

Analyse und Optimierung von Gasphasen-Reaktionen, XVII¹⁻³⁾

Selenoketen

Hans Bock *, *Sitki Aygen*³⁾, *Pavel Rosmus* und *Bahman Solouki*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt,
 Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

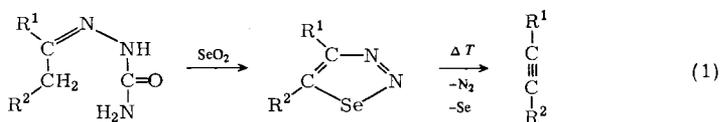
Eingegangen am 18. Dezember 1979

Die thermische Zersetzung von 1,2,3-Selenadiazol in der Gasphase wurde photoelektronen- und massenspektroskopisch verfolgt. Bei Temperaturen oberhalb 720 K entsteht Selenoketen, dessen PE-Spektrum anhand von ab initio-SCF-Rechnungen sowie durch Radikalkation-Zustandsvergleich mit den iso(valenz)elektronischen Heterokumulenen $H_2C=C=O$ und $H_2C=C=S$ zugeordnet werden kann. Das 4-Phenyl-Derivat zerfällt oberhalb 820 K zu Phenylacetylen.

Analysis and Optimization of Gasphase Reactions, XVII¹⁻³⁾. – Selenoketene

The thermal decomposition of 1,2,3-selenadiazole in the gaseous phase has been investigated by photoelectron and mass spectroscopy. At temperatures above 720 K selenoketene is formed, the PE spectrum of which can be assigned based on ab initio SCF calculations as well as on radical cation state comparison with the iso(valence)electronic heterocumulenes $H_2C=C=O$ and $H_2C=C=S$. The 4-phenyl derivative decomposes above 820 K forming phenylacetylene.

1,2,3-Selenadiazole sind aus Semicarbazon einstufig in guter Ausbeute zugänglich^{4,5)}; ihre thermische Zersetzung führt zu Acetylenen^{5,6)} und ist insbesondere bei



cyclischen Derivaten anderen Synthesewegen überlegen⁷⁾. Ungeklärt ist, ob und gegebenenfalls welche Zwischenprodukte bei der Thermolyse durchlaufen werden: Das iso(valenz)-elektronische 1,2,3-Thiadiazol zerfällt bei 900 K quantitativ in N_2 und Thioketen⁸⁾. Andererseits liefert die Umsetzung von 1,2,3-Selenadiazol-Derivaten mit $Fe_2(CO)_9$ zweikernige Carbenkomplexe $(OC)_3Fe-L-Fe(CO)_3$ ⁹⁾. Für die Photolyse bei 8 K in Ar-Matrix werden neben $H_2C=C=Se$ auch die Isomeren $HC\equiv C-SeH$ sowie der Dreiring $(HC)_2Se$ postuliert¹⁰⁾.

Photoelektronen-Spektren eignen sich als „molekulare Fingerabdrücke“ in einem strömenden System zur Analyse und zur Optimierung vieler Gasphasen-Reaktionen¹¹⁾. Zugleich liefern die „Ionisationsmuster“ Auskünfte über die Radikalkationen-Zustände $M^{\bullet+}$ und – zusammen mit SCF-Rechnungen – über bislang unbekannte Moleküle M ¹²⁾ wie Selenoketen $H_2C=C=Se$.

A. PE- und massenspektroskopische Nachweise von Selenoketen bei der thermischen Zersetzung von 1,2,3-Selenadiazol in der Gasphase

Zur PE-spektroskopischen Optimierung thermischer Zersetzungsreaktionen sowie zum Nachweis dabei auftretender und relativ langlebiger ($t_{1/2} \geq 1$ s) Zwischenprodukte hat sich folgende Standardapparatur bewährt¹¹⁾: Ein etwa 60 cm langes Quarzrohr von 20 mm Innendurchmesser wird zu 2/3 mit Quarzwolle gefüllt und dieser Rohrabschnitt in eine 40 cm lange temperaturregulierbare Heizzone eingebracht, die bis etwa 30 cm vor die PE-Ionisationskammer reicht. Nach Einstellen eines 1,2,3-Selenadiazol-Gasstroms von 0.1 Torr mit Hilfe der Hochvakuumpumpe des Spektrometers erhitzt man zunächst in Intervallen von 50 K und bei beginnender Spektrenänderung in 10 K-Schritten. Die thermische Zersetzung des 1,2,3-Selenadiazols beginnt bei 720 K, angezeigt durch das Auftreten des unverwechselbaren nadelförmigen Ionisationsmusters von elementarem Stickstoff (Abb. 1, B). Bei 740 K Ofentemperatur liegt etwa ein 1:1-Gemisch von Edukt und den Thermolyseprodukten vor (Abb. 1, B). Die Optimierung der Zersetzungstemperatur, erkenntlich am Verschwinden des Edukt-PE-Spektrums (Abb. 1, A), ist bei 800 K abgeschlossen (Abb. 1, C).

