

Photoelektronenspektren und Konformationen bi- und tricyclischer Hexahydro-1,2,4,5-tetrazine

Paul Rademacher*, Helmut Breier und Rainer Poppek

Fachbereich Chemie der Universität Essen-GHS,
Universitätsstr. 5, D-4300 Essen 1

Eingegangen am 29. Mai 1978

Die Photoelektronenspektren von drei tricyclischen (2–4) und von drei bicyclischen (5–7) Hexahydro-1,2,4,5-tetrazinen wurden hinsichtlich der in der Gasphase vorliegenden Konformeren ausgewertet. Für die infrage kommenden Konformationen wurden zum Studium der Wechselwirkung der n-Orbitale MINDO/2-Rechnungen an der Stammverbindung (1) ausgeführt. Anhand der beobachteten n-Ionisationsbanden lassen sich bei 2–4 tetraäquatoriale und bei 5–7 diequatorial-diaxiale Formen als stabilste Konformere identifizieren. Bei 2 und 5 wurden daneben weniger stabile Konformere nachgewiesen.

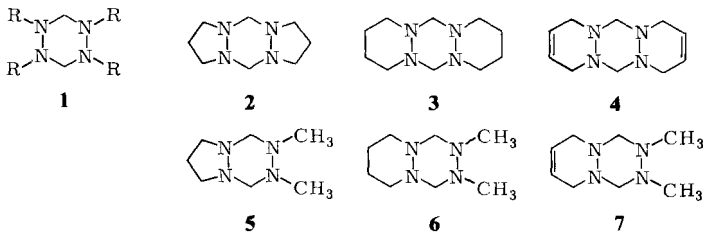
Photoelectron Spectra and Conformations of Bi- and Tricyclic Hexahydro-1,2,4,5-tetrazines

The photoelectron spectra of three tricyclic (2–4) and three bicyclic (5–7) hexahydro-1,2,4,5-tetrazines have been interpreted with regard to gas phase conformations. The interactions of the n-orbitals have been studied by MINDO/2 calculations for different conformations of hexahydro-1,2,4,5-tetrazine (1). The observed n-electron ionization potentials permit the identification of tetraequatorial forms of 2–4 and diequatorial-diaxial forms of 5–7 as the dominant conformers. In addition, for 2 and 5 other less stable conformers could be detected.

Die konformativen Eigenschaften der Hexahydro-1,2,4,5-tetrazine (1) werden hauptsächlich durch die elektrostatischen Wechselwirkungen der einsamen Elektronenpaare, die Torsionspotentiale bezüglich der NN- und CN-Bindungen sowie durch sterische Beiträge der Substituenten R geprägt. Bei zugrunde gelegter Sesselkonformation des Sechsrings¹⁾ sind äquatoriale Positionen die sterisch günstigsten Anordnungen der Substituenten (R = Alkyl). Dann liegen jedoch die Hydrizinfragmente in der energetisch ungünstigen *trans*-Form vor, und es treten zwei Paare 1,3-*syn*-diaxialer einsamer Elektronenpaare auf²⁾. Deshalb dürften Konformationen mit einem oder zwei axial ständigen Substituenten bei zugehöriger *gauche*-Konformation der NN-Bindungen stabiler sein.

Die verschiedenen Konformationen von 1 unterscheiden sich auch in der Anordnung der einsamen Elektronenpaare zueinander, so daß unterschiedliche Aufspaltungen der n-Orbitale zu erwarten sind, die eine Konformationsanalyse mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie gestatten sollten³⁾.

Um die Anzahl der möglichen Konformationen des Hexahydro-1,2,4,5-tetrazin-Systems einzuschränken, wählten wir für unsere Untersuchungen die tri- und bicyclischen Derivate 2–7, da *cis*- bzw. *trans*-Anellierungen von zwei Ringen nur über benachbarte diequatoriale bzw. äquatorial-axiale Positionen möglich sind.



In Abb. 1 sind die zu diskutierenden Formen zusammengestellt, wobei anellierte Ringe gestrichelt angedeutet sind. Für die tricyclischen Verbindungen 2–4 sind nur die tetraäquatoriale Form EEEE mit zwei *trans*-Anellierungen, die monoaxiale Form EEEA mit einer *trans*- und einer *cis*-Anellierung sowie die diaxiale Form EAEA mit zwei *cis*-Anellierungen möglich. Bei den bicyclischen Verbindungen 5–7 kommen noch die Formen mit diaxial-ständigen Methylgruppen, EEAA und EAAA, hinzu.

