

Vertikale oder nicht-vertikale Stabilisierung im Pentacyclo- [4.3.0.0^{2,4}.0^{3,8}.0^{5,7}]non-9-yl-Kation?

Das 9-Methylenpentacyclononan-Radikalkation^{1a)}

Hans-Dieter Martin*, Constanze Heller und Rudolf Haider^{1b)}

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg, und

Reinhard W. Hoffmann, Johannes Becherer und Hans R. Kurz

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,
Lahnberge, D-3550 Marburg

Eingegangen am 19. November 1976

Durch eine photoelektronenspektroskopische Untersuchung des Radikalkations des Methylenhomocuneans **8** in Verbindung mit den sterisch fixierten Bicyclopropylen **5**, **6**, **7** und **9** wird gezeigt, daß die vertikale Stabilisierung in den Radikationen von **5** und **8** von vergleichbarer Größenordnung ist ($\beta \approx -0.3$ eV). Der Unterschied in den Solvolysesbeschleunigungen **17/18** (Faktor 20) und **3/1** (Faktor $10^{1.2}$) kann deshalb nicht auf vertikale Stabilisierungseffekte zurückgeführt werden, sondern demonstriert eindringlich die homoaromatische Stabilisierung in einem verzerrten, überbrückten Übergangszustand auf der Reaktionskoordinate zwischen **3** und **4**.

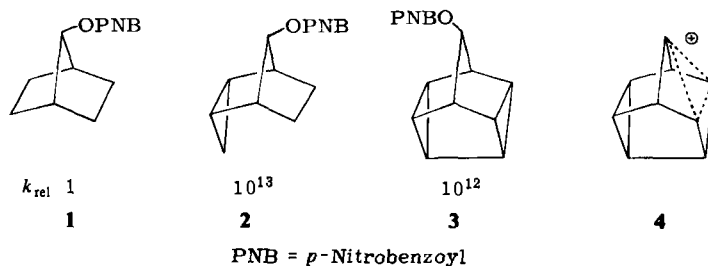
Vertical or Nonvertical Stabilization in the 9-Pentacyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,8}.0^{5,7}]nonyl Cation? The 9-Methylenepentacyclononane Radical Cation¹⁾

A photoelectron spectroscopic investigation of the radical cation of methylenhomocuneane **8**, together with the sterically rigid bicyclopropyls **5**, **6**, **7** and **9**, reveals a vertical stabilization of comparable order ($\beta \approx -0.3$ eV) in the radical cations of **5** and **8**. The differences in solvolysis rate enhancements of **17/18** (a factor of 20) and **3/1** (a factor of $10^{1.2}$) therefore cannot be accounted for by vertical stabilization effects but demonstrate impressively the homoaromatic stabilization in a distorted bridged transition state on the reaction coordinate between **3** and **4**.

Die anchimere Beschleunigung der Solvolyse von 7-Norbornylderivaten durch *endo-anti*-ständige Dreiringe ist gut belegt. Dabei wurde die Beteiligung des Dreirings mit der Ausbildung stabiler Trishomocyclopropenylionen **4** (oder rasch äquilibrierender Äquivalente) erklärt²⁾.

^{1) 1a)} 20. Mittel. in der Reihe „Kleine Ringe“; 19. Mittel.: C. Heller und H.-D. Martin, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4329; 3. Mittel. in der Reihe „Bicyclofulvene“; 2. Mittel.: R. W. Hoffmann und H. Kurz, *Chem. Ber.* **108**, 119 (1975). — ^{1b)} Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt.

^{2) 2a)} R. M. Coates und J. L. Kirkpatrick, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4162 (1968). — ^{2b)} L. N. Ferguson, *Highlights in Alicyclic Chemistry*, Teil 1, S. 116, Franklin, Palisade 1973. — ^{2c)} J. Haywood-Farmer, *Chem. Rev.* **74**, 315 (1974).



Deuterierungsexperimente bestätigten bei **3** die Beteiligung nur des zur Abgangsgruppe *anti*-ständigen Dreirings entsprechend **4**.