Ein weiterer Vorteil der PE-spektroskopischen Analytik strömender Reaktionssysteme (Abb. 1) liegt darin, daß die Zuordnung eines neuen Ionisationsmusters anhand von SCF-Rechnungen oder durch Radikalkationzustands-Vergleich mit chemisch verwandten Molekülen zugleich den Nachweis unbekannter Species ermöglicht. So läßt sich die Bildung von Selenoketen bei der 1,2,3-Selenadiazol-Pyrolyse mit den ab initio-SCF-Eigenwerten belegen (Abb. 1, D und Tab. 1), die mit einer kontrahierten Gaußorbital-Basis ausgehend von Se(15s, 11p, 3d), C(9s, 5p) und H(4s) für eine idealisierte $H_2C=C=Se$ -Struktur berechnet wurden (vgl. Exp. Teil). Die zusätzlich angegebenen Orbitaldiagramme (Abb. 1, D) erlauben, die einzelnen Radikalkation-Zustände wie folgt zu charakterisieren: Der M^{\oplus} -Grundzustand $\tilde{X}(^2B_1)$ ist ein nicht-bindender π -Zustand senkrecht zur Molekülebene. Ihm folgen die π -Zustände $\tilde{A}(^2B_2)$ mit Hauptanteil CSe in der Molekülebene sowie der bindende $\tilde{B}(^2B_1)$ senkrecht dazu. Die restlichen 3 M^{\oplus} -Zustände im He(I)-PE-Bereich bis 21.21 eV sind vom σ -Typ mit Hauptanteil $\sigma_{CCSe}(\tilde{C}(^2A_1))$, $\sigma_{CH_2}(\tilde{D}(^2B_2))$ und $\sigma_{CCH_2}(\tilde{E}(^2A_1))$. Die PE-Ionisierungsenergien sowie deren Zuordnung anhand der SCF-Eigenwerten lassen sich zusätzlich durch einen Radikalkationzustands-Vergleich mit H_2CCS^{\oplus} ^{8,15)} und H_2CCO^{\oplus} ^{8,16)} stützen (Tab. 1 und Abb. 2).

Der Zustandsvergleich der Heterokumulene-Radikalkationen $H_2C=C=X^{\oplus}$ (Tab. 1 und Abb. 2) zeigt: Gegenüber dem Austausch $Se \rightarrow S$, bei dem die Ionisierungsenergien nur um $\Delta IE_n = 0.2$ bis 0.6 eV zunehmen, führt die Substitution $S \rightarrow O$ zu erheblich größeren und zugleich stärker voneinander abweichenden Verschiebungen $\Delta IE_n = 0.9$ bis 2.9 eV. Von den Gesamtdifferenzen $IE_n(O) - IE_n(Se)$ her betrachtet werden die mit $\pi_{ab}(b_1)$, $\sigma_{H_2C}(b_2)$ und $\sigma_{H_2CCX}(a_1)$ gekennzeichneten Zustände relativ wenig beeinflusst (Abb. 2): Nach den qualitativen Orbitaldiagrammen ψ_J^{QMO} ändert sich bei ihnen der Heteroatom-Anteil entweder nur geringfügig (σ) oder aber die Änderung $\Delta\psi_J^{QMO}$ entspricht keiner größeren Störung (π_{ab}). Der Einfluß der effektiven Kernladung des Heteroatoms $X = Se > CH_2 > S \gg O$ wird insbesondere an der Anhebung des π -Schwerpunktes \overline{IE}_{1-3} (Abb. 2: $\pi \dots$) deutlich. Gleichzeitig vergrößert sich in