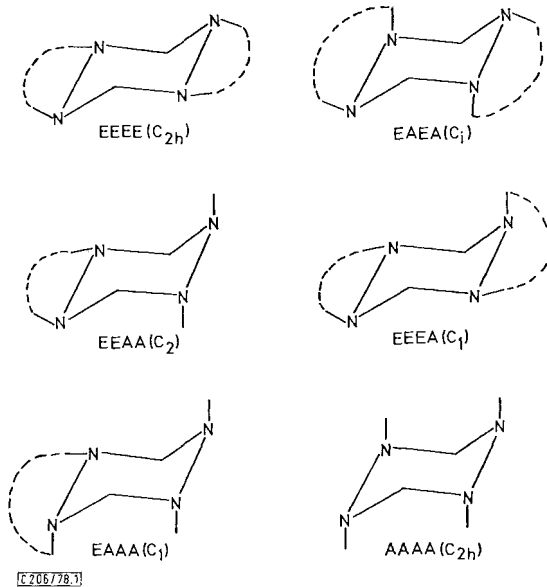


Abb. 1. Mögliche Konformationen von 2–7

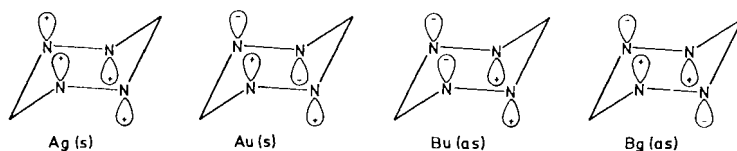
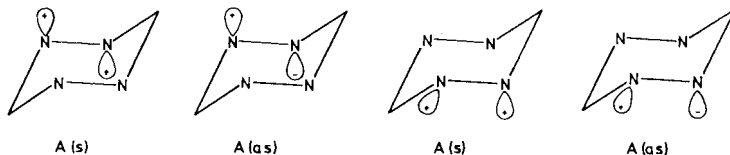
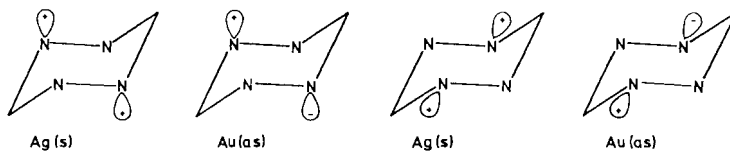
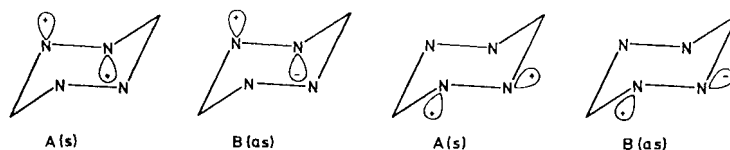
Die innere Beweglichkeit und das Konformationsverhalten von Hexahydro-*s*-tetrazinen in flüssiger Phase einschließlich der Verbindungen 2–4 sowie 6 und 7 wurde bereits von anderen Autoren mit Hilfe der NMR-Spektroskopie untersucht^{4–7}). Allerdings führten die mannigfaltigen intramolekularen dynamischen Prozesse sowie die schlechte Löslichkeit bei tiefen Temperaturen zu häufig widersprüchlichen bzw. unvollständigen Ergebnissen. Verbindung 5 wurde bislang nicht untersucht.

MINDO/2-Ergebnisse für verschiedene Konformationen von 1

Die Wechselwirkung der einsamen Elektronenpaare des Hydrazins ist stark konformationsabhängig^{3, 8}). Sie besitzt für die *trans*- und die *cis*-Form Maximalwerte und ist

für die *gauche*-Form in etwa gleich Null. Bei **1** sind neben dieser 1,2-Wechselwirkung auch 1,3- und 1,4-Wechselwirkungen der n-Orbitale sowie n/σ-Wechselwirkungen zu erwarten, die ebenfalls in starkem Maße mit der Konformation variieren dürften.