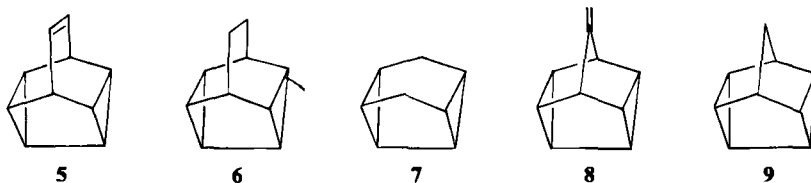
Das von *Traylor* und Mitarbeitern erarbeitete Konzept vertikaler und nicht-vertikaler Stabilisierung³⁾ bietet zwei Deutungsmöglichkeiten für die hohe Solvolysebeschleunigung bei **2** und **3**.

Einmal kann der Dreiring mit dem entstehenden kationischen Zentrum unter Verbiegung des Molekülgerüsts in Wechselwirkung treten (nicht-vertikale Stabilisierung). Zum anderen ist schon bei unveränderter Lage der Atomkerne im Molekülgerüst eine vertikale Stabilisierung durch Homo- und/oder Hyperkonjugation denkbar.

Eine Dichotomie zwischen Beteiligung des Dreirings mit oder ohne deutliche Kernbewegung existiert sicherlich nicht, da eine vertikale Stabilisierung unter geeigneten sterischen Voraussetzungen eine mehr oder weniger große Deformation zur Folge haben kann⁴⁾.

Die in einem vertikalen Ionisationsprozeß aus einem Molekül erzeugten Radikalkationen besitzen die gleichen strukturellen Parameter wie der Molekülgrundzustand. Die in diesen vertikalen Radikalkationen vorherrschenden Stabilisierungsmöglichkeiten beeinflussen andererseits die betreffenden vertikalen Ionisationspotentiale. Die Photoelektronenspektroskopie stellt deshalb eine Methode dar, derartige stabilisierende Wechselwirkungen direkt zu erkennen.

Kürzlich berichteten wir⁵⁾ über die Photoelektronenspektren von **5**, **6** und **7** und machten Aussagen über die Orbitalsequenz derartiger sterisch fixierter Bicyclopropyle ebenso wie über die intramolekulare, transannulare Wechselwirkung im Snouten **5**.



In der vorliegenden Arbeit teilen wir die Ergebnisse der photoelektronenspektroskopischen Untersuchung der Methylenverbindung **8** mit, deren Radikalkation über das

³⁾ D. F. Eaton und T. G. Traylor, J. Am. Chem. Soc. **96**, 7109 (1974); ebenda **96**, 1226 (1974).

⁴⁾ R. Hoffmann, L. Radom, J. A. Pople, P. v. R. Schleyer, W. Hehre und L. Salem, J. Am. Chem. Soc. **94**, 6221 (1972); G. A. Olah und G. Liang, ebenda **97**, 1920 (1975); D. F. Eaton und T. G. Traylor, ebenda **96**, 1226 (1974), Fußnote 4.

⁵⁾ H.-D. Martin, C. Heller und J. Werp, Chem. Ber. **107**, 1393 (1974).

Ausmaß der vertikalen Stabilisierung bei der Solvolyse von **3** Aufschluß geben soll. Die hohe Symmetrie von **8** bzw. **9** (C_{2v}) gestattet es, das früher vorgeschlagene Verfahren zur Bestimmung von Orbitalsequenzen auch in diesem Fall anzuwenden^{5,6)}.