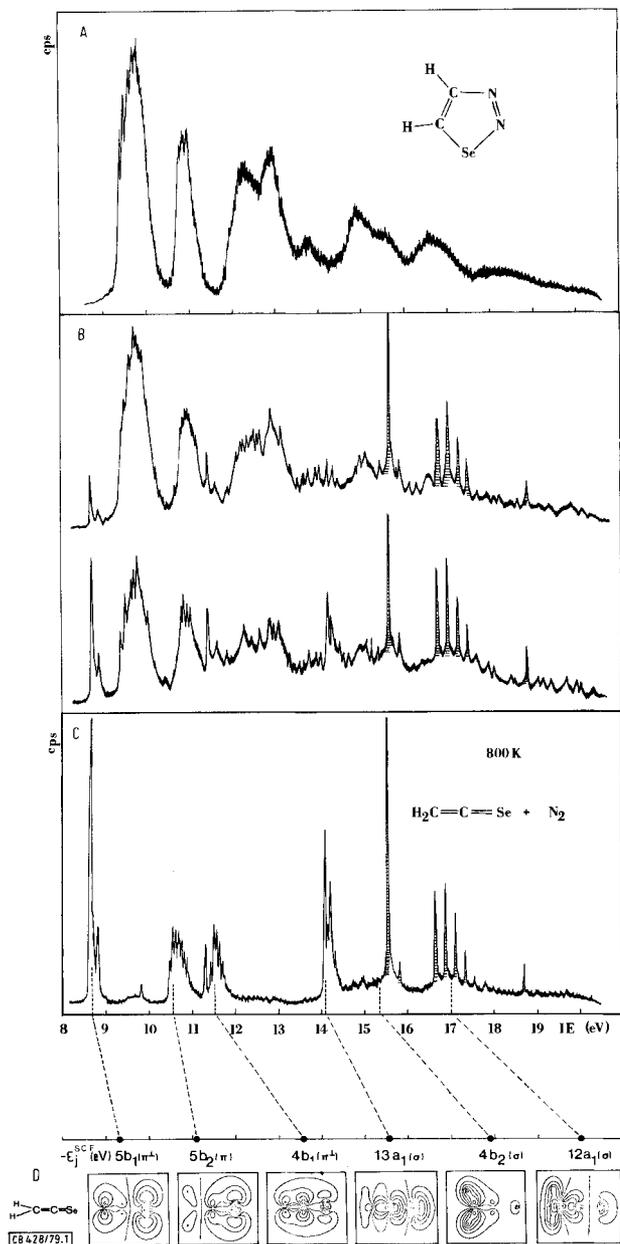


Abb. 1. He(I)-PE-Spektren von 1,2,3-Selenadiazol (A), der Pyrolysegemische bei Ofentemperaturen von 720 K sowie 740 K (B) und der Zersetzungsprodukte Selenoketen und N_2 (schraffiert) mit Spuren von H_2Se ($\text{IE}_1 = 9.88 \text{ eV}^{13}$) und Acetylen ($\text{IE}_1 = 11.40 \text{ eV}^{14}$) nach Optimierung der Pyrolysetemperatur bei 800 K (C). Die Zuordnung (D) erfolgt mit ab initio SCF-Eigenwerten; die Orbitaldiagramme charakterisieren die Radikalkation-Zustände

den mit $\pi_b(b_2)$, $\pi_b(b_1)$ und $\sigma_{CCX}(a_1)$ bezeichneten Zuständen M^{\oplus} der Heteroatom-Anteil von X = Se zu X = O beträchtlich: am höchsten werden mit $\Delta IE_2 = 3.5$ eV und mit $\Delta IE_3 = 3.4$ eV die Zustände $\tilde{A}(^2B_2)$ und $\tilde{B}(^2B_1)$ angehoben (Tab. 1). Bei S \rightarrow O-Substitution wird der Zustand $\tilde{D}(^2A_1)$ relativ zu dem mit $\sigma_{CH_2}(b_2)$ charakterisierten stärker verschoben, und es kommt zur einzigen M^{\oplus} -Zustandsvertauschung innerhalb der Heterokumulen-Reihe (Abb. 2).

