

Die Elektronenstruktur von 1,4-disubstituierten Butanetetronen

Rolf Gleiter* und Walter Dobler

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 11. Mai 1984

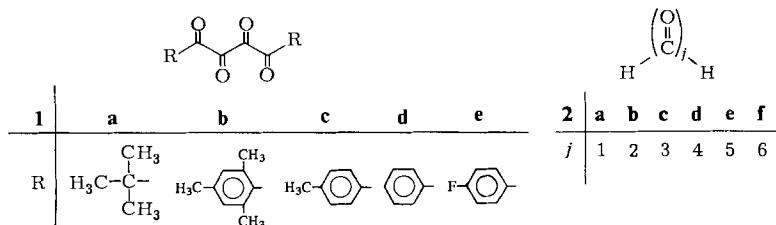
Die He(I)-Photoelektronen(PE)-Spektren der 1,4-disubstituierten Butanetetrone **1a – e** wurden gemessen und anhand semiempirischer Rechnungen zugeordnet. Bei **1a – e** wurden die ersten Banden Ionisationen aus Linearkombinationen der einsamen Elektronenpaare an den Sauerstoffen und im Fall von **1b – e** noch zusätzlich Ionisationen aus den aromatischen π -Orbitalen zugeordnet. Der Vergleich zwischen den PE-Banden von **1d**, 1,3-Diphenyl-1,2,3-propantrione, Benzil und Benzophenon zeigt, daß die Aufspaltung zwischen den n-Orbitalenergien einem Grenzwert von etwa 3 eV zustrebt. Die Wechselwirkung zwischen den n-Orbitalen, den n-Orbitalen und dem σ -Gerüst (Through-Space- und Through-Bond-Wechselwirkung) in den vic. Di-, Tri- und Tetraketonen **2b – d** wird anhand von lokalisierten Orbitalen, die nach der INDO-Methode erhalten werden, diskutiert.

The Electronic Structure of 1,4-Disubstituted Butanetetrones

The He(I) photoelectron (PE) spectra of the disubstituted butanetetrones **1a – e** have been recorded. The assignment of the first PE bands is based on semiempirical calculations. For **1a – e** the first bands could be assigned to ionization events from lone pair combinations on the oxygen atoms and in the case of **1b – e** additionally to ionizations from π -orbitals localized on the aromatic rings. The comparison between the PE bands of **1d**, 1,3-diphenyl-1,2,3-propanetrione, benzil, and benzophenone yields the result that the energy split between the n-orbital energies converges towards a value of about 3 eV. The interactions among the lone pairs and between lone pairs and the σ frame in **2b – d** are discussed, based on INDO calculations using localized orbitals.

Die vic. Di- und Tetraketone sind interessante Modellverbindungen zum Studium der Wechselwirkungen zwischen benachbarten Carbonylgruppen. Während solche Wechselwirkungen bei α -Diketonen relativ häufig studiert wurden^{1,2}, sind entsprechende Untersuchungen an vic. Triketonen^{3–6} und vic. Tetraketonen wesentlich seltener^{7,8}.

In dieser Arbeit berichten wir über unsere Untersuchungen zur Elektronenstruktur der vic. Tetraketone **1a – e** mit Hilfe der He(I)-Photoelektronen(PE)-Spektroskopie.

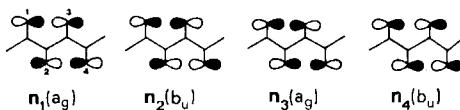


Für die vier 2p-Orbitale an den vier Sauerstoffatomen in **1** lassen sich folgende vier symmetrieadaptierte Linearkombinationen angeben, die in (1) schematisch dargestellt sind.

$$\begin{aligned} n_1 &= 1/2(p_1 - p_2 + p_3 - p_4) \\ n_2 &= 1/2(p_1 - p_2 - p_3 + p_4) \\ n_3 &= 1/2(p_1 + p_2 - p_3 - p_4) \\ n_4 &= 1/2(p_1 + p_2 + p_3 + p_4) \end{aligned} \quad (1)$$

Unter der Voraussetzung, daß **1** C_{2h} -Symmetrie besitzt, gehören $n_1 - n_4$ den irreduziblen Repräsentationen A_g und B_u an.

Wenn wir für **1a** und **1c–e** ähnliche Abstandsverhältnisse annehmen, wie sie für **1b**⁹⁾ und für einige vic. Triketone^{10–13)} nachgewiesen wurden (O–O-Abstand größer als 290 pm), können wir davon ausgehen, daß die räumliche Wechselwirkung zwischen den 2p-Orbitalen an den Sauerstoffatomen O(1) – O(4) klein ist.



