

LICHTABSORPTION UND KONSTITUTION HETEROCYCLISCHER 1,2-ENDIOLE†

M. WEISSENFELS* und J. PUNKT

Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität, DDR-701 Leipzig Liebigstrasse 18, German Democratic Republic

(Received in Germany 28 March 1977; Received in the UK for publication 11 July 1977)

Zusammenfassung—Die symmetrische Anordnung von zwei Donor- und Acceptorgruppen um eine zentrale C=C-Doppelbindung wurde als Grundchromophor der heterocyclischen 1,2-Endiole ermittelt. Nichtbindende Wechselwirkungen sind mit für die Lage des längstwelligigen π - π^* -Überganges verantwortlich. Verschiedene Substituenten in verschiedenen Positionen des Moleküls beeinflussen das Elektronenspektrum unterschiedlich.

Abstract—The symmetrical direction of two donor and acceptor groups around a central C=C-double bond has been found out as the chromophore of the heterocyclic 1,2-enediols. Non-bonded interactions are jointly responsible for the position of the longest-wavy π - π^* -transition. Several substituents in different positions of the molecule affect the electronic spectra in a different way.

EINLEITUNG

Die interessante Verbindungsklasse der heterocyclischen 1,2-Endiole wird hauptsächlich durch Reaktionen N-heterocyclischer Aldehyde vom Typ des Pyridin-2-carbaldehyds mit Cyanidionen zugänglich.

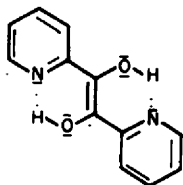
Obwohl gegenwärtig eine Vielzahl heterocyclischer 1,2-Endiole bekannt ist,¹⁻¹⁸ wurde das Lichtabsorptionsverhalten dieser Verbindungsklasse bisher wenig untersucht. Die Kenntnisse beschränken sich im wesentlichen auf eine Reihe von UV-VIS-Daten, die in Tabelle 1 zusammengefasst sind. Es sind unseres Wissens keine Versuche beschrieben, im sichtbaren Spektralbereich möglichst langwellig absorbierende 1,2-Endiole darzustellen. In Fortführung von Untersuchungen zur photo-

katalytischen Bildung heterocyclischer 1,2-Endiole in Bindemittelschichten im Hinblick auf die Entwicklung silberfreier Informationsaufzeichnungsmaterialien galt daher unser Interesse der systematischen Untersuchung des Einflusses verschiedener Substituenten auf die Lage des längstwelligsten Absorptionsmaximums.

Theoretische Untersuchungen

Um Aussagen über die Lichtabsorption in Abhängigkeit von der Konstitution machen zu können, wurde zunächst das Grundchromophor dieser Verbindungsklasse aufgesucht. Dabei wurden die im LCAO-MO-SCF-LCI-PPP-Verfahren^{20,21} verwendeten Parameter hinsichtlich ihrer Brauchbarkeit für unsere Problematik überprüft. In Tabelle 2 sind die verwendeten Parameter aufgeführt. Die Resonanzintegrale (β_{xy}) für die C=N-Bindungen wurden nach KON,²² für die C=C- und C-CH-Bindungen nach Fabian²³⁻²⁶ berechnet.

Die Zweizentrenabstoßungsintegrale (γ_{xy}) erhielten wir nach der von Nishimoto und Mataga²⁷ vorgeschlagenen Beziehung. In der CI-Behandlung fanden 25 einfach angeregte Konfigurationen Berücksichtigung. Mit diesen Parametern konnte das Absorptionsverhalten der in Tabelle 3 enthaltenen Verbindungen sehr gut wiedergegeben werden. Die Brauchbarkeit dieser Parameter konnte durch den systematischen "Aufbau" des Endiolumoleküls—ausgehend vom *trans*-Stilben über das



†"Photokatalytische Systeme", II. Mitt., I. Mitt. s. J. Signal AM, im Druck.