In Abb. 2 sind die n-Orbitale von **1** (R = H) für die verschiedenen Konformationen schematisch dargestellt; Tab. 1 enthält die nach dem MINDO/2-Verfahren berechneten Energiewerte. Beim EEEE-Konformer stehen die einsamen Elektronenpaare sämtlich axial, so daß gute gegenseitige Überlappungen möglich sind, die eine starke Auffächerung der Energiewerte der n-Molekülorbitale bewirken.

EEEE (C_{2h})EEEE (C₁)EAEA (C₁)EEAA (C₂)

[C206/78.2]

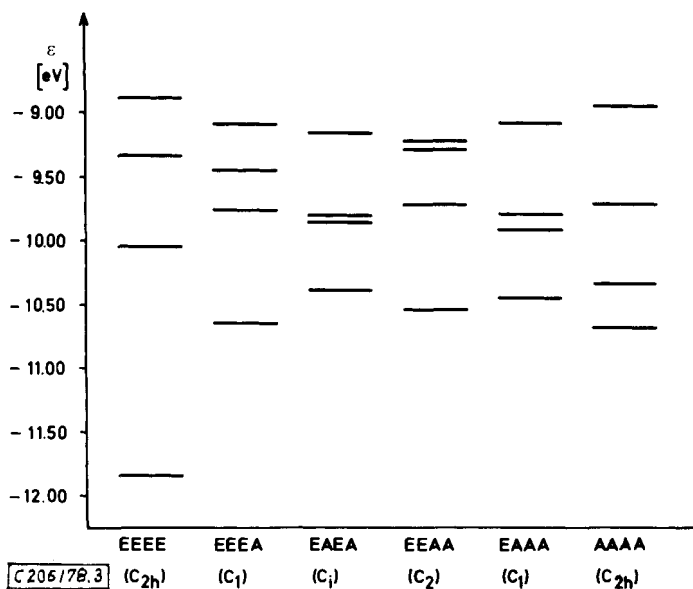
Abb. 2. n-Orbitale von **1** für verschiedene Konformationen

Tab. 1. Energie ϵ (eV) und Symmetrie der n-Orbitale bei verschiedenen Konformationen von **1** nach MINDO/2

Konformation	$\epsilon(1)$	$\epsilon(2)$	$\epsilon(3)$	$\epsilon(4)$
EEEE (C_{2h})	-8.88 (Ag)	-9.33 (Au)	-10.05 (Bu)	-11.84 (Bg)
EEEE (C_1)	-9.13	-9.45	-9.76	-10.64
EAEA (C_i)	-9.17 (g)	-9.80 (u)	-9.86 (g)	-10.38 (u)
EEAA (C_2)	-9.23 (A)	-9.27 (B)	-9.72 (A)	-10.53 (B)
EAAA (C_1)	-9.07	-9.78	-9.92	-10.45
AAAA (C_{2h})	-8.95 (Bg)	-9.71 (Ag)	-10.34 (Au)	-10.68 (Bu)

Bei den übrigen Konformationen sind die einsamen Elektronenpaare teils axial und teils äquatorial angeordnet, so daß auch *gauche*-1,2-Wechselwirkungen mit kleineren Aufspaltungen resultieren. Die n-MOs unterscheiden sich daher weniger stark in ihrer Lage.

Die Änderung der Orbitallagen mit der Konformation ist auch in Abb. 3 deutlich zu erkennen. Bei Gültigkeit der Koopmans-Näherung⁹⁾ für **2**–**7** sollten sich daher die jeweiligen Konformationen aus den n-Ionisationsbanden der PE-Spektren ermitteln lassen.

Abb. 3. Lage der n-Orbitale bei verschiedenen Konformationen von **1** nach MINDO/2