Die Wechselwirkung von $n_1 - n_4$ mit den entsprechenden σ -Orbitalen des Kohlenstoffgerüsts sollte dagegen groß und mit der σ -n-Wechselwirkung vergleichbar sein, die bei den bis jetzt untersuchten vic. Triketonen beobachtet wurde⁴⁾. So zeigen die PE-spektroskopischen Untersuchungen an Indantrion^{4a)}, Tetramethylcyclopentantrion^{4a)} und Cyclopentantrion^{4d)} lauter vic. Trione mit einem O–O-Abstand von über 290 pm^{11–13)}, eine Aufspaltung von 2.8 eV zwischen den Banden, die Ionisierungen aus den n-Orbitalen zugeordnet werden. Neben den Ionisierungsenergien der n-Orbitale und der daraus abzulesenden n- σ -Wechselwirkung interessierte uns noch der Vergleich mit den PE-Ergebnissen an α -Diketonen und vic. Triketonen. Dieser Vergleich sollte uns Auskunft geben über die Aufspaltung der n-Orbitale als Funktion der CO-Gruppen im Molekül.

PE-Spektren

In Abb. 1 sind die PE-Spektren der Verbindungen **1a**, **d** und **e** abgebildet. Bei **1a** finden wir zwei Peaks (8.84 und 10.14 eV) zusammen mit einer deutlich erkennbaren Schulter, die vom Rest der stark überlappenden Banden abgesetzt sind. Im Spektrum von **1d** beobachteten wir drei Peaks unterhalb 12 eV mit einem Flächenverhältnis von etwa 1:5:1. Der zweite breite Peak zeigt eine deutlich erkennbare Schulter (Bande ②) bei 10.2 eV, wir ordnen ihm fünf stark überlappende Banden zu. Im Spektrum von **1e** sind vier Peaks bei niedriger Ionisierungsenergie deutlich abgesetzt. Das Verhältnis der Flächen unter den Peaks ergibt 1:2:3:1.

Zur Zuordnung der Spektren nehmen wir die Gültigkeit von Koopmans' Theorem an¹⁴⁾. Diese Annahme besagt, daß die gemessene vertikale Ionisierungsenergie ($I_{v,j}$) gleich der berechneten negativen Orbitalenergie ($-\epsilon_j$) gesetzt werden kann.

$$I_{v,j} = -\epsilon_j \quad (2)$$

Bei dieser Näherung wird angenommen, daß die für den Grundzustand berechneten Wellenfunktionen auch die Kationenzustände befriedigend beschreiben. Obwohl dies eine sehr grobe Näherung sein sollte, zeigt es sich, daß bei größeren organischen Molekülen die Koopmans'sche Näherung für die äußeren Valenzelektronen gültig ist.