Tabelle 1. Längstwellige Absorptionsmaxima einiger bekannter heterocyclischer 1,2-Endiole

Verbindung	Lösungsmittel	λ_{\max} [nm]	log ϵ	Lit.
1,2-Di-(2-pyridyl)-äthen-1,2-diol	Cyclohexan	390	3.92	1
	Cyclohexan	387	—	2
	Benzol	383	—	2
	DMF	378	—	2
	Di-n-butylamin	385	—	2
	Äthanol	377	—	2
	i-Propanol	378	—	2
	n-Butylamin	380	—	2
	Formamid	374	—	2
1,2-Di-(3-pyridazolyl)-äthen-1,2-diol	Athanol	369	4.05	18
1,2-Di-(2-chinoly)-äthen-1,2-diol	Chloroform	440	4.5	3
1,2-Di-(2-benzthiazolyl)-äthen-1,2-diol	Chloroform	430	4.4	3
1,2-Di-(2-benzselenazolyl)-äthen-1,2-diol	Chloroform	440	4.4	3
1,2-Di-[2-(4,6-dimethyl)-pyrimidyl]-1,2-äthendiol	—	370	4.23	4
1,2-Di-(7-methyl-1,2,4-triazolo-[1,5a]-pyrimid-5-yl)-äthen-1,2-diol	Äthanol	415	—	5

trans-Stilbazol und das *trans*-Dipyridyläthylen bis hin zum 1,2-Di-(2-pyridyl)-äthen-1,2-diol—unter Beweis gestellt werden.

In Abb. 1 sind die Elektronenspektren einiger heterocyclischer 1,2-Endiole wiedergegeben.

Die PPP-Rechnungen wurden dann daraufhin überprüft, ob bei einer Verkleinerung des π -Systems die spektrale Lage des längstwelligen Absorptionsmaximums

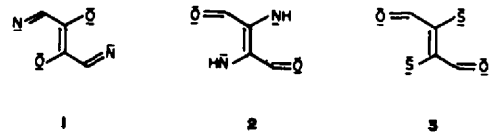


Abb. 2. Gegenüberstellung strukturell verwandter Grundchromophore.

Abb. 2(1) ermittelt werden. Dieses Grundchromophor (1) zeichnet sich dadurch aus, dass symmetrisch um eine zentrale C=C-Doppelbindung zwei Donor- und Acceptorgruppen angeordnet sind. Eine gewisse Ähnlichkeit mit dem von Wille und Luettke³⁵ ermittelten Grundchromophor des Indigos (Abb. 2(2)) und dem von Klessinger und Luettke^{37,38} ermittelten Grundchromophor des Thioindigos (Abb. 2(3)) ist festzustellen. Durch die Arbeiten von Klessinger und Luettke wurde die "Quadrupol-Merocyanin-These",³⁹⁻⁴² die die Kopplung zweier Merocyaninsysteme als Grundchromophor indigoider Verbindungen betrachtet, widerlegt. Die Anordnung von Donor- und Acceptorgruppen um eine zentrale C=C-Doppelbindung führt dazu, dass diese ringoffenen Verbindungen Abb. 2(1-3) selbst eine sehr langwellige Absorption zeigen und alle für diese Verbindungsklasse charakteristischen Absorptionseigenschaften besitzen (vgl. dazu Tabelle 4).

Je stärker das Donor- bzw. Acceptorvermögen im Grundchromophor ausgeprägt ist, desto langwelliger absorbieren Verbindungen, die ein solches Grundchromophor enthalten. Das erklärt die unterschiedliche Lage des längstwelligen Absorptionsmaximums der Grundchromophore Abb. 2(1-3) und der sich daraus ableitenden Verbindungen (vgl. Tabelle 4) sowie der in Tabelle 5 enthaltenen Verbindungen.

Ein theoretisches Mass für die Donor- und Acceptorfähigkeit stellt der absolute $|P_{XX} - Z_X|$ -Wert dar. Wir konnten feststellen, dass eine Vergrößerung des Winkels α eine Vergrößerung dieses Wertes für die Heteroatome N und O hervorruft und sich in gleicher Weise das längstwellige Absorptionsmaximum bathochrom verschiebt (vgl. Tabelle 6). Das führte zu der begründeten Annahme, dass nichtbindende Wechselwirkungen zwischen den lone-pairs der Heteroatome N und O für die Lage des längstwelligen $\pi-\pi^*$ -Überganges mit verantwortlich sind. Mit Verringerung des N...O-Abstandes wächst die nichtbindende Wechselwirkung zwischen diesen beiden Heteroatomen, und die längstwellige Absorptionsbande wird bathochrom verschoben. Ein ähnlicher Befund wurde bei der Untersuchung des photochromen Verhaltens thioindigoider Verbindungen erhalten.⁴³