PE-Spektren und Konformationen der tricyclischen Verbindungen **2**–**4**

Die PE-Spektren der tricyclischen Verbindungen Tetrahydro-1*H*,5*H*,7*H*,11*H*-dipyrazolo[1,2-*a*:1',2'-*d*]-*s*-tetrazin (**2**), Octahydro-6*H*,13*H*-dipyridazino[1,2-*a*:1',2'-*d*]-*s*-tetrazin (**3**) und 1,4,8,11-Tetrahydro-6*H*,13*H*-dipyridazino[1,2-*a*:1',2'-*d*]-*s*-tetrazin (**4**) sind in Abb. 4 dargestellt; Tab. 2 enthält die gemessenen Ionisationspotentiale. Die n-Ioni-

sationsbanden sind den Spektren unschwer zu entnehmen; sie liegen im Bereich von ca. 7.5 bis 10.5 eV und zeigen in etwa das gleiche Aufspaltungsmuster. Bei 4 liegen in diesem Bereich außerdem zwei intensive π -Ionisationsbanden, und bei 3 sind außer vier intensiven Banden, von denen das erste Paar nahe zusammenfällt, zwei wesentlich schwächere Banden zu erkennen, die einem zweiten Konformeren entstammen müssen.

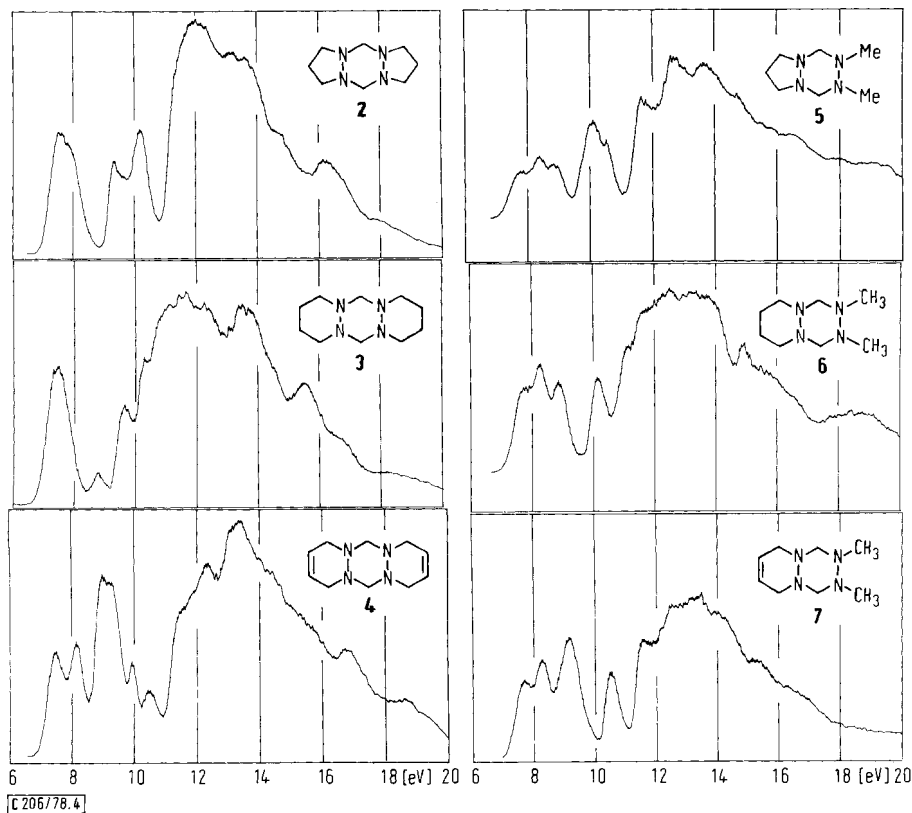


Abb. 4. PE-Spektren von 2–4 (links) und 5–7 (rechts)

Tab. 2. Vertikale Ionisationspotentiale (eV) von 2–4

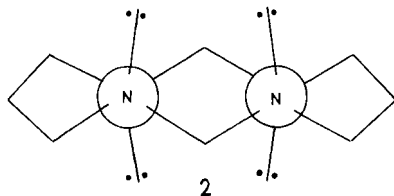
2	3	4	Zuordnung/Konformation	
7.55	7.46	7.51	n (Ag)	EEEE
7.80	7.58	8.20	n (Au)	EEEE
9.31	9.78	9.94	n (Bu)	EEEE
10.14	10.37	10.46	n (Bg)	EEEE
		9.03	π (Bu)	EEEE
		9.27	π (Bg)	EEEE
	8.19		n	EEEE
	8.85		n	EEEE

