968.
- [300] W. T. Borden, S. D. Young, D. C. Frost, N. P. C. Westwood, W. L. Joergensen, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 737.
- [301] G. Bieri, E. Heilbronner, E. Kloster-Jensen, A. Schmelzer, J. Wirz, *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 1265.
- [302] P. Bischof, R. Gleiter, H. Hopf, F. T. Lenich, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 5467.
- [303] F. Brogli, J. K. Crandall, E. Heilbronner, E. Kloster-Jensen, S. A. Sojka, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 2 (1973) 455.
- [304] M. C. Böhm, R. Gleiter, *Chem. Ber.* 111 (1978) 3516.
- [305] R. Gleiter, K. Gubernator, W. Grimm, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 1247.
- [306] P. Bischof, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 1677.

- [307] P. Bischof, R. Gleiter, K. Gubernator, R. Haider, H. Musso, W. Schwarz, W. Trautmann, H. Hopf, *Chem. Ber.* 114 (1981) 994.
- [308] R. Gleiter, W. Schäfer, M. Eckert-Maksić, *Chem. Ber.* 114 (1981) 2309.
- [309] J. B. Peel, G. D. Willet, *Chem. Phys. Lett.* 38 (1976) 479.
- [310] H. Bock, H. Stafast, *Tetrahedron* 32 (1976) 855.
- [311] I. Ikemoto, K. Samizo, T. Fujikawa, K. Ishii, T. Ohta, H. Kuroda, *Chem. Lett.* 1974, 785.
- [312] H. Bock, H. Stafast, *Chem. Ber.* 105 (1972) 1158.
- [313] C. Nishijima, H. Nakayama, T. Kabayashi, K. Yokota, *Chem. Lett.* 1975, 5.
- [314] B. J. M. Neijzen, C. A. DeLange, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 14 (1978) 187.
- [315] M. H. Palmer, W. Moyes, M. Spiers, *J. Mol. Struct.* 62 (1980) 165.
- [316] A. Schweig, U. Weidner, R. K. Hill, D. A. Cullison, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 5426.
- [317] J. P. Colpa, K. H. Hauser, D. Schweitzer, *Chem. Phys.* 29 (1978) 187.
- [318] T. Koenig, M. Tuttle, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 1307.
- [319] D. Schweitzer, K. H. Hausser, M. W. Haenel, *Chem. Phys.* 29 (1978) 181.
- [320] V. Boekelheide, W. Schmidt, *Chem. Phys. Lett.* 17 (1972) 410.
- [321] B. Kovač, M. Mohraz, E. Heilbronner, S. Ito, Y. Fukazawa, P. M. Keehn, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 22 (1981) 327.
- [322] B. Kovač, M. Allan, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* 64 (1981) 430.
- [323] E. Haselbach, E. Heilbronner, H. Musso, A. Schmelzer, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 302.
- [324] G. Sedelmeier, Dissertation, Universität Freiburg 1979.
- [325] C. W. Worell, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 3 (1974) 359.
- [326] J. B. Peel, G. D. Willet, *Aust. J. Chem.* 30 (1977) 2571.
- [327] P. C. Burgers, C. W. Worrell, M. P. Groenewewege, *Spectrosc. Lett.* 13 (1980) 381.
- [328] W. Schaefer, A. Schweig, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 824.
- [329] W. Schaefer, A. Schweig, *Tetrahedron Lett.* 1972, 5205.
- [330] R. Botter, Y. Gounelle, Y. Henry, J. Julien, F. Menes, D. Solgadi, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 10 (1977) 393.
- [331] E. J. McAluff, P. Caramella, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 105.
- [332] A. D. Bain, J. C. Bünzli, D. C. Frost, L. Weiler, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 291.
- [333] H. Schmidt, A. Schweig, *Chem. Ber.* 107 (1974) 725.
- [334] C. Müller, A. Schweig, A. G. Anastassiou, J. C. Wetzel, *Tetrahedron* 30 (1974) 4089.
- [335] H. Schmidt, A. Schweig, A. G. Anastassiou, J. C. Wetzel, *Tetrahedron* 32 (1976) 2239.
- [336] R. Gleiter, *Top. Curr. Chem.* 86 (1979) 196.
- [337] W. Schaefer, H. Schmidt, A. Schweig, R. W. Hoffmann, H. Kurz, *Tetrahedron Lett.* 1974, 1953.
- [338] B. J. M. Neijzen, R. F. Schmitz, G. W. Klumpp, C. A. DeLange, *Tetrahedron* 31 (1975) 873.
- [339] R. S. Brown, *Can. J. Chem.* 54 (1976) 3206.
- [340] K. B. Astin, K. Mackenzie, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1975, 1004.
- [341] R. Gleiter, R. Bartetzko, P. Hoffmann, H. D. Scharf, *Angew. Chem. 89* (1977) 414; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 400.
- [342] R. Bartetzko, R. Gleiter, J. L. Muthard, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5589.
- [343] M. C. Böhm, R. Gleiter, *Tetrahedron* 35 (1979) 675.
- [344] S. Millefiori, A. Millefiori, *Can. J. Chem.* 59 (1981) 821.
- [345] R. S. Brown, *Can. J. Chem.* 54 (1976) 642.
- [346] H. D. Martin, C. Heller, J. Werf, *Chem. Ber.* 107 (1974) 1393.
- [347] P. Bischof, E. Heilbronner, H. Prinzbach, H. D. Martin, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 1072.
- [348] R. Gleiter, P. Bischof, W. E. Volz, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 8.
- [349] P. Bruckmann, M. Klessinger, *Angew. Chem. 84* (1972) 543; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 524.
- [350] D. J. Pasto, T. P. Fehlner, M. E. Schwartz, H. F. Baney, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 530.
- [351] M. J. S. Dewar, G. J. Fonken, T. B. Jones, D. E. Minter, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1976, 764.
- [352] P. E. Schipper, M. N. Paddon-Row, *Aust. J. Chem.* 35 (1982) 1755.
- [353] L. A. Paquette, F. Bellamy, G. J. Wells, M. C. Böhm, R. Gleiter, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7122.
- [354] R. Gleiter, R. Haider, I. Murata, R. M. Pagni, *J. Chem. Res. S* 1979, 72.
- [355] V. V. Plemenkov, Kh. Z. Giniyatov, Ya. Ya. Villem, N. V. Villem, L. S. Surmina, I. G. Bolesov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 254 (1980) 456.
- [356] L. A. Paquette, L. W. Hertel, R. Gleiter, M. C. Böhm, M. A. Beno, G. G. Christoph, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7106.