Nach einem von Mehlhorn vorgeschlagenen For-

Tabelle 2. Verwendete HMO- und PPP-Parameter

Atom X	HMO b_X	PPP $I_X[\text{eV}]$	PPP $\gamma_{XX}[\text{eV}]^\dagger$
C	0.0	11.42	10.84
O(Hydroxy)	2.0	27.17	14.58
OCH ₃	1.65	26.73	14.58
N(Pyridin)	0.4	13.83	12.98
S(Thiol)	2.0	21.00	10.84
N(Amin)	1.5	23.13	12.98

Bindung	k_{XY}	$\beta_{XY}[\text{eV}]$	$r_{XY}[\text{\AA}]$
CC	1.0	-2.0530 -2.3180 -2.6430	1.450 1.397 1.340
CN	1.0	-1.8570	1.397
C-OH	0.9	-2.5498	1.360
C-OCH ₃	0.9	-2.5498	1.360
C-SH	0.9	-1.1590	1.700
C-NH ₂	1.0	-2.3180	1.397

[†]Modell nach Pariser³¹ mit den Werten von Pritchard und Skinner³² (vgl. Lit.²⁶).

I_X Valenzorbitalionisierungspotential, γ_{XX} Einzentrenabsorptionsintegral, β_{XY} Resonanzintegral, r_{XY} Bindungslänge. Alle Winkel wurden mit 120 Grad angesetzt.

Tabelle 3. Ergebnisse der PPP-Testrechnungen

Verbindung	$\lambda_{\text{max}}[\text{nm}]$	
	exp.	ber.
<i>trans</i> -Stilben	294 ²⁸	291
<i>trans</i> -Stilbazol	311 ²⁹	311
<i>trans</i> -1,2-Di-(2-pyridyl)-äthylen	320 ³⁰	319
1,2-Di-(2-pyridyl)-äthen-1,2-diol	385 ^{1,2}	383
1,2-Di-(2-chinoly)-äthen-1,2-diol	440 ³	428
1,2-Di-(2-chinoxaly)-äthen-1,2-diol	474	462

praktisch konstant bleibt oder ob es sich sprunghaft hypsochrom verschiebt. Auf diese Weise konnte das Grundchromophor der heterocyclischen 1,2-Endiole

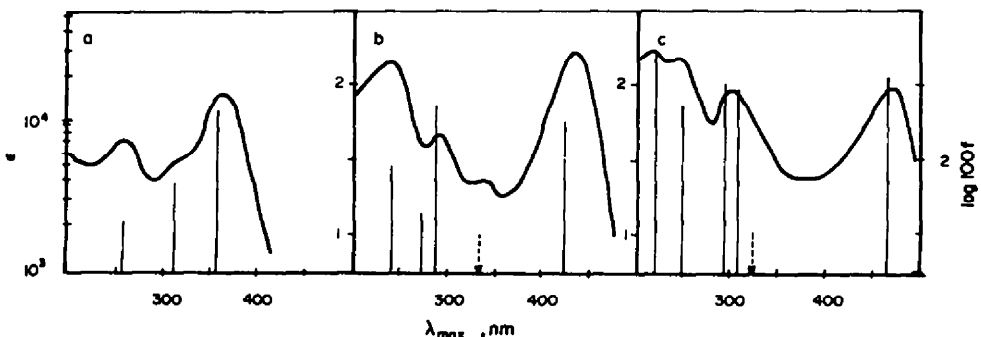


Abb. 1. Experimentelle und berechnete Elektronenspektren heterocyclischer 1,2-Endiole. (a) 1,2-Di-(2-pyridyl)-äthen-1,2-diol; (b) 1,2-Di-(2-chinoly)-äthen-1,2-diol; (c) 1,2-Di-(2-chinoxaly)-äthen-1,2-diol (in CHCl₃).

malismus⁴⁴ erfährt die PPP-Anregungsenergie eine Aufteilung. Aus Tabelle 6 ist zu ersehen, dass die N...O-Zweizentrenenergieverteilung mit grösser werdendem Winkel α zunimmt.