Die weite Auffächerung der n-Isolationsbanden legt für alle drei Verbindungen das Vorliegen von EEEE-Formen nahe. Die Zentrosymmetrie dieser Verbindungen wird durch einen Vergleich der IR- und Raman-Spektren der kristallinen Substanzen bestätigt, für die in allen drei Fällen das Alternativ-Verbot gilt¹⁰. Die *trans*-Anellierung der Ringe wird auch durch das Auftreten intensiver *Bohlmann*-Banden¹¹ zwischen 2600 und 2800 cm^{-1} bekräftigt¹⁰. Auch die NMR-Untersuchungen von *Nelsen* und *Hintz*⁵ sowie von *Katritzky* et al.^{6,7} erbrachten für **2** und **3** EEEE-Formen. Demgegenüber sind die NMR-Befunde für **4** widersprüchlich: Während *Nelsen* und *Hintz*⁵ nur die EEEA-Form angeben, fanden *Katritzky* et al.^{6,7} ein Konformerengemisch aus EEEE-, EAEA- und EEEA-Form, wobei letztere dominieren soll.

Für **3** wurde in Lösung ein Dipolmoment von 0,92 D gefunden¹², das mit dem ausschließlichen Vorliegen der zentrosymmetrischen EEEE-Form nicht im Einklang steht. Die weniger intensiven Banden bei 8,19 (Schulter) und 8,85 eV im PE-Spektrum von **3** dürften daher der unsymmetrischen EEEA-Form zuzuschreiben sein, was auch durch einen Vergleich mit den für **1** berechneten MO-Energien (Abb. 2) plausibel wird. Eine grobe Abschätzung anhand der Intensitäten der Isolationsbanden liefert für die Gasphase ein Konformerenverhältnis EEEE:EEEA von etwa 6:1.

Bei **4** fällt der große Intensitätsunterschied zwischen dem ersten und dem zweiten Paar der n-Isolationsbanden auf. Deshalb muß mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß im vorderen Bereich des Spektrums (bis ca. 9,5 eV) unter den vier intensiven Banden weitere schwächere n-Isolationsbanden anderer Konformerer liegen, bei denen es sich dann um die in Lösung beobachteten EEEA- und EAEA-Formen⁵⁻⁷ handeln könnte. Leider sind hierzu dem PE-Spektrum keine klareren Anhaltspunkte zu entnehmen.

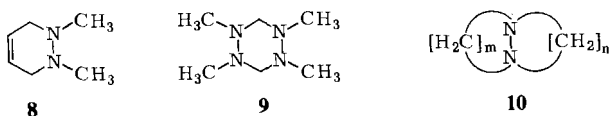
Obwohl **2-4** in etwa das gleiche Aufspaltungsmuster der n-Isolationsbanden besitzen, sind insbesondere beim ersten Bandenpaar deutliche Unterschiede unverkennbar. Diese sind einerseits auf unterschiedliche Faltungen des zentralen Ringes und andererseits auf n/π -Wechselwirkungen bei **4** zurückzuführen. Bei **2** ist der Hexahydrotetrazin-Ring mit zwei Fünfringen und bei **3** mit zwei Sechsringen jeweils *trans*-anelliert, was bei **2** eine deutliche Verkleinerung des Torsionswinkels φ zwischen den vicinalen einsamen



Elektronenpaaren bewirken muß. Die Verdrillung der NN-Bindung von Hydrazinen läßt sich aus der Aufspaltung der beiden n-Isolationsbanden (1,2-Wechselwirkung) ermitteln^{3,8}. Für die EEEE-Formen von **2-4** ergibt sich die 1,2-Wechselwirkung aus den PE-Spektren als Aufspaltung ΔI_v der Schwerpunkte des vorderen und des hinteren Bandenpaares zu $-2,05$ (**2**), $-2,55$ (**3**) und $-2,35$ eV (**4**). Mit einer empirischen Beziehung zwischen φ und ΔI_v ³ erhält man für φ folgende Werte: 150° (**2**), 180° (**3** und **4**), die die Verdrillung der NN-Bindungen von **2** aus der *trans*-Form deutlich wiedergeben.