Tab. 1. Zuordnung der Radikalkationzustände von Selenoketen anhand von ab initio-SCF-Eigenwerten sowie durch Vergleich mit Thioketen und Keten

Zustand	H_2CCSe^{\oplus}			H_2CCS^{\oplus} ¹⁵⁾			H_2CCO^{\oplus} ¹⁶⁾		
	IE_n^V (eV)	$-\epsilon_n^{SCF^a}$ (eV)		Zustand	IE_n^V (eV)		Zustand	IE_n^V (eV)	
$\tilde{X}(^2B_1)$	8.7 ^{b)}	9.3	5b ₁	$\tilde{X}(^2B_1)$	8.9		$\tilde{X}(^2B_1)$	9.8	
$\tilde{A}(^2B_2)$	10.7 ^{c)}	11.1	5b ₂	$\tilde{A}(^2B_2)$	11.3		$\tilde{A}(^2B_2)$	14.2	
$\tilde{B}(^2B_1)$	11.6 ^{c)}	13.6	4b ₁	$\tilde{B}(^2B_1)$	12.1		$\tilde{B}(^2B_1)$	15.0	
$\tilde{C}(^2A_1)$	14.1 ^{d)}	15.6	13a ₁	$\tilde{C}(^2A_1)$	14.5		$\tilde{C}(^2B_2)$	16.3	
$\tilde{D}(^2B_2)$	(15.3)	17.9	4b ₂	$\tilde{D}(^2B_2)$	(15.5)		$\tilde{D}(^2A_1)$	16.8	
$\tilde{E}(^2A_1)$	(17.0)	20.0	12a ₁	$\tilde{E}(^2A_1)$	(17.5)		$\tilde{E}(^2A_1)$	18.2	
							$\tilde{F}(^2A_1)$	24.3 ^{e)}	

a) Details der ab initio-SCF-Rechnungen s. Exp. Teil. – b) Schwingungsfineinstruktur $v^{\oplus} = 1450$ cm⁻¹. – c) Hier betragen $v^{\oplus} = 550$ bis 580 cm⁻¹. – d) Es werden zwei Schwingungsfineinstrukturen beobachtet $v^{\oplus} = 950$ und 450 cm⁻¹. – e) He(II)-Meßbereich ¹⁶⁾.

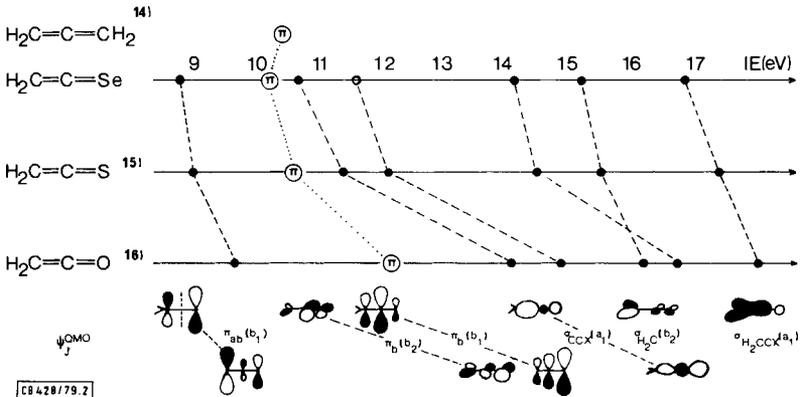


Abb. 2. Radikalkation-Zustandsvergleich der Heterokumulen $H_2C=C=X$ (X = Se, S, O). Zusätzlich finden sich der Schwerpunkt der π -Ionisierungen \overline{IE}_{1-3} eingetragen ($\oplus \dots \oplus$) sowie zur Charakterisierung der einzelnen M^{\oplus} -Zustände qualitative Molekülorbitale ψ_j^{OMO} (vgl. Abb. 1)

Der Radikalkation-Zustandsvergleich $H_2C=C=X^{\oplus}$, der sich insbesondere auch auf die eindeutige Zuordnung der PE-Spektren von Keten und Thioketen anhand von PNO/CEPA-Rechnungen ^{15,16)} stützen kann, schließt zugleich das in Matrix postulierte ¹⁰⁾ Auftreten von Isomeren wie $HC \equiv CSeH$ oder Seleniren $(HC)_2Se$ bei der Gasphasen-Pyrolyse aus.