Tabelle 4. Gegenüberstellung der Grundchromophore Abb. 2(1-3)

Grundchromophor	$\lambda_{\text{ber max}}$ [nm]	Daraus abgeleitete Verbindungen	$\lambda_{\text{exp max}}$ [nm]
Abb. 2(1)	379	1,2-Di-(2-pyridyl)-äthen-1,2-diol	385 ^{1,2}
Abb. 2(2)	463 ³⁵	Indigo	624 ³⁵
Abb. 2(3)	434 ⁴³	Thioindigo	543 ⁴³

Tabelle 5. Ersatz der OH-Gruppe im 1,2-Endiol durch andere Donorgruppen

Verbindung	$\lambda_{\text{exp max}}$ [nm]
1,2-Di-(2-pyridyl)-äthen-1,2-diol	385
1,2-Di-(2-pyridyl)-äthen-1,2-diolatanion	487
1,2-Di-(2-chinoly)-äthen-1,2-diol	438
1,2-Di-(2-chinoly)-äthen-1,2-diolatanion	588
1,2-Di-(2-benzthiazoly)-äthen-1,2-diol	428
1,2-Di-(2-benzthiazoly)-äthen-1,2-diolatanion	534
1,2-Di-(2-chinoxaly)-äthen-1,2-diol	474†
1,2-Di-(2-chinoxaly)-äthen-1,2-diacetat	360†
	$\lambda_{\text{ber max}}$ [nm]
1,2-Di-(2-pyridyl)-äthen-1,2-dithiol	369
1,2-Di-(2-pyridyl)-1,2-dimethoxy-äthylen	393
1,2-Di-(2-pyridyl)-äthen-1,2-diamin	452

Lösungsmittel DMF, †Lösungsmittel Chloroform, Endiolatanion wurde durch Versetzen einer Lösung von 1,2-Endiol mit Natriummethanolat hergestellt.

Diskussion des Substituenteneinflusses auf die Lage des längstwelligsten Absorptionsmaximums

Bei der Untersuchung des Einflusses verschiedener Substituenten auf das Absorptionsverhalten heterocyclischer 1,2-Endiole schien die Position am interessantesten zu sein, bei der sich der Substituent in unmittel-

barer Nachbarschaft zum Grundchromophor befindet. Dort ist eine relativ grosse Beeinflussung der nichtbindenden Wechselwirkungen zwischen den Heteroatomen N und O des Grundchromophors zu erwarten.

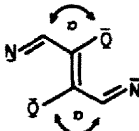
Zu diesem Zweck wurde eine Reihe 3-substituierter 1,2-Di-(2-chinoxaly)-äthen-1,2-diole untersucht. Aus Tabelle 7 ist zu ersehen, dass sich das längstwellige Absorptionsmaximum in der Reihe OC₂H₅, OCH₃, Cl, H, CH₃, SC₂H₅, C₆H₅, NHCH₂C₆H₅, NHC₆H₅ bathochrom verschiebt.

Diese zunächst unerwartete Reihenfolge lässt sich nur dann erklären, wenn man die möglichen Wechselwirkungen des Heteroatoms des Substituenten mit den Heteroatomen N und O des Grundchromophors betrachtet. Ist die Wechselwirkung des Substituenten X mit dem Hydroxylsauerstoffatom des Grundchromophors—etwa im Sinne einer hart-hart-Wechselwirkung gemäss des HSAB-Prinzips—grösser als die Wechselwirkung des Hydroxylsauerstoffatoms mit dem Ringstickstoffatom—was ebenfalls einer hart-hart-Wechselwirkung entsprechen würde—kommt es zu einer Verkleinerung des Winkels α und damit zu einer Verringerung der nichtbindenden Wechselwirkung zwischen den Heteroatomen N und O im Grundchromophor. Eine hypsochrome Verschiebung ist die Folge. Der umgekehrte Fall tritt ein, wenn die Wechselwirkung des Substituenten X mit dem Hydroxylsauerstoffatom des Grundchromophors—etwa im Sinne einer weich-hart-Wechselwirkung—zu einer Vergrösserung des Winkels α führt.

Bei den verschiedenen 1,2-Di-(2-benzheterozoly)-äthen-1,2-diole (Tabelle 8) verhält es sich ähnlich. In der Reihenfolge O, NH, S, Se nimmt die "Weichheit" der verschiedenen X zu. Die hart-hart-Wechselwirkung des Hydroxylsauerstoffatoms mit dem Ringstickstoffatom im Grundchromophor nimmt deshalb in der gleichen Reihenfolge zu. Das führt zu einer Vergrösserung des Winkels α und somit zu einer bathochromen Verschiebung des längstwelligsten Absorptionsmaximums.