Am Spektrum von **4** ist bemerkenswert, daß sämtliche n-Isolationsbanden bei höherer Energie liegen und das erste Bandenpaar wesentlich stärker aufgespalten ist als bei der

homologen gesättigten Verbindung **3**. Außerdem besitzen auch die beiden π -Ionisationen trotz des relativ großen Abstands zwischen den Doppelbindungen deutlich verschiedene Werte ($\Delta I_v = 0.24$ eV). Diese Befunde sind auf n/π - bzw. n/π^* -Wechselwirkungen zurückzuführen, da jeweils ein π - bzw. π^* - und ein n -MO die gleiche Symmetrie besitzen. Diese Wechselwirkungen werden wahrscheinlich durch die Relais-Funktion¹³⁾ der axialen C–H-Bindungen der Methylgruppen intensiviert. Auch ein Vergleich mit den n - und π -Ionisationspotentialen des 1,2-Dimethyl-1,2,3,6-tetrahydropyridazins¹⁴⁾ (**8**) ($I_v = 8.13$ (n), 8.89 (n), 9.47 eV (π)), das mit einer axial- und einer äquatorial-ständigen Methylgruppe in einer für die n/π -Homokonjugation ungünstigeren Konformation vorliegt, bestätigt die starke n/π -Wechselwirkung in **4**: Der Schwerpunkt der π -Orbitale liegt um 0.3 eV höher und der Schwerpunkt der n -Orbitale um 0.5 eV tiefer als bei **8**.



PE-Spektren und Konformationen der bicyclischen Verbindungen 5–7

Die PE-Spektren von 2,3-Dimethylperhydropyrazolo[1,2-*a*]-*s*-tetrazin (**5**), 2,3-Dimethylperhydropyridazino[1,2-*a*]-*s*-tetrazin (**6**) und 2,3-Dimethyl-1,2,3,4,6,9-hexahydropyridazino[1,2-*a*]-*s*-tetrazin (**7**) sind in Abb. 4 dargestellt; die relevanten Ionisationspotentiale sind in Tab. 3 zusammengestellt. Die n -Ionisationsbanden lassen sich wiederum unschwer in den Spektren lokalisieren, wobei zu berücksichtigen ist, daß bei **7** eine n -Ionisation als Schulter der intensiven π -Bande auftritt.

Tab. 3. Vertikale Ionisationspotentiale (eV) von 5–7

5	6	7	Zuordnung/Konformation	
7.76	7.69	7.77	n (A)	EEAA
8.32	8.19	8.30	n (B)	EEAA
8.78	8.85	8.9	n (A)	EEAA
10.02	10.14	10.54	n (B)	EEAA
		9.20	π (B)	EEAA
10.59			n (Bg)	EEEE

Insgesamt vermitteln die Spektren wiederum den Eindruck eines im wesentlichen einheitlichen Aufspaltungsmusters der n -Orbitale, das aber deutlich anders ausfällt als bei **2–4**. Eine vereinfachte Interpretation führt zu folgender Zuordnung: Das erste und das vierte n -Ionisationspotential gehören mit einer relativ großen Aufspaltung von ca. 2.5 eV zu einem *trans*-diaxialen n -Orbitalpaar und lassen sich dem zentralen Hydrazinfragment zuordnen. Damit wären bei allen drei Verbindungen die beiden Ringe *trans*-annelliert. Als zweites Paar sind dann die wesentlich schwächer aufgespaltenen zweiten und dritten n -Banden einem Hydrazinfragment in der *gauche*-Konformation zuzuordnen. Demnach müssen die Methylgruppen entweder diaxial- oder äquatorial-axial-ständig angeordnet sein. Eine eindeutige Aussage ist in diesen Fällen allein anhand der PE-Spektren von **5–7** nicht möglich. Jedoch legt die Übereinstimmung des Aufspaltungsmusters

der n-Orbitale von **5**–**7** mit demjenigen des 1,2,4,5-Tetramethylhexahydro-s-tetrazins¹⁴⁾ (**9**), für das die EEAA-Konformation gesichert ist, gleichartige Konformationen nahe. Auch die NMR-Befunde für **5**¹⁵⁾, **6**⁷⁾, **7**^{6,7)} und **9**⁴⁻⁷⁾ zeigen für diese Verbindungen gleiches Konformationsverhalten an und stehen mit dem Dominieren der EEAA-Form im Einklang.

Im PE-Spektrum von **5** beobachtet man bei 10.59 eV eine schwächere Bande, die einer n-Ionisation eines zweiten Konformeren entstammen muß. Da diese Bande höher liegt als die übrigen n-Banden, dürfte es sich nach den MINDO/2-Ergebnissen (Abb. 3) bei der fraglichen Konformation um die EEEE-Form handeln.