- [357] F. Scully, T. Nylund, F. Palensky, H. Morrison, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7352.
- [358] L. A. Paquette, A. Y. Ku, C. Santiago, M. D. Rozeboom, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 5972.
- [359] L. A. Paquette, C. C. Liao, R. L. Burson, R. E. Wingard, Jr., C. N. Shih, J. Fayos, J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 6935.
- [360] J.-P. Stadelmann, J. Vogt, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 35 (1980) 83.
- [361] C. Batich, E. Heilbronner, E. Vogel, *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 2288.
- [362] H. D. Martin, C. Heller, B. Mayer, H. D. Beckhaus, *Chem. Ber.* 113 (1980) 2589.
- [363] H. D. Martin, M. Kunze, H. D. Beckhaus, R. Walsh, R. Gleiter, *Tetrahedron Lett.* 1979, 3069.
- [364] H. D. Martin, P. Pföhler, *Angew. Chem.* 90 (1978) 901; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 847.
- [365] W. Schmidt, B. T. Wilkins, *Tetrahedron* 28 (1972) 5649.
- [366] H. Dür, R. Gleiter, *Angew. Chem.* 90 (1978) 591; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 559.
- [367] Y. Zhong-zhi, E. Heilbronner, S. Eltamany, H. Hopf, B. Kovac, *Helv. Chim. Acta* 64 (1981) 1991.
- [368] M. D. Brown, J. Hudec, J. M. Mellor, *Chem. Commun.* 1971, 1640.
- [369] F. S. Joergensen, L. Carlsen, F. Duus, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1350.
- [370] R. S. Brown, R. W. Marcinko, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 6500.
- [371] D. Chadwick, D. C. Frost, L. Weiler, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 4962.
- [372] L. Weiler, D. Chadwick, D. C. Frost, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 4320.
- [373] L. N. Domelsmith, P. D. Mollere, K. N. Houk, R. C. Hahn, R. P. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2959.
- [374] I. D. Reingold, W. Schmidt, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2121.
- [375] H. Prinzbach, G. Fischer, G. Rihs, G. Sedelmeier, E. Heilbronner, Z. Yang, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 1251.
- [376] M. Kajitani, A. Sugimori, N. Sato, K. Seki, H. Inokuchi, Y. Harada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 52 (1979) 2199.
- [377] R. H. Findley, M. H. Palmer, A. J. Downs, R. G. Egddell, R. Evans, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 1307.
- [378] E. Beck, P. Hofmann, A. Sieber, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 4683.
- [379] M. F. Guimon, C. Guimon, F. Metras, G. Pfister-Guillouzo, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 2078.
- [380] J. Daintith, J. P. Maier, D. A. Sweigart, D. W. Turner in: D. A. Shirley: *Electron Spectroscopy*, North-Holland, Amsterdam 1972, S. 289.
- [381] J. J. Worman, E. A. Schmidt, E. S. Olson, W. P. Jensen, R. D. Schultz, *Spectrochim. Acta A* 32 (1976) 1415.
- [382] R. Gleiter, J. Spanget-Larsen, *Top. Curr. Chem.* 86 (1979) 139.
- [383] A. W. Potts, H. J. Lempka, D. G. Streets, W. C. Price, *Phil. Trans. R. Soc. London Ser. A* 268 (1970) 59.
- [384] A. H. Cowley, M. J. S. Dewar, M. Lattman, J. L. Mills, M. McKee, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3349.
- [385] F. T. Chau, C. A. McDowell, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 6 (1975) 357.
- [386] A. Schweig, U. Weidner, G. Manuel, *Angew. Chem.* 84 (1972) 899; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 837.
- [387] I. Bertoti, S. Craddock, E. A. V. Ebsworth, R. A. Whiteford, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 937.
- [388] M. F. Guimon, C. Guimon, G. Pfister-Guillouzo, *Tetrahedron Lett.* 1975, 441.
- [389] R. Hoffmann, E. Heilbronner, R. Gleiter, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 706.
- [390] C. Batich, E. Heilbronner, M. F. Semmelhack, *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 2110.
- [391] M. Bloch, E. Heilbronner, T. B. Jones, J. L. Ripoll, *Heterocycles* 11 (1978) 443.
- [392] S. F. Nelsen, W. C. Hollinsed, L. A. Grezzo, W. P. Parmelee, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 7347.
- [393] L. A. Paquette, H. C. Berk, C. R. Degenhardt, G. D. Ewing, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4764.
- [394] H. Schmidt, A. Schweig, A. G. Anastassiou, H. Yamamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 218.
- [395] K. Gubernator, R. Gleiter, *Chem. Ber.* 115 (1982) 3811.
- [396] V. Balaji, K. D. Jordan, P. D. Burrow, M. N. Paddon-Row, H. K. Patney, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6849.
- [397] a) R. S. Brown, *Can. J. Chem.* 54 (1976) 805; 53 (1975) 3439; b) R. Gleiter, P. Schang, W. Adam, H. Eggelte, I. Erden, A. J. Bloodworth, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 19 (1980) 223.
- [398] a) S. W. Staley, M. D. Björke, J. C. Giordan, M. R. McMillan, J. H. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7057; b) J. Giordan, M. R. McMillan, J. H. Moore, S. W. Staley, *ibid.* 102 (1980) 4870.
- [399] H. J. Dewey, R. D. Miller, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5298.
- [400] R. Carnovale, T. H. Gan, J. B. Peel, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 16 (1979) 87.
- [401] F. Brogli, W. Eberbach, E. Haselbach, E. Heilbronner, V. Hornung, D. M. Lemal, *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 1933.
- [402] J. Witz, *Helv. Chim. Acta* 59 (1976) 1647.
- [403] G. G. Christoph, J. L. Muthard, L. A. Paquette, M. C. Böhm, R. Gleiter, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7782.
- [404] T. H. Gan, J. B. Peel, G. D. Willett, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 1977, 965.
- [405] K. W. Shen, N. A. Kuebler, *Tetrahedron Lett.* 1973, 2145.