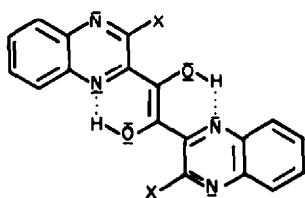
Befindet sich der Substituent X etwas weiter vom Grundchromophor entfernt, sollte sein Einfluss auf die nichtbindenden Wechselwirkungen geringer sein. Das

Tabelle 6. Nichtbindende Wechselwirkungen im Grundchromophor der heterocyclischen 1,2-Endiole

						
α	[°]	90	110	120	130	150
$r_{N \cdots O}$	[Å]	3.11	2.65	2.42	2.18	1.76
$\gamma_{N \cdots O}$	[eV]	3.465	3.897	4.155	4.464	5.133
ΔE	[eV]	3.3265	3.3048	3.2785	3.2410	3.1328
$\lambda_{\text{ber max}}$	[nm]	373	375	378	383	396
$ P_{NN} - Z_N $		0.173	0.177	0.180	0.182	0.188
$ P_{OO} - Z_O $		0.100	0.103	0.105	0.108	0.116
$\Delta E_{NO} + \Delta E_{ON}$ (mit Cl)	[eV]	-0.177	-0.179	-0.219	-0.255	-0.257
	[kcal/Mol]	-4.09	-4.13	-5.06	-5.89	-5.96

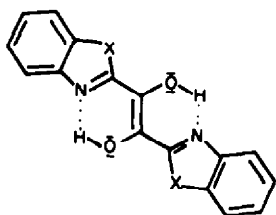
ΔE Übergangsenergie des längstwelligsten $\pi - \pi^*$ -Überganges; P_{NN} oder P_{OO} π -Elektronendichte am N oder O; Z_N oder Z_O π -Coreladung von N oder O; $\Delta E_{NO} + \Delta E_{ON}$ N...O-Zweizentrenenergieverteilung.

Tabelle 7. 3-substituierte 1,2-Di-(2-chinoxalyl)-äthen-1,2-diole



X	λ_{\max} [nm] (in CHCl_3)
OC_2H_5	440
OCH_3	444
OC_6H_5	450
Cl	461
H	474
CH_3	482
SC_2H_5	510
C_6H_5	512
$\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	521
NHC_6H_5	556

Table 8. 1,2 - Di - (2 - benzheteroazoly) - äthen - 1,2 - diole



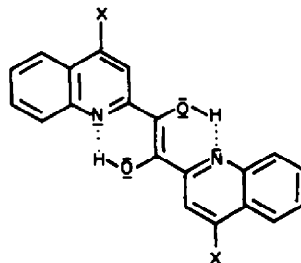
X	λ_{\max} [nm] (in CHCl_3)
O	389
NH	400†
S	430
Se	440

†In DMSO.

zwischen den Heteroatomen N und O nur noch sehr gering sein, jedoch der konjugative Effekt, der natürlich auch in den anderen Positionen vorhanden ist, dort aber durch die nichtbindenden Wechselwirkungen überkompensiert wird, sollte nun die dominierende Rolle übernehmen. Jeder zum System hinzukommende Substituent trägt zur Konjugationserweiterung bei und bewirkt eine bathochrome Verschiebung. In Tabelle 10 ist das Absorptionsverhalten verschiedener 6-substituierter 1,2-Di-(2-chinoly) - und 1,2 - Di - (3 - methylchinoly) - 2) - äthen - 1,2 - diole wiedergegeben. Das längstwellige Absorptionsmaximum verschiebt sich in der Reihe H, CH_3 , Cl, Br, OCH_3 , NO_2 bathochrom.⁴⁶

Der Einfluss einer Benzanellierung auf die Lage des längstwelligen π - π^* -Überganges ist gering. Durch die Erweiterung des π -Systems um formal 8π -Elektronen wird beim Chinolinsystem eine bathochrome Verschiebung von 6 nm und beim Chinoxalinsystem von 33 nm erreicht (Abb. 3).