Diskussion

Die in den beiden vorigen Abschnitten getroffenen Zuordnungen der PE-Spektren von **2**–**7** beruhen einerseits auf einem Vergleich der beobachteten n-Ionisationspotentiale mit den für verschiedene Konformationen von **1** berechneten Energiewerten der n-MOs. Andererseits waren aufgrund der weitgehenden Übereinstimmung der Aufspaltungsmuster der n-Ionisationen bei **2**–**4** und bei **5**–**7** für diese beiden Gruppen jeweils einheitliche Konformationen anzunehmen, so daß die mit anderen Untersuchungen gesicherten Konformationen von Einzelverbindungen auf die Gruppen übertragen werden konnten.

Bei **2**–**7** wurden stets *trans*-Anellierungen der Fünf- bzw. Sechsringe mit dem Hexahydro-s-tetrazin-System als stabilste Konformationen beobachtet. Dieser Befund deckt sich mit den Ergebnissen von Konformationsanalysen bicyclischer Hydrazine des Typs **10**, bei denen zwischen Fünf- und Sechsring sowie zwischen zwei Sechsringen auch stets *trans*-Anellierungen auftreten¹⁶⁾. Erst zwei Fünfringe^{16,17)} oder Sechs- und Dreiring¹⁶⁾ werden *cis*-anelliert.

Für die tricyclischen Verbindungen **2**–**4** wurden EEEE- und für die bicyclischen Verbindungen **5**–**7** EEAA-Formen als stabilste Konformationen gefunden; lediglich bei **3** und bei **5** konnte jeweils ein weiteres Konformeres nachgewiesen werden. Insbesondere die relativ große Breite und die starke Überlappung der Banden lassen klare Aussagen über eventuelle weitere Konformere nicht zu. Mit der Ausnahme von **4** decken sich unsere Befunde für die gasförmigen Verbindungen mit den an Lösungen ausgeführten NMR-Untersuchungen⁵⁻⁷⁾. Daß bei **4** in Lösung (CDCl₃ bzw. CH₂Cl₂) nicht die zentrosymmetrische EEEE-, sondern die unsymmetrische EEEA-Form überwiegt⁵⁻⁷⁾, dürfte auf eine Begünstigung der polaren Form durch die polaren Lösungsmittel zurückzuführen sein.

Fräulein M. Wildemann danken wir für die Anfertigung der Zeichnungen und Herrn H. Bandmann für die Ausführung der NMR-Messungen.

Diese Untersuchungen wurden durch Sachbeihilfen der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Experimenteller Teil

Zur Aufnahme der PE-Spektren diente ein Photoelektronenspektrometer PS 16 der Firma Perkin-Elmer mit einer He-I-Lampe (21.21 eV) als Strahlungsquelle. Die sorgfältig getrockneten und entgasteten Proben wurden bei Raumtemperatur über ein Nadelventil in die Ionisationskammer eingelassen, so daß dort ein Substanzdruck von 50–80 mTorr herrschte. Die Eichung der Spektren

erfolgte mit einem Argon/Xenon-Gemisch als innerem Standard. Die Genauigkeit der gemessenen Ionisationspotentiale beträgt etwa ± 0.05 eV, bei Bandenschultern etwa ± 0.1 eV. Sämtliche Spektren wurden wiederholt registriert; Abb. 4 zeigt Übersichtsaufnahmen.

Für die NMR-Spektren wurde ein WP-60 der Firma Bruker, für die IR-Spektren ein Perkin-Elmer Modell 397 verwendet. Elementaranalysen führte das Mikroanalytische Labor Alfred Bernhardt, Elbach, aus.

Die bereits in der Literatur beschriebenen Verbindungen wurden anhand ihrer physikalischen Konstanten sowie ihrer IR- und NMR-Spektren charakterisiert.

Die Verbindungen **2** und **4** wurden nach *Nelsen* und *Hintz*⁵⁾, **3** nach *Snyder* und *Michels*¹⁸⁾, **6** und **7** nach *Katritzky* et al.^{6,7)} dargestellt.