- [406] W. Grimme, L. Schumachers, R. Gleiter, K. Gubernator, *Angew. Chem.* 93 (1981) 98; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 113.
- [407] K. N. Houk, R. W. Strozier, C. Santiago, R. W. Gandour, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 5183.
- [408] C. Santiago, K. N. Houk, G. J. DeCicco, L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 692.
- [409] B. Kovač, M. Allan, E. Heilbronner, J. P. Maier, R. Gleiter, M. W. Haezel, P. M. Keehn, J. A. Reiss, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 19 (1980) 167.
- [410] L. A. Paquette, C. W. Doecke, G. Klein, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 7599.
- [411] N. Bodor, J. J. Kaminski, S. D. Worley, R. J. Coltan, T. H. Lee, J. W. Rabalais, *J. Pharm. Sci.* 63 (1974) 1387.
- [412] E. Heilbronner, E. Honegger, N. Heß, H. D. Martin, B. Mayer, T. Urbanek, noch unveröffentlicht.
- [413] H. D. Martin, B. Mayer, A. Fava, noch unveröffentlicht.
- [414] D. Dougherty, R. L. Blankspoor, S. P. McGlynn, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 16 (1979) 245.
- [415] M. F. Guimon, C. Guimon, F. Metras, G. Pfister-Guillouzo, *Can. J. Chem.* 54 (1976) 146.
- [416] H. G. Guttenberg, H. J. Bestmann, F. L. Dickert, F. S. Joergensen, J. P. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 159.
- [417] H. D. Martin, B. Mayer, A. Ofring, noch unveröffentlicht.