Tabelle 9. 4-Substituierte 1,2-Di-(2-chinoly)-äthen-1,2-diole



X	λ_{\max} [nm] (in CHCl_3)
OCH_3	422
$\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	430
N_3	435
H	438
Cl	442
$\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	446
Br	447

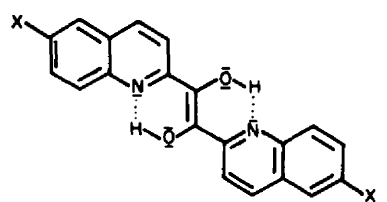
längstwellige Absorptionsmaximum verschiedener 4-substituierter 1,2 - Di - (2 - chinoly) - äthen - 1,2 - diole (Tabelle 9) verschiebt sich in der Reihe OCH_3 , $\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, N_3 , H, Cl, $\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, Br bathochrom. Diese Reihenfolge lässt sich ebenfalls in der oben beschriebenen Weise erklären. Allerdings zeigt ein Vergleich der Differenz von λ_{\max} von $\text{X}=\text{OCH}_3$ und $\text{X}=\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ in 3-Position mit der Differenz von λ_{\max} von $\text{X}=\text{OCH}_3$ und $\text{X}=\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ in 4-Position, dass in 3-Position dieser Effekt (66 nm) weitaus stärker ausgeprägt ist als in der 4-Position (24 nm). Obwohl dieser Vergleich wegen der unterschiedlichen S-Substituenten streng genommen nicht zulässig ist, werten wir ihn als einen Hinweis dafür, dass die nichtbindenden Wechselwirkungen im Grundchromophor durch Substituenten in 4-Position weniger beeinflusst werden, als durch Substituenten in 3-Position.

Bringt man den Substituenten X noch weiter vom Grundchromophor entfernt im Molekül an, sollte sein Einfluss auf die nichtbindenden Wechselwirkungen

Intramolekulare Chelatisierung

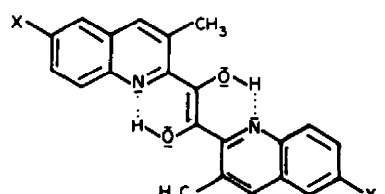
Aus dem Fehlen der charakteristischen $\text{C}=\text{O}$ - und $\text{C}=\text{C}$ -Schwingungen im IR-Spektrum und dem Vorhandensein einer breiten Bande geringer Intensität bei 2700 cm^{-1} , die auf chelatisierte OH-Gruppen hinweist, schlossen verschiedene Autoren^{33,34} auf eine zentrosymmetrische coplanare *trans*-Anordnung der heterocyclischen 1,2-Endiole. Am Beispiel des 1,2 - Di - (2 - pyridyl) - äthen - 1,2 - diols wird diese Annahme durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse bestätigt.³⁶ Zu Aussagen über die "Stärke" dieser Chelatisierung konnten wir mittels der ^1H -NMR-Spektroskopie kommen. Der Wert von 12.51 ppm (in CCl_4 gegen HMDS) für das Hydroxylproton lässt den Schluss zu, dass es sich bei der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Hydroxylproton und dem Ringstickstoff um eine relativ starke Chelatisierung handelt. An ähnlichen Struktureinheiten kommen Csaszar und Balog³³ zu den gleichen Schlussfolgerungen. Ausserdem steht fest, dass ein enger Zusammenhang zwischen der Stabilität der

Tabelle 10. 6-Substituierte 1,2-Di-(2-chinoly)-äthen-1,2-diole



X	λ_{max} [nm] (in CHCl_3)
H	438
CH_3	440
Cl	447
Br	459
NO_2	490

6-substituierte 1,2 - Di - (3 - methylchinolyl - 2) - äthen - 1,2 - diole



H	449
OCH_3	459
NO_2	564

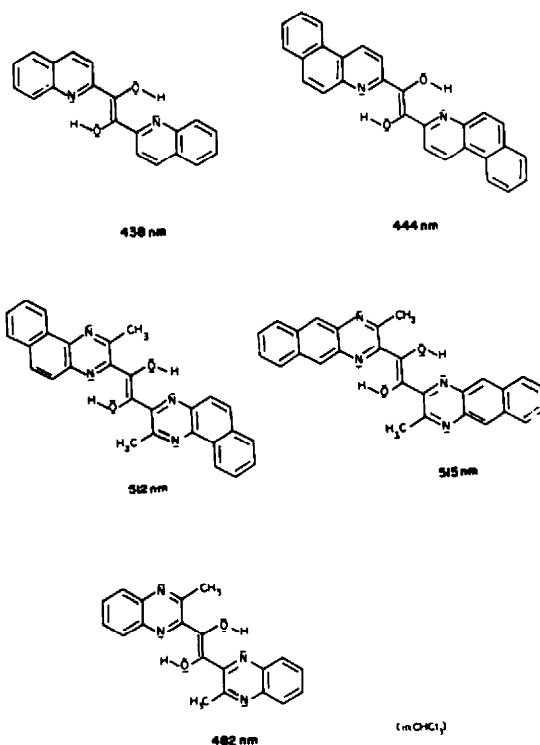


Abb. 3. Einfluss der Benzannellierung.