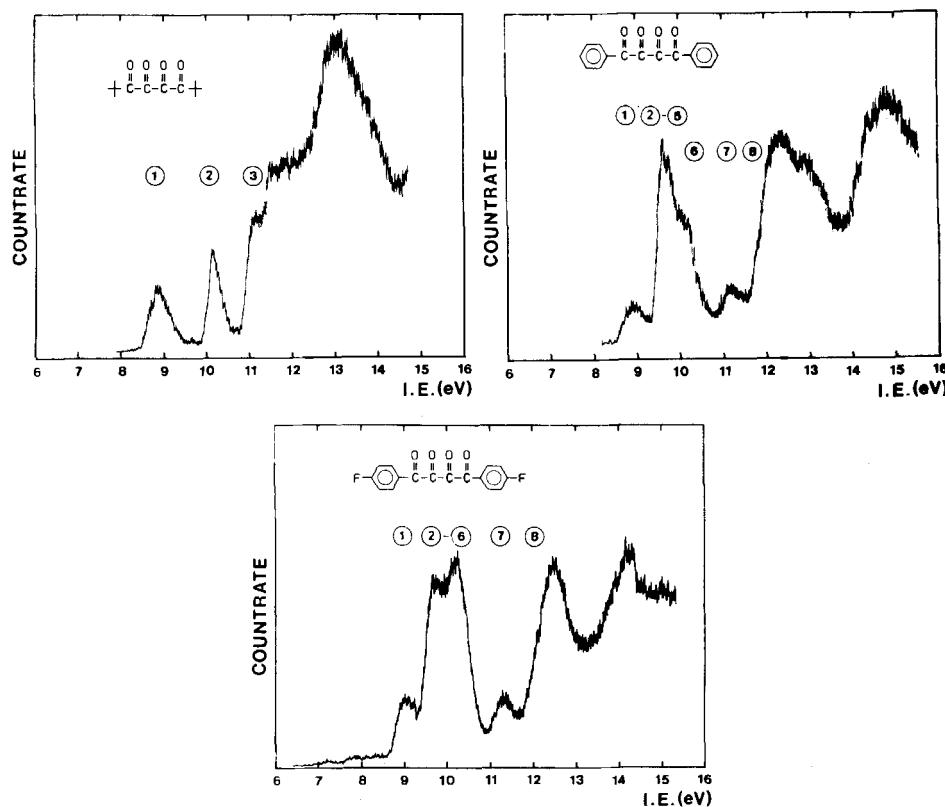


Abb. 1. PE-Spektren von **1a**, **d** und **e**

Molekülorbital(MO)-Rechnungen an **2d** als Modell für **1a – e** zeigen, daß die vier höchsten besetzten Niveaus ("n₁" – "n₄") am besten als Linearkombinationen zwischen den semilokalisierten MOs n₁ – n₄ und dem σ-Gerüst beschrieben werden können. Kontur-Diagramme von "n₁" – "n₄" nach einer MNDO-Rechnung an **2d** unter der Annahme von C_{2h}-Symmetrie sind in Abb. 2 gezeichnet. Die Rechnungen an **2d** zeigen, daß sich die Orbitalenergien beim Übergang von der *trans*-koplanaren – über die helicale – zur *cis*-koplanaren Konformation kaum ändern.

In Tab. 1 sind die gemessenen Ionisierungsenergien für **1a – e** angegeben.

Zur Zuordnung sind in Tab. 2 die Ergebnisse von MINDO/3¹⁵⁾-Modellrechnungen an **1d** und **2d** aufgeführt. Für beide Verbindungen wird C_{2h}-Symmetrie angenommen. Im Fall von **2d** werden die Orbitale "n₁" – "n₄" (vgl. Abb. 2) als die vier höchsten besetzten MOs vorausgesagt. Es liegt deshalb nahe, die Banden ① – ④ im PE-Spektrum von

1a einer Ionisation aus den Orbitalen “ n_1 ” – “ n_3 ” zuzuordnen. Diese Zuordnung stimmt mit der von *Kroner* und *Strack* für **1a** angegebenen⁸⁾ überein. In Übereinstimmung mit den Modellrechnungen an **2d** ist der Abstand zwischen Bande ① und ② im PE-Spektrum von **1a** etwas größer (1.3 eV) als zwischen Bande ② und ③ (1.0 eV). Ein Vergleich der Halbwertsbreite zwischen den Banden ① und ② im PE-Spektrum von **1a** zeigt die größere Halbwertsbreite für Bande ①. Dies wird erwartet, da der σ -Anteil an der Wellenfunktion von $9a_g$ (“ n_1 ”) größer ist als bei $8b_u$ (“ n_2 ”) (vgl. Abb. 2).

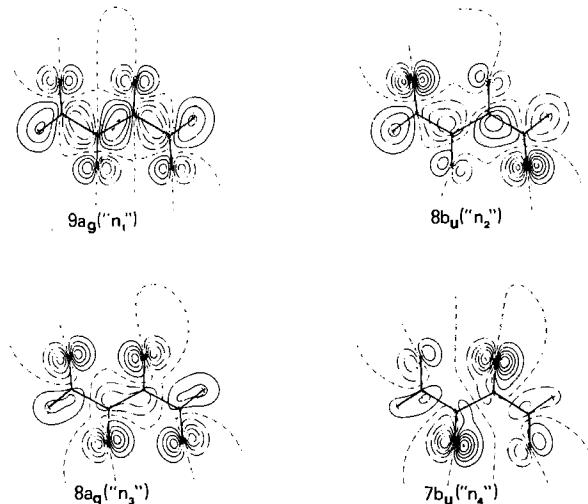


Abb. 2. Kontur-Diagramme der vier höchsten besetzten kanonischen Molekülorbitale (“ n_1 ” – “ n_4 ”) von **2d** nach MNDO

Anhand der Rechenergebnisse für **1d** (Tab. 2) schlagen wir folgende Zuordnung des PE-Spektrums vor: Bande ① entspricht der Ionisation aus dem “ n_1 ”-Orbital, Bande ② – ⑤ einer Ionisation aus den hochliegenden π -Orbitalen $5b_g$ (π_4), $5a_u$ (π_3), $4b_g$ (π_2) und $4a_u$ (π_1) der Phenylringe, die untenstehend schematisch angegeben sind. Die Banden ⑥, ⑦ und ⑧ können den MOs $19b_u$ (“ n_2 ”), $19a_g$ (“ n_3 ”) und $16b_u$ (“ n_4 ”) zugeordnet werden. Eine analoge Zuordnung ergibt sich für die anderen Arylderivate **1b**, **c** und **e** (vgl. Tab. 1). Danach sollte der Abstand “ n_1 ” – “ n_2 ” und “ n_2 ” – “ n_3 ” bei allen untersuchten Verbindungen etwa gleich groß sein (vgl. Abb. 3), was den Erwartungen entspricht.