ZUSCHRIFTEN

Autoren, die einen Beitrag in der Rubrik „Zuschriften“ veröffentlichen wollen, werden gebeten, sich bei der Abfassung ihres Manuskriptes an die Richtlinien zu halten, die am Anfang eines jeden Heftes nach dem Inhaltsverzeichnis wiedergegeben sind.

Gleichgewichte bei der Bildung von A_4B_3 -Molekülen**

Von Roger Blachnik* und Ulrike Wickel

Moleküle des Formeltyps A_4B_3 (Fig. 1) mit den Zusammensetzungen $P_xAs_{4-x}S_3$ und $P_4S_xSe_{3-x}$ ($x = 1, 2, 3$ bzw. 1, 2) wurden bisher nur in Mischkristallen nachgewiesen^[5,6], die sich aus Schmelzen mit den reinen Komponenten bilden.

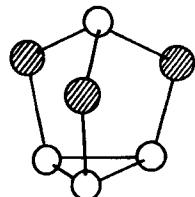


Fig. 1. Struktur der Moleküle des A_4B_3 -Typs. $\circ = P, As$; $\otimes = S, Se$.

Eine Isolierung gelang uns nun durch HPLC-Trennung an einer RP-18-Säule (Lösungsmittel CS_2 , Elutionsmittel Methanol-Wasser). Ähnlich hatten Steudel et al.^[7] schon $S_{8-x}Se_x$ -Gemische durch Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie getrennt. Die Konzentrationen der einzelnen Spezies in den Mischungen konnten vorher nur näherungsweise aus Massenspektren ermittelt werden. Unter der Annahme, daß sich die Extinktionskoeffizienten der Moleküle in den Reihen $P_xAs_{4-x}S_3$ und $P_4S_xSe_{3-x}$ linear mit x ändern, berechneten wir aus den Daten der HPLC-Messungen die in Fig. 2 dargestellten Konzentrationskurven.

[*] Prof. Dr. R. Blachnik, U. Wickel
Anorganische Chemie, Fachbereich 8 der Universität –
Gesamthochschule
Postfach 101240, D-5900 Siegen

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

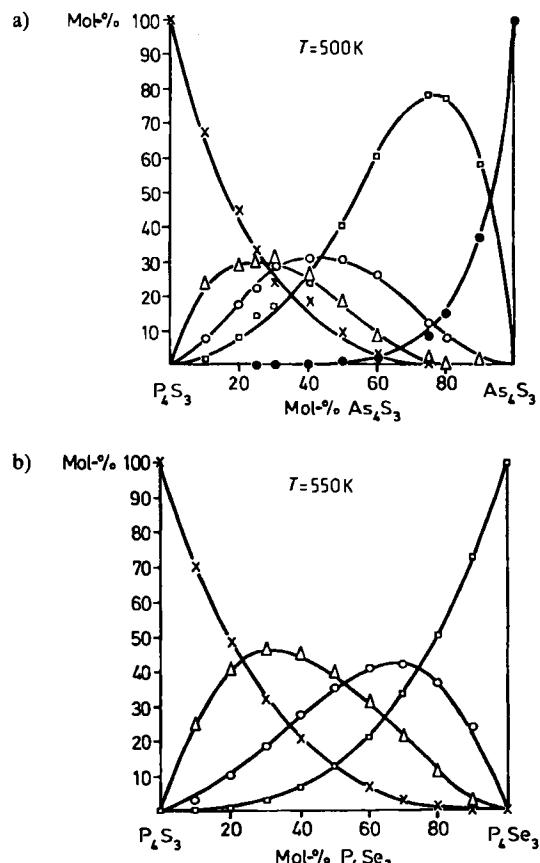
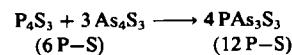


Fig. 2. a) Konzentrationsverläufe im System P_4S_3/As_4S_3 für P_4S_3 (x), P_3AsS_3 (Δ), $P_2As_2S_3$ (\circ), PAs_3S_3 (\square), As_4S_3 (\bullet). b) Konzentrationsverläufe im System P_4S_3/P_4Se_3 für P_4S_3 (x), P_4S_2Se (Δ), P_4SSe_2 (\circ), P_4Se_3 (\square).

Die Ergebnisse verdeutlichen den Einfluß der Bindungsenergien auf die Bildung der verschiedenen Spezies. Im System P_4S_3/P_4Se_3 wird die Zahl der Phosphor-Chalkogen-Bindungen durch die entstandenen „gemischten“ Moleküle nicht verändert; die Reaktion ist also Entropie-kontrolliert, und daher ist die Verteilung der Produkte statistisch und temperaturunabhängig. Die Bindungsenergie einer PS-Bindung ist höher als die einer AsS-Bindung; für die Reaktion



resultiert daher ein beträchtlicher Energiegewinn. In Mischungen von P_4S_3 mit As_4S_3 entsteht deshalb bevorzugt