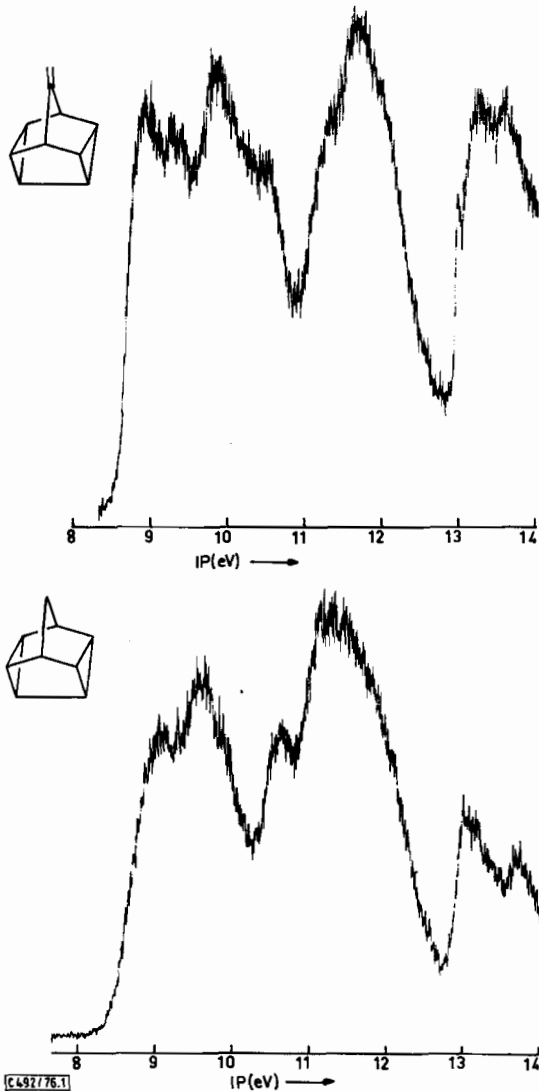


Abb. 1. He(I)-Photoelektronenspektren von **8** und **9** im Bereich 8–14 eV

⁵⁾ ^{6a)} E. Heilbronner, *Isr. J. Chem.* **10**, 143 (1972). — ^{6b)} E. Heilbronner und H.-D. Martin, *Helv. Chim. Acta* **55**, 1490 (1972). — ^{6c)} H.-D. Martin, S. Kagabu und R. Schwesinger, *Chem. Ber.* **107**, 3130 (1974). — ^{6d)} H.-D. Martin, C. Heller, E. Haselbach und Z. Lanyjova, *Helv. Chim. Acta* **57**, 465 (1974).

Tab. 1. Vertikale Ionisationspotentiale (IP) in eV^{a, b)}

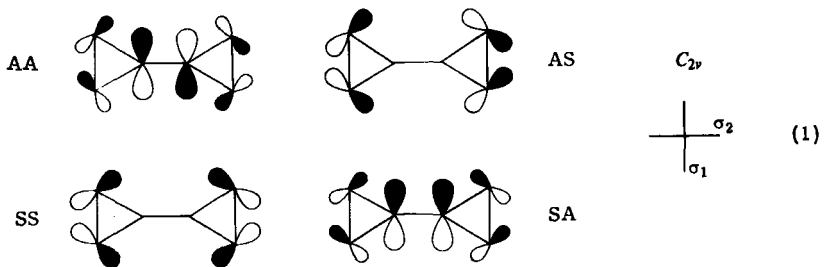
Verbindung	IP_1	IP_2	IP_3	IP_4	IP_5
8	9.00	9.40	10.00	(10.15)	10.65
9	9.15	9.65	(9.90)	10.65	—

a) Alle Werte sind auf die nächsten 0.05 bzw. 0.1 eV gerundet.

b) Werte in Klammern nur ungenau bestimmbar.

In Abb. 1 sind die PE-Spektren von **8** und **9** abgebildet, in Tab. 1 die gemessenen vertikalen Ionisationspotentiale (IP) angegeben.

Die Konjugation zweier Dreiringe, die wie in **5–9** in idealer geometrischer Anordnung vorliegen, resultiert in den vier Walsh-Kombinationen (1).



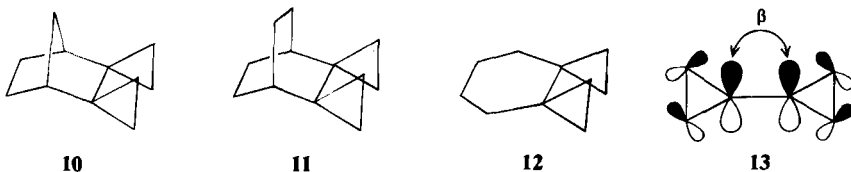
Die energetische Reihenfolge ist für **9** durch die Untersuchungen an **5–7**⁵⁾ und den Dispiroverbindungen **10**, **11** und **12**⁷⁾ insoweit gesichert, als das HOMO sicherlich von AA-Symmetrie ist. Die beiden nächsten Kombinationen stellen AS und SS dar, wobei es aufgrund der kleinen Energiedifferenz von ca. 0.3 eV schwierig ist, eine genaue Zuordnung zu treffen. Das stabilste dieser vier Orbitale ist zweifellos SA.