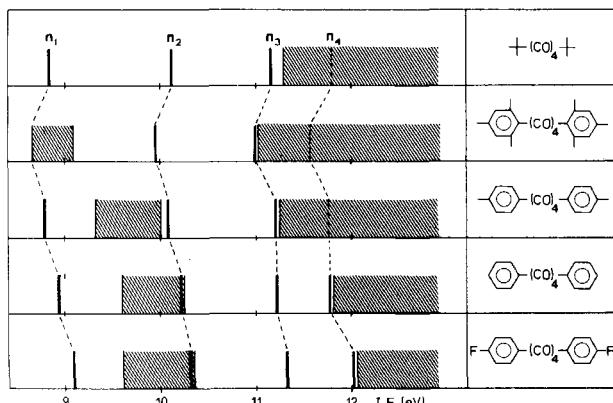
Im Fall von **1b** und **c** ist die Bande, die einer Ionisierung aus “ n_4 ” entspricht, nicht mehr erkennbar, da sie von σ -Banden überlagert wird. Bei **1e**, bei dem die σ -Banden infolge des „Fluoreffekts“¹⁷⁾ abgesenkt sind, ist Bande ⑧ als Schulter erkennbar.

Tab. 1. Vertikale Ionisierungsenergien (eV) von **1a – e** und ihre Interpretation. Die Definition von "n₁" – "n₄" und π₁ – π₄ ist im Text gegeben

Verbindung	Banden	$I_{v,j}$	Zuordnung	Verbindung	Banden	$I_{v,j}$	Zuordnung
1a	①	8.84	"n ₁ "	1d	①	8.9	"n ₁ "
	②	10.14	"n ₂ "		② – ⑤	9.6 – 10.0	{ π ₄ , π ₃ π ₂ , π ₁ }
	③	11.20	"n ₃ "		⑥	10.2	"n ₂ "
1b	① – ⑤	8.6 – 9.5	{ "n ₁ ", π ₄ , π ₃ π ₂ , π ₁ }	1e	⑦	11.2	"n ₃ "
	⑥	10.0	"n ₂ "		⑧	11.8	"n ₄ "
	⑦	11.0	"n ₃ "		①	9.1	"n ₁ "
	⑥	10.1	"n ₂ "		② – ⑥	9.4 – 10.4	{ π ₄ , π ₃ π ₂ , π ₁ , "n ₂ "}
1c	①	8.8	"n ₁ "		⑦	11.3	"n ₃ "
	② – ⑤	9.3 – 10.3	{ π ₄ , π ₃ π ₂ , π ₁ }		⑧	12.1	"n ₄ "
1d	①	8.84	"n ₁ "				
	②	10.14	"n ₂ "				
1e	①	9.1	"n ₁ "				
	②	10.2	"n ₂ "				
2d	9.5	9 a _g ("n ₁ ")		2d	9.5	9 a _g ("n ₁ ")	
	11.26	8 b _u ("n ₂ ")			11.26	8 b _u ("n ₂ ")	
3d	12.03	8 a _g ("n ₃)		3d	12.03	8 a _g ("n ₃)	
	12.05	7 b _u ("n ₄)			12.05	7 b _u ("n ₄)	

Tab. 2. Berechnete Orbitalenergien (eV) für **1d** und **2d** nach der MINDO/3-Methode

Verbindung	$-E_j$ (MINDO/3)	Verbindung	$-E_j$ (MINDO/3)
1d	8.34 20 a _g ("n ₁) 9.45 5 b _g (π ₄) 9.45 5 a _u (π ₃) 9.53 4 b _g (π ₂) 9.53 4 a _u (π ₁) 9.89 19 b _u ("n ₂) 10.49 19 a _g ("n ₃) 11.77 16 b _u ("n ₄)	2d	9.5 9 a _g ("n ₁) 11.26 8 b _u ("n ₂) 12.03 8 a _g ("n ₃) 12.05 7 b _u ("n ₄)

Abb. 3. Korrelation der ersten Banden in den PE-Spektren von **1a – e**

In Abb. 3 sind die ersten Banden der gemessenen Spektren miteinander korreliert. Wir finden beim Übergang von **1b** zu **c** und **e** eine stärkere Absenkung der π -Banden, verglichen zu den n-Banden. Dies wird erwartet, da die Methylgruppen auf das π -System sowohl einen induktiven als auch einen hyperkonjugativen Effekt ausüben. Auf die n-Orbitale wirkt sich dagegen nur der induktive Effekt aus. Der Vergleich **1d** – **e** zeigt, daß die Lage der π -Banden praktisch konstant bleibt, die σ -Banden dagegen abgesenkt werden.