Die Pyrolyse von Selenadiazol wurde auch massenspektroskopisch verfolgt: Hierzu schweißt man an die Schubstange eines Massenspektrometers vorteilhaft ein Präzisionsnadelventil an, dessen Eingangsseite mit einem Metallschliff NS 14 versehen ist. Nach Befestigen der auf einem Wagen verschiebbaren PES-Pyrolyseapparat wird zunächst bei Raumtemperatur und anschließend bei der PE-spektroskopisch ermittelten Zersetzungstemperatur je ein Massenspektrum aufgenommen (Abb. 3).

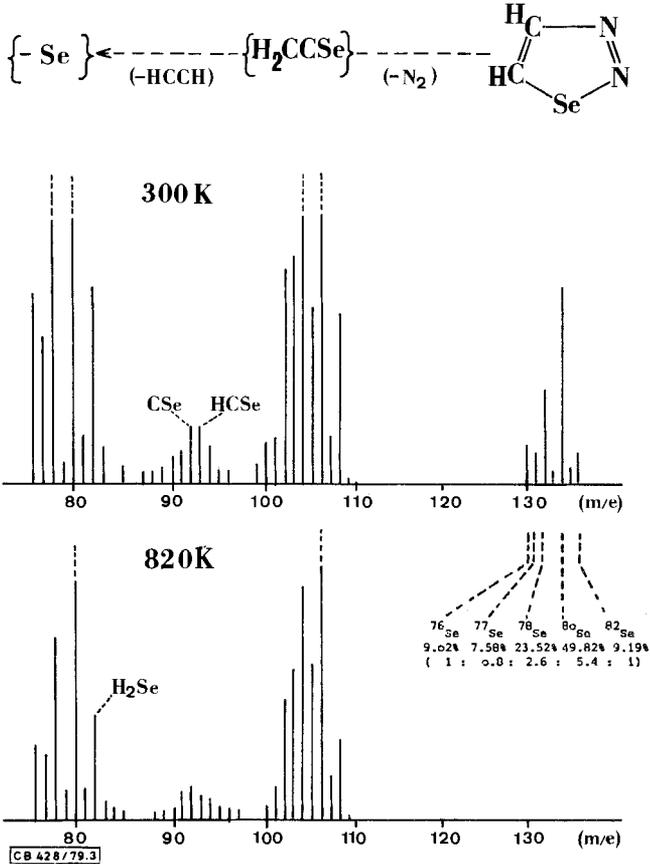
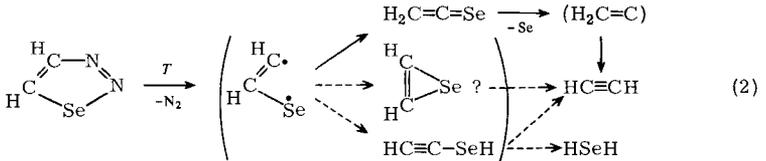


Abb. 3. Massenspektren zwischen $m/e = 75$ und 140 von 1,2,3-Selenadiazol (300 K) sowie des Pyrolysegemisches (820 K)

Zu dem eindeutigen massenspektroskopischen Befund (Abb. 3) sei im Detail angemerkt: Der Molekülpeak, welcher das Se-Isotopenmuster zeigt, verschwindet erwartungsgemäß (Abb. 1) bei Pyrolyse vollständig. Die Fragmentierung verläuft über N₂-Abspaltung; die Intensität des – hier nicht gezeigten – Peaks $m/e = 28$ steigt bei Pyrolyse stark an. Das Fragment $\{ \text{H}_2\text{CCSe} \}$ weicht vom Se-Isotopenmuster bei $m/e \leq 105$ ab, was durch H-Abspaltung zu $\{ \text{HCCSe} \}$ und $\{ \text{CCSe} \}$ erklärbar wäre. Die Peaks um $m/e = 92/93$ könnten Bruchstücken wie CSe zuzuordnen sein; CSe₂ wird nicht gefunden (kein $m/e > 136!$). Das bei weiterer Fragmentierung abgespaltene Selenatom zeigt

wiederum das typische Isotopenmuster; lediglich der Peak $m/e = 82$ im 820 K-Spektrum weist eine zu hohe und vermutlich auf H_2Se zurückzuführende (Abb. 1) Intensität auf (Abb. 3).