Die vier ersten Banden im PE-Spektrum von **9** zeigen in der Tat das erwartete Muster:

$$\Delta IP_{1,2} \approx \Delta IP_{3,4} > \Delta IP_{2,3}$$

Die direkte Überlappung der beiden lokalisierten antisymmetrischen Cyclopropanringorbitale sollte zu einer aufgrund der vorteilhaften geometrischen Verhältnisse beträchtlichen Aufspaltung zwischen AA und SA führen. Als Wechselwirkung 1. Ordnung (die beiden Dreiringe sind symmetrieäquivalent) kann ihre Energiedifferenz durch einen Parameter β (siehe **13**) beschrieben werden, und es gilt:

$$\Delta \epsilon_{1,4} = 2 H_{ij} = 2 (2/\sqrt{6})^2 \beta = 1.33 \beta$$

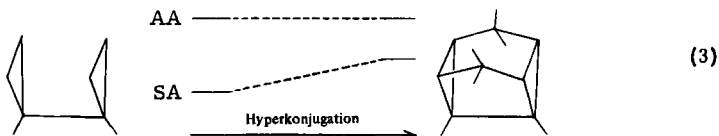


⁷⁾ ^{7a)} P. Asmus und M. Klessinger, Liebigs Ann. Chem. **1975**, 2169. — ^{7b)} A. de Meijere, Chem. Ber. **107**, 1684 (1974).

Aus den gemessenen Ionisierungsenergien läßt sich nun β für eine Reihe von starren Bicyclopropylderivaten angeben, wobei entweder $\Delta IP_{1,4}$ oder, wie im Fall von **5** und **8**, $\Delta IP_{2,5}$ zugrunde gelegt wird. Diese β -Werte sind in (2) angegeben, entsprechende von Klessinger^{7a)} gefundene Parameter sind zum Vergleich mit angeführt.

	5	6	7	8	9	10 ^{7a)}	11 ^{7a)}	12 ^{7a)}
$-\beta$ (eV)	1.0	0.9	1.1	0.9	1.1	1.4	1.4	1.1

Die Werte für **5**–**11** (der relativ kleine Parameter für **12** entspricht der Erwartung^{7a)}) lassen sich in zwei Gruppen aufgliedern: **5**–**9** mit $\beta = -0.9$ bis -1.1 eV und **10/11** mit $\beta = -1.4$ eV. Die scheinbare Abnahme von β bei **5**–**9** wird durch Berücksichtigung der Überbrückung mit zwei Methylengruppen verständlich: Hyperkonjugation vermag zwar SA, nicht aber AA, zu destabilisieren (siehe (3)).



Infolgedessen wird $\Delta IP_{1,4}$ für **5**–**9** kleiner zu erwarten sein als für **10** und **11**, in Übereinstimmung mit den Messungen, und $\beta = -1.4$ eV dürfte ein realistischer Wert der „idealen“ Bicyclopropylkonjugation sein.

Einführung einer *exo*-Methylengruppe in **9** zu **8** ergibt nur geringfügige Veränderungen in den ursprünglichen Ionisierungsenergien. Der Effekt semicyclischer Methylen-Doppelbindungen auf ω (= Walsh)- oder σ -Orbitale ist meist negativ, allerdings von unterschiedlicher Größenordnung. σ -Orbitale des Cyclohexans, Norbornans oder Bicyclo[2.2.2]-octans werden i. a. um ca. 0.4 eV⁸⁾, konjugierte ω -Orbitale im Methylenquadracyclan um etwa 0.1–0.2 eV stabilisiert^{6d)}. Ein positiver Effekt, wie er für die Isopropylidengruppe typisch ist^{6b,c)}, ist bislang nicht beobachtet worden (siehe Anhang). Deshalb ist das gegenüber **9** um 0.1 eV erniedrigte erste *IP* von **8** einem Orbital zuzuordnen, welches im Bereich der π -Bindung lokalisiert ist, wenngleich es auch kein reines π -Orbital darstellt. Dies folgt sofort aus dem π -*IP* der Referenzverbindung **14**, 7-Methylenbornan, $IP_1 = 9.4$ eV⁹⁾. Auch die unterschiedliche Struktur der ersten und zweiten PE-Bande von **8** spricht für diese Zuordnung. Diese Deutung unter Berücksichtigung der oben erwähnten induktiven Stabilisierung liegt dem Korrelationsdiagramm der Abb. 2 zugrunde. Daraus folgt, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen für **5** und **6**⁵⁾, die Symmetrie AS und SS für die zweite und dritte Bande im Spektrum von **9**, wobei wahrscheinlich $AS > SS$ gilt.