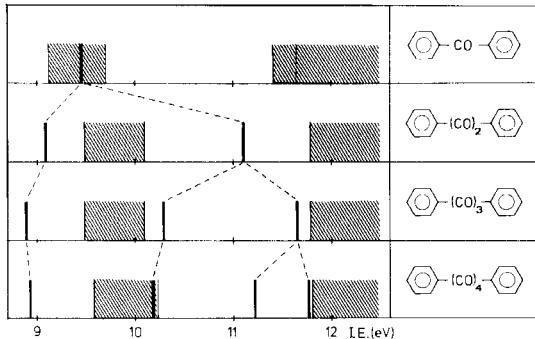


Abb. 4. Vergleich zwischen den gemessenen ersten Banden der PE-Spektren von Benzophenon, Benzil, 1,3-Diphenyl-1,2,3-propantrion und **1d**

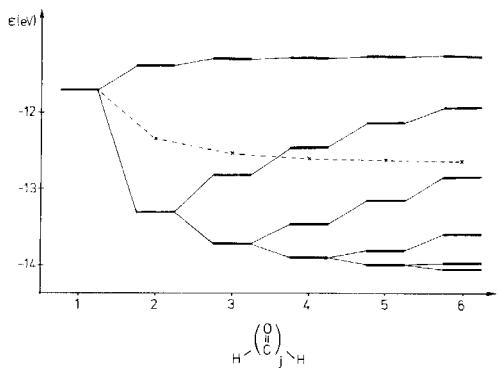


Abb. 5. Berechnete n-Orbitalenergien für **2a** – **f**. Die arithmetischen Mittelwerte (x) der berechneten "n"-Orbitalenergien sind durch eine gestrichelte Linie miteinander verbunden

In Abb. 4 haben wir die ersten Banden der PE-Spektren von Benzophenon¹⁸⁾, Benzil¹⁹⁾, 1,3-Diphenyl-1,2,3-propantrion²⁰⁾ und **1d** miteinander verglichen. Dieser Vergleich zeigt, daß die Zunahme der Gesamtaufspaltung der n-Banden mit jeder zusätzlichen CO-Gruppe geringer wird und einem Grenzwert von ca. 3 eV zustrebt. Damit in Übereinstimmung sind Rechenergebnisse an den vic. Polyketonen **2a** – **f**. Die höchsten besetzten MOs von **2a** – **f** sind in Abb. 5 aufgetragen. Auch hier zeigt sich, daß sich die vorausgesagte Aufspaltung zwischen " n_i^0 " und " n_j^0 " ab $j = 4$ nur noch sehr wenig ändert und schnell gegen einen endlichen Wert konvergiert. Dasselbe gilt für das arithmetische Mittel der "n"-Orbitale, das ebenfalls in Abb. 5 angegeben ist. Nach den Rechnungen

ergeben die "n"-MOs der vic. Polyketone ein Energieband mit starker σ -Beteiligung, das mit zunehmender Anzahl der CO-Gruppen immer dichter besetzt wird.

Through-Space- und Through-Bond-Wechselwirkung in 2

Zur quantitativen Analyse der Wechselwirkung in vic. Polycarbonylen im Rahmen einer „Through-Space“- und „Through-Bond“-Wechselwirkung wenden wir ein Verfahren an, das zuerst von *Heilbronner* und *Schmelzer*²¹⁾ vorgeschlagen wurde. Dabei werden die besetzten kanonischen Molekülorbitale (CMOs) φ_i nach *Edmiston* und *Ruedenberg*²²⁾ in einen Satz lokalisierter MOs (LMOs) λ_i transformiert.

Im Fall der vicinalen Di-, Tri- und Tetracarbonyle **2b**–**d** sollen die an den Sauerstoffzentren lokalisierten einsamen Elektronenpaare mit λ_{aa} und λ_{bb} für **2b**, λ_{aa} , λ_{bb} und λ_{cc} für **2c** sowie λ_{aa} , λ_{bb} , λ_{cc} und λ_{dd} für **2d** bezeichnet werden.