Die Pyrolyse von Selenadiazol lässt sich anhand der PES- und MS-Daten wie folgt diskutieren:



Die N_2 -Abspaltung führt im niedrigsten thermischen Zersetzungskanal überwiegend (>95%) zu Selenoketen. Für ein Entstehen des ringespannten Selenirens – aus Standard-Bindungslängen schätzt man einen Innenwinkel $\text{CSeC} \approx 38^\circ$ ab – ergeben sich keinerlei Hinweise. Die spektroskopisch beobachteten Nebenprodukte $\text{HC}\equiv\text{CH}$ und HSeH (vgl. z. B. Abb. 1) können auf verschiedenen Wegen, z. B. über Vinylidencarben^{17,18}, entstehen.

B. Die thermische Zersetzung von 4-Phenyl-1,2,3-selenadiazol zu Phenylacetylen

Ausgehend vom Zersetzungsschema (2) liegt es nahe, die (krypto)biradikalischen Zentren von 1,2,3-Selenadiazol mit stabilisierenden Liganden zu substituieren, um so gegebenenfalls einen anderen Reaktionskanal zum thermisch niedrigsten zu machen. Die PE-spektroskopisch analysierte und optimierte Pyrolyse des 4-Phenyl-Derivates liefert dementsprechend nicht Phenylselenoketen, sondern Phenylacetylen (Abb. 4).

Die PE-Spektrenzuordnung des Edukts 4-Phenyl-1,2,3-selenadiazol (Abb. 4) ist wegen zahlreicher überlappender Banden sowie auch wegen der starken Mischung von Anteilen der beiden Ringe in den M^{\oplus} -Zuständen schwierig; insbesondere bei der vermutlich vorliegenden planaren Vorzugskonformation. Insgesamt werden für 54 Valenzelektronen im He(I)-PES-Bereich etwa 17 Ionisierungen erwartet¹⁹, von denen die niedrigsten in π -Radikalkationzustände führen sollten, die überwiegend Anteile des heterocyclischen Ringes ($\text{IE}_1(\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{Se}) = 8.9 \text{ eV}$, vgl. Abb. 1 und Tab. 1) sowie des Phenylsubstituenten ($\text{IE}_1(\text{C}_6\text{H}_6) = 9.25 \text{ eV}$ ¹⁹) enthalten. Trotz der relativ starken Bandenüberlappung wird eine eindeutige PES-Analytik vor allem durch das markante Produktspektrum ermöglicht (Abb. 4): Phenylacetylen zeigt im niederenergetischen Bereich bis 12 eV vier voneinander abgesetzte nadelartige und schwingungsfine strukturierte Ionisationsbanden, die zu vier π -Radikalkationzuständen gehören – im qualitativen MO-Bild²⁰): ($\pi_{\text{S}}^{\text{Benzol}} - \pi_{\text{C}\equiv\text{C}}$), $\pi_{\text{as}}^{\text{Benzol}}$, $\pi_{\text{C}\equiv\text{C}}^{\text{horizontal}}$, ($\pi_{\text{C}\equiv\text{C}} + \pi_{\text{S}}^{\text{Benzol}}$). Die charakteristischen Peaks des bei der Thermolyse entstehenden N_2 (Abb. 4) erlauben eine genaue Bestimmung der Zersetzungstemperatur von 770 K, die damit etwa 50 K über der des unsubstituierten Selenadiazols liegt. Bei 850 K lassen sich keine Eduktbanden mehr erkennen.

Die Massenspektren bei 300 K und bei der PES-optimierten Pyrolysetemperatur von 1020 K zeigen folgende Unterschiede: Wie im Falle von 1,2,3-Selenadiazol (Abb. 3) verschwindet der Molekülpeak bei $m/e = 210$, der wiederum vom charakteristischen Se-Isotopenmuster (Abb. 3) umgeben ist. Die Fragmentierung zeigt nach N_2 -Abspaltung

die Se-Isotopen-Peaks um $m/e = 182$. Die anschließende Se-Eliminierung – bei $m/e = 210 - 80 = 130$ findet sich kein intensives Signal – führt zum Molekülpeak $m/e = 102$ von Phenylacetylen, der im 1020 K-Massenspektrum zusammen mit dem von N_2 die höchste Intensität aufweist. Hingewiesen sei auch darauf, daß kein ausgeprägtes Se-Isotopenmuster um $m/e = 80$ auftritt, dagegen ein starker Peak bei $m/e = 284$, der einer Reaktion von Phenylacetylen und (Phenylseleno)acetylen zu 2,5-Diphenylselenophen entsprechen könnte.