heterocyclischen 1,2-Endiole und der intramolekularen Chelatisierung besteht.^{2,45} Wir nehmen jedoch an, dass die Chelatisierung keinen oder nur sehr geringen Einfluss auf das Elektronenspektrum dieser Verbindungsklasse hat. Diese Annahme gründet sich auf folgende zwei Fakten:

1. Im stark alkalischen Milieu liegt das Dianion der 1,2-Endiole vor und eine Chelatisierung ist ausgeschlossen. Es tritt jedoch eine deutliche bathochrome Verschiebung ein, deren Ursache die Erhöhung der Donorfähigkeit des Sauerstoffatoms sein dürfte (vgl. Tabelle 5).

2. In der PPP-Rechnung geht die OH-Gruppe als "freie" nichtchelatisierte Gruppierung ein und damit wird eine sehr gute Übereinstimmung mit dem experimentell zugänglichen Spektrum erzielt.

Eine endgültige Klärung wird wahrscheinlich nur durch die Synthese des 1,2 - Di - (2 - pyridyl) - 1,2 - dimethoxy - äthylens erfolgen können. Diese Verbindung ist bisher jedoch weder in der Literatur^{1,47-51} beschrieben, noch waren eigene Versuche zur Darstellung erfolgreich; sie werden aber fortgeführt.

Das vorliegende Material lässt die Schlussfolgerung zu, dass man durch Variierung des Substituenten—besonders in 3-Stellung—heterocyclische 1,2-Endiole erhalten kann, die purpurfarbene Verbindungen mit einer längstwelligsten Absorption von 560 nm sind. Noch langwelliger absorbierende 1,2-Endiole halten wir für kaum zugänglich, zumal dann ausserdem die Absorption der Ausgangsverbindungen ebenfalls im Sichtbaren liegen würde und sich somit nachteilig für Probleme der Informationsaufzeichnung auswirkt.

EXPERIMENTELLES

Alle Substanzen wurden in der Arbeitsgruppe Heterocyclenchemie der Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig synthetisiert. Präparative Möglichkeiten werden an anderer Stelle veröffentlicht. Die Aufnahme der UV-VIS-Spektren erfolgte an einem UV-VIS-Gerät vom Typ SPECORD der Firma VEB Carl-Zeiss-Jena.

Danksagung—Herrn Doz. Dr. E. Lippmann sei an dieser Stelle für die Überlassung verschiedener Substanzen gedankt. Unser Dank gilt ferner Herrn Doz. Dr. C. Weiss und Herrn Dr. F. Dietz für freundliche Diskussionen und für die Bereitstellung des Rechenprogrammes. Herrn Dr. H.-J. Hofmann möchten wir für seine Unterstützung bei der Einarbeitung in die quantenchemische Problematik danken.

LITERATUR

- ¹B. Eistert und H. Munder, *Chem. Ber.* **88**, 215 (1955).
- ²I. Hiroyasu, M. Masanori, K. Satoshi und Y. Makoto, *Bull. Chem. Soc. Japan* **46**, 3900 (1973).
- ³T. Ukai und S. Kanahara, *J. Pharm. Soc. Japan* **75**, 31 (1955).
- ⁴V. P. Mamaev und E. A. Gračeva, *Izv. sib. old. AN SSSR* **123** (1975).
- ⁵E. Lippmann und V. Becker, *Z. Chem.* **14**, 357 (1974).
- ⁶H. Brederick, *Chem. Ber.* **97**, 3407 (1964).
- ⁷H. Brederick, *Ibid.* **95**, 414 (1962).
- ⁸S. Skrowaczewska, *Rocz. Chem.* **41**, 1027 (1967).
- ⁹S. Skrowaczewska, *Ibid.* **43**, 739 (1969).
- ¹⁰W. Mathes, *Chem. Ber.* **89**, 1519 (1956).
- ¹¹W. Gauss und H. Heizer, *Liebigs Ann.* **733**, 59 (1970).
- ¹²H. R. Hensel, *Chem. Ber.* **98**, 1325 (1965).
- ¹³E. Lieppmann und S. Ungethüm, *Z. Chem.* **13**, 343 (1973).
- ¹⁴G. Henseke, W. Bauer, H. J. Binte und K. Koenke, *Ibid.* **8**, 108 (1968).
- ¹⁵G. Henseke, *Chem. Ber.* **94**, 1743 (1961).