Da für den Fall einer derartigen homokonjugierten ω - π -Wechselwirkung **15** das nichtdiagonale Matrixelement $H_{ij} = -0.48$ eV = $\sqrt{2} \beta$ zu setzen ist (bei Verwendung einer unpolarisierten Doppelbindung), erhält man mit den Daten der Tabelle $\beta = H_{ij}/\sqrt{2} = -0.33$ eV.

⁸⁾ P. Asmus und M. Klessinger, Tetrahedron **30**, 2477 (1974).

⁹⁾ R. W. Hoffmann, R. Schüttler, W. Schäfer und A. Schweig, Angew. Chem. **84**, 533 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 512 (1972).

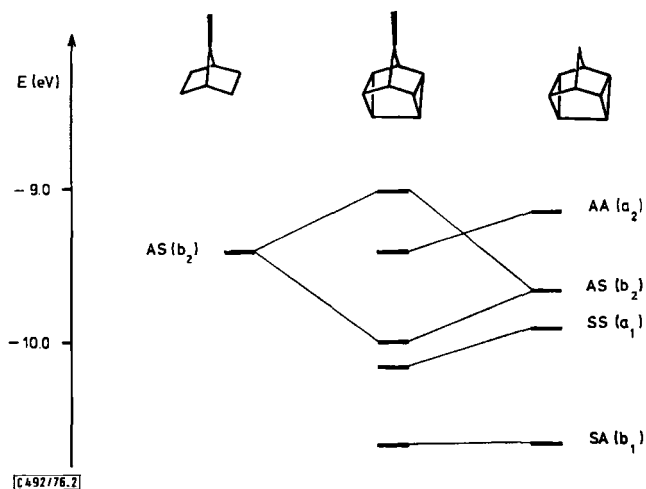
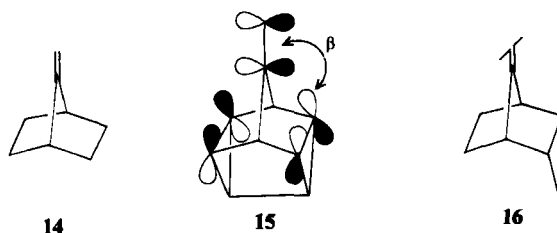
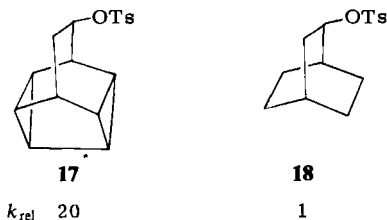


Abb. 2. Orbitalkorrelationsdiagramm ($\epsilon_i = -IP_{i,v}$) für **8**, **9** und **14**. Die Niveaus entsprechen den experimentellen vertikalen Ionisationspotentialen in eV



$\beta(8)$ ist demnach gegenüber dem für **16** ermittelten Wert ($\beta(16) = -0.44 \text{ eV}^{6b)}$ etwas reduziert. Diese geringfügige Abnahme der transannularen Wechselwirkung in **8**, verglichen mit **16**, kann auf die für eine homokonjugative Überlappung ungünstigere Geometrie in **8** zurückgeführt werden. Modelle ergeben folgende Interplanarwinkel für den an das Norbornansystem anellierten Dreiring: **16**: 115° , **8**: 110° . Berücksichtigt man jedoch die durch die asymmetrische Alkylsubstitution hervorgerufene Polarisierung der π -Bindung in **15**, so erhält man geringfügig veränderte Wechselwirkungsparameter (s. weiter unten Fußnote¹⁵⁾).

Das vom Snouten **5** abgeleitete Tosylat **17** solvolysiert 20mal schneller als **18**¹⁰⁾.



¹⁰⁾ W. G. Dauben und C. H. Schallhorn, J. Am. Chem. Soc. **93**, 2254 (1971).

Für **5** wurde dem Spektrum ein $\beta = -0.3$ eV entnommen⁵⁾, also von gleicher Größe, wie es in **8** gefunden wird. Diese für die homokonjugative Wechselwirkung zwischen dem *endo*-ständigen Dreiring und der π -Bindung charakteristische Größe ist demnach von den geometrischen Variablen (**5** vs. **8**) relativ unabhängig. Umso auffälliger ist der Unterschied in den anchimeren Beschleunigungen 3/1 und 17/18. Wäre ein vertikaler Stabilisierungseffekt für die erhebliche Reaktivitätszunahme beim Paar 3/1 verantwortlich, so sollte allein aufgrund homokonjugativer Wechselwirkung gleicher Größenordnung ein ähnliches Anwachsen der Geschwindigkeit beim Paar 17/18 zu verzeichnen sein. Dies ist nicht der Fall. Als Erklärung bietet sich die in **17** wenig vorteilhafte, in **3** jedoch günstige, weil zu **4** führende, nicht-vertikale Stabilisierung bei der Solvolyse von **3** an, völlig in Einklang mit den Markierungsexperimenten²⁾. Die Tatsache, daß a) die Solvolysebeschleunigung bei 1/3 auf nicht-vertikale Effekte zurückzuführen ist und b) Spannungserleichterung keine Rolle spielt²⁾, demonstriert somit eindringlich die homoaromatische Stabilisierung in dem zu **4** führenden Übergangszustand¹⁰⁾.