1,2,3,4,7,8-Hexahydro-2,3-dimethyl-6H-pyrazolo[1,2-a][1,2,4,5]tetrazin (5): Die Synthese erfolgte auf dem für **6** und **7** beschriebenen Weg^{6,7)}: Zu einer Lösung von 8.0 g (0.2 mol) Natriumhydroxid in 120 ml Wasser werden unter Rühren bei 20°C nacheinander 13.3 g (0.1 mol) 1,2-Dimethylhydrazin-dihydrochlorid, 7.2 g (0.1 mol) Pyrazolidin¹⁹⁾ und 17.2 g (0.2 mol) 35proz. wäßriger Formaldehyd gegeben. Nach 2 Tagen werden Wasser und nicht umgesetzter Formaldehyd bei 70°C/15 Torr abdestilliert. Der Rückstand wird mit 100 ml Chloroform ausgekocht, die Lösung dreimal mit je 20 ml gesättigter Natriumcarbonat-Lösung gewaschen und anschließend durch wasserfreies Kaliumcarbonat filtriert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird das Produkt i. Vak. über eine 100-cm-Drehbandkolonne fraktioniert. Ausb. 0.84 g (5.4%), Sdp. 94–96°C/20 Torr.

¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 21.9$ (Fünfring-CH₂), 40.9 (CH₃), 49.7 (Fünfring-NCH₂), 69.7 (Sechsring-CH₂). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.01$ (m, Fünfring-CH₂), 2.68 (s, CH₃), 2.8 (m, Fünfring-NCH₂), 3.7 (m, Sechsring-CH₂). — IR (Film): 2943, 2868, 2821 (ν CH); 1448 (δ CH); 1326, 1107, 1082, 1040, 746, 542 cm⁻¹.

C₇H₁₆N₄ (156.2) Ber. C 53.82 H 10.32 N 35.86 Gef. C 53.69 H 10.13 N 35.78

Literatur

- ¹⁾ G. B. Ansell und J. L. Erickson, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1975**, 270.
- ²⁾ Siehe z. B. L. Radom, W. J. Hehre und J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc. **94**, 2371 (1972); und dort angegebene Literatur.
- ³⁾ P. Rademacher, Chem. Ber. **108**, 1548 (1975); zur Torsionspotentialkurve von Hydrazinen siehe zitierte Literatur.
- ⁴⁾ J. E. Anderson und J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. **90**, 4186 (1968).
- ⁵⁾ S. F. Nelsen und P. J. Hintz, J. Am. Chem. Soc. **94**, 3138 (1972).
- ⁶⁾ R. A. Y. Jones, A. R. Katritzky, A. R. Martin, D. L. Ostercamp, A. C. Richards und J. M. Sullivan, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1974**, 948.
- ⁷⁾ V. J. Baker, A. R. Katritzky, J.-P. Majoral, A. R. Martin und J. M. Sullivan, J. Am. Chem. Soc. **98**, 5748 (1976).
- ⁸⁾ S. F. Nelsen, Acc. Chem. Res. **11**, 14 (1978); und dort zitierte Literatur.
- ⁹⁾ T. Koopmans, Physica **1**, 104 (1934).
- ¹⁰⁾ H. Breier, Staatsexamensarbeit, Univ. Münster 1978.
- ¹¹⁾ F. Bohlmann, Chem. Ber. **91**, 2157 (1958).
- ¹²⁾ R. Scattergood, Ph. D. Thesis, University of East Anglia 1972; zitiert in Lit.⁷⁾
- ¹³⁾ E. Heilbronner und A. Schmelzer, Helv. Chim. Acta **58**, 936 (1975).
- ¹⁴⁾ P. Rademacher und H. Koopmann, Chem. Ber. **108**, 1557 (1975).
- ¹⁵⁾ H. Bandmann und P. Rademacher, unveröffentlichte Befunde.
- ¹⁶⁾ H. Koopmann und P. Rademacher, Spectrochim. Acta, Part A **32**, 157 (1976).
- ¹⁷⁾ P. Rademacher, J. Mol. Struct. **28**, 97 (1975).
- ¹⁸⁾ H. Snyder und J. G. Michels, J. Org. Chem. **28**, 1144 (1963).
- ¹⁹⁾ E. L. Buhle, A. M. Moore und F. Y. Wiselogle, J. Am. Chem. Soc. **65**, 29 (1943).