Die diagonalen Matrixelemente $F_{\lambda,ii} = \langle \lambda_i | F | \lambda_i \rangle$ für $i = a-d$ in unserem Beispiel und die entsprechenden nichtdiagonalen Elemente $F_{\lambda,ij} = \langle \lambda_i | F | \lambda_j \rangle$ für $i \neq j = a-d$ ergeben für **2b**–**d** nach einem modifizierten INDO-Verfahren²³⁾ die in Tab. 3 aufgeführten Werte. Die $F_{\lambda,ii}$ -Terme stellen die Energieniveaus der lokalisierten Orbitale λ_{ii} dar, während die $F_{\lambda,ij}$ -Terme ein Maß für die räumliche Wechselwirkung („Through-Space“) zwischen den lokalisierten Orbitalen $\lambda_{aa}-\lambda_{dd}$ darstellen. Die nach der Diagonalsierung der entsprechenden Matrizen für **2b**–**d** resultierenden Orbitalenergien $\varepsilon_1 - \varepsilon_4$ der symmetrieadaptierten semilokalisierten MOs (SLMOs) $n_1 - n_4$ sind ebenfalls in Tab. 3 aufgeführt. In Abb. 6 sind die Basisorbitalenergien der lokalisierten Orbitale ($F_{\lambda,ii}$) sowie die durch Through-Space-Wechselwirkung resultierenden Orbitalenergien ($\varepsilon_1 - \varepsilon_4$) für **2c** und **d** aufgezeichnet. Es resultiert die erwartete Reihenfolge, die bindenden Linearkombinationen sind stabiler als die antibindenden Linearkombinationen.

Tab. 3. Matrixelemente zwischen den an den Sauerstoffzentren lokalisierten Orbitalen $\lambda_{aa}-\lambda_{dd}$ von **2b**–**d** sowie die Orbitalenergien $\varepsilon_1 - \varepsilon_4$ der symmetrieadaptierten semilokalisierten Orbitale $n_1 - n_4$. Alle Werte in eV

Verbindung	Matrixelemente	Orbitalenergien
2b	$F_{\lambda,aa} = F_{\lambda,bb} = -15.48$	$\varepsilon_1 = -15.2$
	$F_{\lambda,ab} = -0.29$	$\varepsilon_2 = -15.78$
2c	$F_{\lambda,aa} = F_{\lambda,cc} = -14.36$	$\varepsilon_1 = -14.13$
	$F_{\lambda,bb} = -14.61$	$\varepsilon_2 = -14.59$
	$F_{\lambda,ab} = 0.23$	$\varepsilon_3 = -14.61$
	$F_{\lambda,ac} = F_{\lambda,bc} = -0.006$	
2d	$F_{\lambda,aa} = F_{\lambda,dd} = -14.61$	$\varepsilon_1 = -14.46$
	$F_{\lambda,bb} = F_{\lambda,cc} = -15.30$	$\varepsilon_2 = -14.55$
	$F_{\lambda,ad} = -0.02$	$\varepsilon_3 = -15.17$
	$F_{\lambda,ab} = -0.28$	$\varepsilon_4 = -15.63$
	$F_{\lambda,ac} = -0.17$	

Der Unterschied zwischen den Orbitalenergien $\varepsilon_1 - \varepsilon_4$ der SLMOs und den CMOs ergibt den Through-Bond-Anteil. In Abb. 6 sind jeweils rechts die CMOs für **2c** und **d**

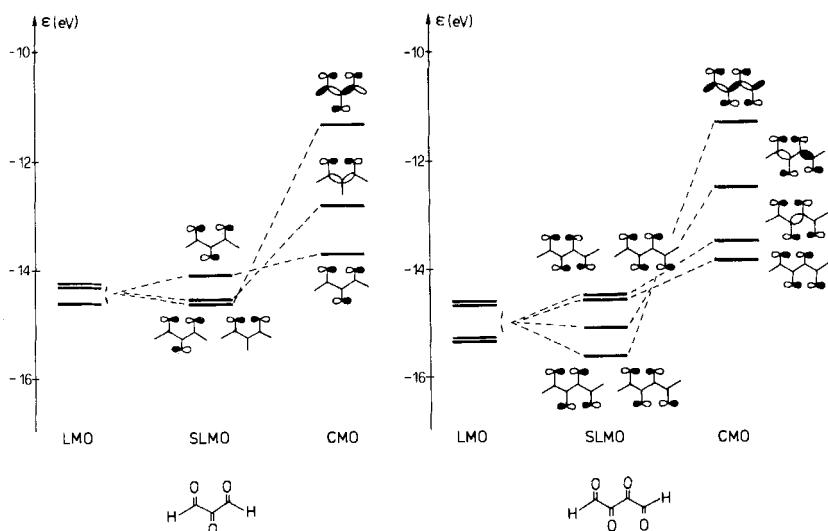


Abb. 6. Korrelationsdiagramm für die Through-Space- und Through-Bond-Wechselwirkung der n -Orbitale an **2c** und **d**