Es ist vielleicht nützlich, darauf hinzuweisen, daß die für die Bicyclopropyle **5**–**9** experimentell erhaltene Sequenz AA > AS \approx SS > SA das Ergebnis einfacher Korrelationen an Hand einer Reihe strukturell verwandter Systeme ist, und daß kein Gebrauch von mit entsprechender Vorsicht¹¹⁾ zu verwendenden semiempirischen Rechnungen (wie CNDO/2, INDO, MINDO/2) gemacht wurde. Insofern ist es bemerkenswert, daß das einfache EHT-Modell die oben abgeleiteten Resultate für **9** vollständig reproduziert: AA (= HOMO) –11.35 eV, AS –12.52 eV, SS –12.54 eV, SA –13.12 eV (CC-Bindungslänge zwischen den Dreiringen 1.535 Å, Interplanarwinkel Cyclopropan-/Norbornanring 108°, \angle C–CH₂–C 95°).

Das INDO-Verfahren ergibt für die drei höchsten besetzten Niveaus von **9**: AA > SS > AS, in brauchbarer Übereinstimmung mit der empirisch abgeleiteten Sequenz. Daß auch die Relaxation in den Radikalkationenzuständen diese Reihenfolge nur unwesentlich ändert, zeigt eine INDO-Berechnung der angeregten Zustände dieser Ionen.

INDO-Ionisationspotentiale von **9** nach Koopmans, $IP_i = -\epsilon_i$ (Symmetrie)

$IP_1 =$	9.41 eV	(AA)
$IP_2 =$	12.56 eV	(SS)
$IP_3 =$	12.68 eV	(AS)

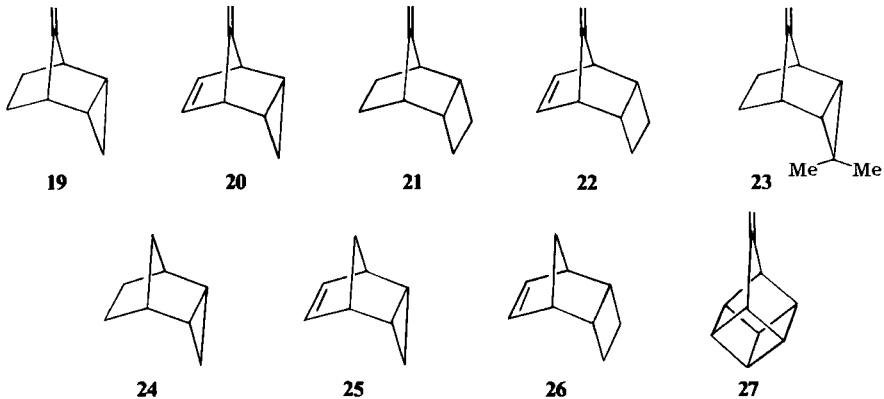
INDO-Energie und Symmetrie des Grundzustandes und des 1. und 2. angeregten Zustandes des relaxierten Radikalkations

\tilde{X} (AA)	8.73 eV
\tilde{A} (AS)	11.87 eV
\tilde{B} (SS)	11.95 eV

¹¹⁾ E. Heilbronner und A. Schmelzer, Helv. Chim. Acta **58**, 936 (1975).

Anhang

Um den Einfluß von *exo*-Methylengruppen in 8- bzw. 9-Position von Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]-octan- bzw. Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonangerüsten auf σ - und ω -Orbitale abschätzen zu können, wurden die Verbindungen 19–23 untersucht¹²⁾.