- ¹⁶E. Lippmann, *Z. Chem.* **6**, 311 (1966).
¹⁷G. Henseke, *Liebigs Ann.* **684**, 146 (1965).
¹⁸G. Heinisch, E. Luszczak und A. Mayrhofer *Monatsh. Chem.* **107**, 799 (1976).
¹⁹H. Hennig, E. Hoyer, E. Lippmann, J. Ziegner, E. Nagorsnik, P. Thomas, M. Weissenfels, J. Epperlein und H. Dovidat, *DDR-WPG 03c/188.352* (1975).
²⁰J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.* **49**, 1375 (1953).
²¹R. Pariser und R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **21**, 466 und 767 (1953).
²²H. Kon, *Bull. Chem. Soc. Japan* **28**, 275 (1955).
²³H. Hartmann und J. Fabian, *Ber. Bunsenges. phys. Chem.* **73**, 107 (1969).
²⁴J. Fabian, A. Mehlhorn und G. Troeger, *Theoret. Chim. Acta* **9**, 140 (1967).
²⁵J. Fabian, A. Mehlhorn und R. Zahradnik, *Ibid.* **12**, 247 (1968).
²⁶E. Gey, *J. Prakt. Chem.* **312**, 823 (1970).
²⁷N. Mataga und K. Nishimoto, *Z. Phys. Chem.* **13**, 140 (1957).
²⁸D. L. Beveridge und H. H. Jaffé, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 5340 (1965).
²⁹E. R. Blout und V. W. Eager *Ibid.* **67**, 1315 (1945).
³⁰DMS-UV-Atlas, Verlag Chemie Weinheim/Butterworth London.
³¹R. Pariser, *J. Chem. Phys.* **21**, 568 (1953).
³²H. O. Pritchard und H. A. Skinner, *Chem. Rev.* **55**, 745 (1955).
³³W. Luettké und H. Marsen, *Z. Elektrochem.* **57**, 680 (1953).
³⁴H. Euler und W. Hess, *Chem. Ber.* **90**, 2435 (1957).
³⁵E. Wille und W. Luettké, *Ibid.* **106**, 3240 (1973).
³⁶T. Ashida, S. Hirokawa und Y. Okaya, *Acta Crystallogr.* **18**, 122 (1965).
³⁷M. Klessinger, *Tetrahedron* **22**, 3355 (1966).
³⁸M. Klessinger und W. Luettké, *Ibid.* **19**(2), 315 (1963).
³⁹D. Leupold und S. Daehne, *Theoret. Chim. Acta* **3**, 1 (1965).
⁴⁰S. Daehne und D. Leupold, *Angew. Chem.* **78**, 1029 (1966).
⁴¹S. Kulpe, D. Leupold und S. Daehne, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5**, 599 (1966).
⁴²S. Daehne, *Z. Chem.* **10**, 168 (1970).
⁴³J. Suehnel, K. Gustav, R. Paetzold und J. Fabian, Vortrag Chemiedozententagung der DDR 1976).
⁴⁴A. Mehlhorn, *Z. Chem.* **16**, 36 (1976).
⁴⁵J. Punkt, Diplomarbeit Karl-Marx-Universität Leipzig (1975).
⁴⁶H. A. Staab, *Einführung in die theoretische Organische Chemie*. Verlag Chemie, Weinheim (1964).
⁴⁷F. Cramer und W. Krum, *Chem. Ber.* **86**, 1586 (1953).
⁴⁸A. Schonberg und A. Mustafa, *J. Chem. Soc.* 746 (1946).
⁴⁹R. C. Fuson und E. C. Horning, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 2962 (1940).
⁵⁰B. C. Hendricks und R. E. Rundle, *Ibid.* **60**, 2563 (1938).
⁵¹A. S. Gomm und M. Nierenstein, *Ibid.* **53**, 4408 (1931).
⁵²E. Lippmann und P. di Dio, *Z. Chem.* **6**, 311 (1966).
⁵³J. Csaszar und J. Balog, *Acta Chim. Hung.* **86**, 101 (1975).