n	n_1 n_2	n_1 n_2 n_3	n_1 n_2 n_3 n_4
	47 67	55 79 91	50 68 86 83
Ψ	52 29	45 13 5	49 23 9 6
	HCOOH	HCOOH	HCOOH

Abb. 7. Schematische Darstellung der präkanonischen σ -Orbitale Ψ_j in **2b – d** für die eingezeichnete koplanare Anordnung der CO-Gruppen. Die Zusammensetzung der CMOs aus den semi-локализierten n -Orbitalen und den präkanonischen σ -Orbitalen ist in % angegeben. Nur die Anteile > 5% wurden berücksichtigt

eingezeichnet. Um herauszufinden, welche der σ -Orbitale hauptsächlich für die Destabilisierung der SLMOs durch eine Through-Bond-Wechselwirkung verantwortlich sind, werden die sog. präkanonischen Molekülorbitale (PMOs) Ψ_j berechnet²¹⁾. Man erhält sie durch Diagonalisierung des Teils der Hartree-Fock-Matrix in der lokalisierten Basis λ_i , der nur die Matrixelemente $F_{\lambda_i,ij}$ enthält für $i,j = a – d$, d.h., die Kolonnen und Reihen, die den n -Orbitalen entsprechen, werden Null gesetzt. Die Diagonalisierung ergibt Ψ_j als Linearkombination der lokalisierten σ -Orbitale λ_i , die Orbitalenergien $\epsilon_j^\Psi = F_{\lambda_i,ii}$ und die Matrixelemente $F_{\Psi_j,ir}$, die ein präkanonisches Orbital Ψ_j mit einem Orbital n_r verknüpfen. In Abb. 7 sind die präkanonischen σ -Orbitale für **2b – d**

schematisch gezeichnet. Die Bilder zeigen, daß nicht nur zentrale C – C-Bindungen, sondern auch C – H-Bindungen bei der σ/n -Wechselwirkung wichtig sind.

Aus Abb. 6 und Abb. 7 ist zu ersehen, daß die Wechselwirkung zwischen σ -Gerüst und den semilokalisierten n-Orbitalen in der Reihe $n_1 - n_x$ ($x = 2 - 4$) abnimmt. Dies hängt von den größeren Matrixelementen $F_{\psi_j, jx}$ und dem Unterschied in den Basisorbitalenergien ab. Die Energiedifferenz zwischen n_1 und den entsprechenden PCMOs ist stets am kleinsten und das entsprechende Matrixelement am größten. Dies führt dazu, daß die Reihenfolge der SLMOs, wie sie aus der Through-Bond-Wechselwirkung resultiert (vgl. Abb. 6), umgekehrt wird.

Wir danken Herrn Prof. M. Rubin für hilfreiche Diskussionen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF Aktiengesellschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Photoelektronenspektren der Verbindungen **1a – e** wurden mit einem PS 18-Spektrometer der Firma Perkin-Elmer (Beaconsfield, England) mit einer He(I)-Lichtquelle aufgenommen. Die Eichung erfolgte mit Ar und Xe, die Auflösung betrug 25 meV bei der $2p_{3/2}$ -Ar-Linie.

Die Verbindungen **1a – d** wurden nach Horner und Maurer⁷⁾ synthetisiert. Die Reinheit der Produkte wurde durch GC, IR und $^1\text{H-NMR}$ überprüft. Verbindung **1e** wurde analog Lit.⁷⁾ aus p-Fluorphenylglyoxal²⁴⁾ hergestellt. Die Charakterisierung erfolgte über das Hydrat: Schmp. 120 – 122°C (Dehydratisierung). – IR (KBr): 3370, 3320 (br, s), 1750, 1695, 1668 cm^{-1} (s). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 90 MHz): $\delta = 8.46 - 8.03$ (2H, m), 7.83 – 7.37 (2H, m), 7.36 – 7.0 (4H, m). $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{F}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (320.3) Ber. C 60.01 H 3.15 Gef. C 60.19 H 2.81

Die Dehydratisierung zu **1e** erfolgte in der Trockenpistole über Sikkapent bei 70°C/1 Torr.