Tab. 2. Vertikale Ionisationspotentiale (*IP*) in eV^{a)}

Verbindung	<i>IP</i> ₁	<i>IP</i> ₂	<i>IP</i> ₃	<i>IP</i> ₄	<i>IP</i> ₅
19	9.10	9.60	10.30	10.65	
20	8.85	9.45	9.80	10.40	11.55
21	9.20		10.10 (max) ^{b)}		
22	8.90	9.30	10.10	10.45	
23	8.80	9.30	(9.70)		
27	9.15	9.60			

^{a)} Siehe Fußnote in Tab. 1.

^{b)} Breite Bande, wenigstens drei Niveaus entsprechend.

In Abb. 3 sind die experimentellen Ergebnisse in Form eines Korrelationsdiagrammes dargestellt, und es lassen sich folgende Feststellungen treffen:

a) Die Einführung einer *exo*-Methylengruppe hat für die σ -Orbitale (*IP*₄ (19), *IP*₅ (20)) eine Stabilisierung von etwa 0–0.3 eV (verglichen mit *IP*₃ (24) und *IP*₄ (25)¹³⁾) und für ω -Orbitale (*IP*_{2,3} (19), *IP*_{3,4} (20), *IP*_{3,4} (22)) eine Stabilisierung von ca. 0.1 eV zur Folge.

b) Wendet man das früher vorgeschlagene^{6c)}, empirische Verfahren zur Erkennung homokonjugativer Effekte an, indem man die Differenz $\Delta\varepsilon = \varepsilon(e_s) - \varepsilon(e_a)$ untersucht, so läßt sich auch in diesen Beispielen die geringere Fähigkeit des Cyclobutanringes zu homokonjugativer Wechselwirkung erkennen (vgl. $\Delta IP_{2,3}$ (19) mit $\Delta IP_{1,2}$ (24), $\Delta IP_{3,4}$ (20) mit $\Delta IP_{2,3}$ (25), $\Delta IP_{3,4}$ (22) mit $\Delta IP_{2,3}$ (26)).

c) Das Mittel der π - bzw. π -, e_s -, e_a -Orbitale von 14 und 25 beträgt $(9.05 + 9.50 + 10.30 + 9.40)/4 = 9.56$ eV, das Mittel der ersten vier Orbitale von 20 $(8.85 + 9.45 +$

¹²⁾ R. W. Hoffmann, H. Kurz, J. Becherer und M. T. Reetz, in Vorbereitung.

¹³⁾ P. Bischof, E. Heilbronner, H. Prinzbach und H.-D. Martin, *Helv. Chim. Acta* **54**, 1072 (1971).

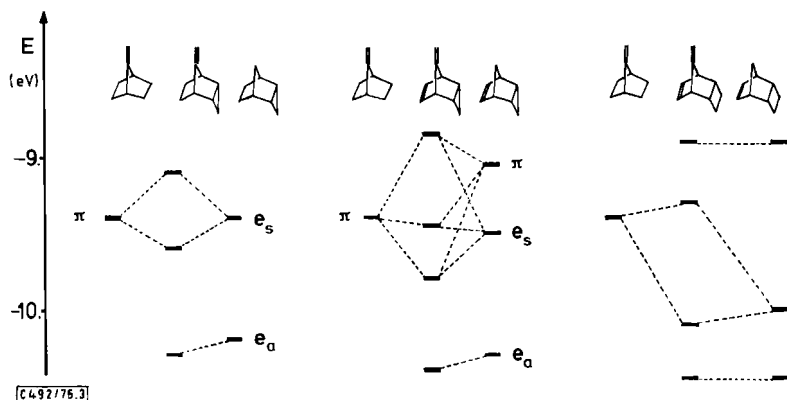


Abb. 3. Orbitalkorrelationsdiagramm ($\epsilon_i = -IP_{i,v}$) für **19**, **20** und **22**. Die Niveaus entsprechen den experimentellen vertikalen Ionisationspotentialen in eV

$9.80 + 10.40)/4 = 9.63$ eV. Auch dadurch wird angezeigt, daß der Einfluß der *exo*-Methylengruppe keinesfalls positiv ist.