- ¹⁾ D. Dougherty, P. Brint und S. P. McGlynn, J. Am. Chem. Soc. **100**, 5597 (1978), und dort zit. Lit.
- ²⁾ P. Schang, R. Gleiter und A. Rieker, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **82**, 629 (1978); V. Eck, G. Lauer, A. Schweig, W. Thiel und H. Vermeer, Z. Naturforsch., Teil A **23**, 383 (1978); R. Gleiter, R. Bartetzko, P. Hofmann und H. D. Scharf, Angew. Chem. **89**, 414 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 400 (1977); R. Gleiter, P. Schang und G. Seitz, Chem. Phys. Lett. **55**, 144 (1978).
- ³⁾ Übersichtsartikel: M. B. Rubin, Chem. Rev. **75**, 177 (1975).
- ^{4) a)} P. Bischof, R. Gleiter und P. Hofmann, Helv. Chim. Acta **58**, 2130 (1975). – ^{4b)} E. Beck, P. Hofmann und A. Sieber, Tetrahedron Lett. **22**, 4683 (1981). – ^{4c)} R. Gleiter, W. Dobler und M. Eckert-Maksić, Angew. Chem. **94**, 62 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 76 (1982); Angew. Chem. Suppl. **1982**, 13. – ^{4d)} R. Gleiter, W. Dobler und M. Eckert-Maksić, Nouv. J. Chim. **6**, 123 (1982).
- ⁵⁾ S. Wolfe, J. E. Berry und M. R. Peterson, Can. J. Chem. **54**, 210 (1976).
- ⁶⁾ S. Ghosh und M. Clowdhury, J. Phys. Chem. **85**, 1280, 1284 (1981).
- ⁷⁾ L. Horner und F. Maurer, Chem. Ber. **101**, 1783 (1968); Liebigs Ann. Chem. **736**, 145 (1970).
- ⁸⁾ J. Kroner und W. Strack, Angew. Chem. **84**, 210 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 220 (1972).
- ⁹⁾ M. Kaftory und M. B. Rubin, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1983**, 149.
- ¹⁰⁾ R. L. Beddoes, J. R. Cannon, M. Heller, O. S. Mills, V. A. Patrik, M. B. Rubin und A. H. White, Aust. J. Chem. **35**, 543 (1982).
- ¹¹⁾ W. Bolton, Acta Crystallogr. **18**, 5 (1965).
- ¹²⁾ H. Irngartinger, M. Nixdorf, W. Dobler und R. Gleiter, Acta Crystallogr. C **40**, 1481 (1984).
- ¹³⁾ H. Irngartinger, R. Gleiter, M. Nixdorf und W. Dobler, unveröffentlichte Daten.

- ¹⁴⁾ T. Koopmans, Physica **1**, 104 (1934).
- ¹⁵⁾ R. C. Bingham, M. J. S. Dewar und D. H. Lo, J. Am. Chem. Soc. **97**, 1285 (1975). Wir benutzten das MINDO/UHF-Programm von P. Bischof (Ref. ¹⁶⁾).
- ¹⁶⁾ P. Bischof, J. Am. Chem. Soc. **98**, 6844 (1976).
- ¹⁷⁾ C. R. Brundle, M. B. Robin, N. A. Kuebler und H. Basch, J. Am. Chem. Soc. **94**, 1451 (1972); C. R. Brundle, M. B. Robin und N. A. Kuebler, ebenda **94**, 1466 (1972).
- ¹⁸⁾ G. Centineo, I. Fragala, G. Bruno und S. Spampinato, J. Mol. Struct. **44**, 203 (1978).
- ¹⁹⁾ J. F. Arnett, G. Newcome, W. C. Mattice und S. P. McGlynn, J. Am. Chem. Soc. **96**, 4385 (1974).
- ²⁰⁾ Siehe Ref. ⁸⁾, das PE-Spektrum wurde von uns nochmals gemessen.
- ²¹⁾ E. Heilbronner und A. Schmelzer, Helv. Chim. Acta **58**, 936 (1975).
- ²²⁾ C. Edmiston und K. Ruedenberg, Rev. Mod. Phys. **35**, 457 (1963); J. Chem. Phys. **43**, 597 (1965).
- ²³⁾ M. C. Böhm und R. Gleiter, Theor. Chim. Acta **59**, 127 (1981).
- ²⁴⁾ F. Bergmann, A. Kalmus und E. Breuer, J. Am. Chem. Soc. **79**, 4178 (1957).

[161/84]