d) Wechselwirkungsparameter für **20**: Die Basisenergien sind durch die experimentellen Daten von **14** ($IP_1 = 9.4$ eV⁹⁾) und **25** ($IP_1 = 9.05$, $IP_2 = 9.5$ eV¹³⁾) vorgegeben. Mit $\beta = -0.33$ eV (abgeleitet für **15**) läßt sich folgende Hückel-Matrix aufstellen und diagonalisieren:

$$\begin{pmatrix} -9.4 & -0.33 & -0.33 \\ -0.33 & -9.05 & 0 \\ -0.33 & 0 & -9.5 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{matrix} \epsilon_1 = -8.75 \text{ eV} \\ \epsilon_2 = -9.42 \text{ eV} \\ \epsilon_3 = -9.78 \text{ eV} \end{matrix}$$

Die Übereinstimmung mit den an **20** gemessenen Werten ist befriedigend.

e) Wechselwirkungsparameter für **19**: Die Basisenergien -9.40 eV (**14**) und -9.40 eV (IP_1 (**24**)) ergeben mit $\beta = -0.33$ eV die beiden Eigenwerte:

$$\epsilon_1 = -9.07 \text{ eV} \quad \epsilon_2 = -9.73 \text{ eV}$$

Auch hier ist die Abweichung von den experimentellen Daten nur gering^{14,15)}.

¹⁴⁾ Vgl. auch die durch NMR-Messungen festgestellte beträchtliche Ladungsdelokalisation in derartigen Trishomocyclopropenylionen: S. Masamune, M. Sakai und A. V. Kemp-Jones, Can. J. Chem. **52**, 858 (1974).

Selbst im Molekülgrundzustand von **8**, **19** und **20** ist aufgrund von ¹³C-Messungen eine Homokonjugation zwischen *exo*-Methylendoppelbindung und Dreiring anzunehmen, die zu einer Polarisierung der π -Bindung führt: R. W. Hoffmann, H. Kurz, J. Becherer und M. T. Reetz, in Vorbereitung. H. R. Kurz, Dissertation, Univ. Marburg 1976.

¹⁵⁾ Die semicyclische Doppelbindung in **8**, **19** und **20** ist aufgrund der asymmetrischen Substitution im Gegensatz zu **16** polarisiert. Trägt man dieser Tatsache durch Anwendung des induktiven Hyperkonjugationsmodells¹⁶⁾ Rechnung, wobei $\alpha = \alpha_0 + h\beta$ mit $h = -2 \times 0.5$, so erhält man folgende Koeffizienten:

$$0.852 (=CH_2) \text{ und } 0.520 (=C(CH_2)_2)$$

Die Wechselwirkungsparameter müssen dann folgendermaßen modifiziert werden:

$$H_{ij}(\mathbf{8}) = 1.04 \beta(\mathbf{8}), \text{ mit } H_{ij}(\mathbf{8}) = -0.48 \text{ eV folgt } \beta(\mathbf{8}) = -0.46 \text{ eV}$$

$$H_{ij}(\mathbf{16}) = \beta(\mathbf{16}) = -0.44 \text{ eV}$$

$$H_{ij}(\mathbf{19}) = 0.735 \beta(\mathbf{19}), \text{ mit } H_{ij}(\mathbf{19}) = -0.33 \text{ eV folgt } \beta(\mathbf{19}) = -0.44 \text{ eV}$$

^{16a)} A. Streitwieser, Molecular Orbital Theory, 1. Aufl., S. 133, John Wiley, New York 1961. —
^{16b)} E. Heilbronner und H. Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendung, 1. Aufl., S. 276, Verlag Chemie, Weinheim 1968.

f) Der Vergleich der ersten drei IP 's von **19** und **23** läßt folgende Verschiebungen aufgrund der beiden geminalen Methylgruppen erkennen:

$$\Delta IP_1 = -0.3 \text{ eV}, \quad \Delta IP_2 = -0.3 \text{ eV}, \quad \Delta IP_3 = -0.6 \text{ eV}$$

Da das antisymmetrische ω -Orbital von **19** an C-3 seinen größten Koeffizienten besitzt, wird die vergleichsweise starke Beeinflussung auf IP_3 verständlich.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (Projekt Ma 540/5 und Ho 274/15) und dem *Fonds der Chemischen Industrie* wird für finanzielle Unterstützung, den Rechenzentren der Universitäten Freiburg und Würzburg für Rechenzeit gedankt. Den Herren Prof. Dr. R. Gleiter, Darmstadt und Prof. Dr. E. Heilbronner, Basel, danken wir für die Bereitstellung der Meßapparatur.

Experimenteller Teil

Die PE-Spektren wurden mit einem PS-18 Photoelektronen-Spektrometer der Perkin-Elmer Ltd. aufgenommen.

[492/76]