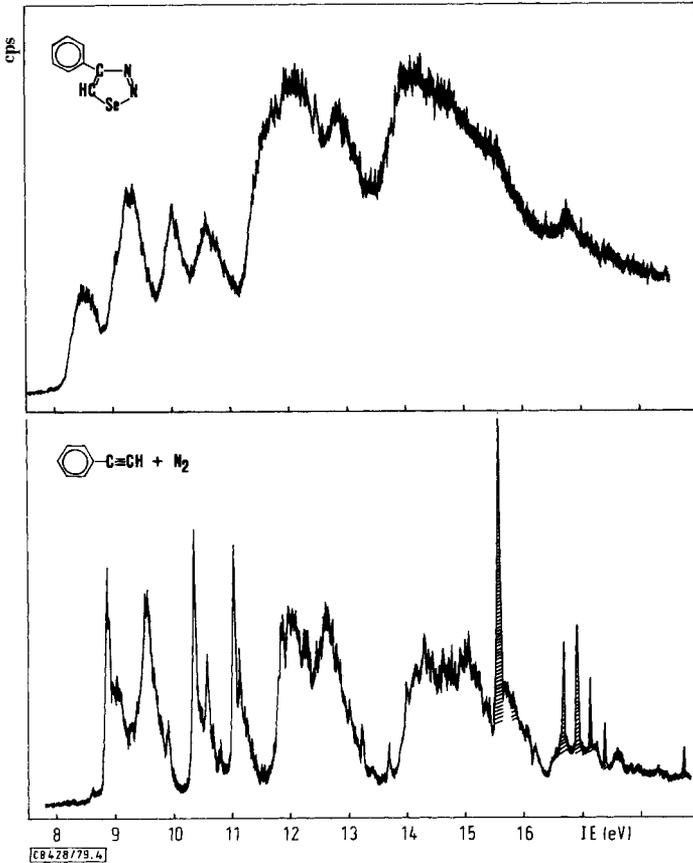


Abb. 4. He(I)-PE-Spektren von 4-Phenyl-1,2,3-selenadiazol bei 300 K sowie seiner Zersetzungsprodukte Phenylacetylen und N_2 (schraffiert) bei 1020 K (Phenylacetylen³): $IE_n^V = 8.80/9.44/10.31/10.98/12.0/12.5/14.3/14.5/15.1/15.58/16.9$ eV)

Die Untersuchungen wurden von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und dem *Land Hessen* gefördert. S. Aygen dankt der *Max-Buchner-Stiftung* der *DECHEMA* für ein Stipendium.

Experimenteller Teil

1,2,3-Selenadiazol wurde nach Lit.⁴⁾ durch Oxidation von Acetaldehyd-semicarbazon mit SeO_2 in Eisessig hergestellt. Nach HCCl_3 -Extraktion, Neutralisation durch Schütteln mit NaHCO_3 -Lösung und sorgfältigem Trocknen wird das Lösungsmittel abgezogen und mehrfach bei 10^{-4} Torr destilliert. Die Reinheit von $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{Se}$ wurde gaschromatographisch sowie instrumentalanalytisch überprüft.

4-Phenyl-1,2,3-selenadiazol gewinnt man vorteilhaft nach Lit.⁶⁾ durch Oxidation von Acetophenon-semicarbazon mit SeO_2 in Eisessig. Nach Erwärmen auf 50°C bis zur Beendigung der Gasentwicklung wird das ausgeschiedene Se abgesaugt und die mit etwas Wasser versetzte Lösung mit Chloroform mehrfach ausgeschüttelt. Neutralisation mit NaHCO_3 , Trocknen über MgSO_4 , Abrotieren von HCCl_3 sowie mehrfache Sublimation bei $40^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr liefern 55% $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{Se}$ (Schmp. 76°C ⁶⁾).

Photoelektronen-Spektren wurden mit einem Perkin Elmer PS 16 aufgenommen und jeweils mit den Banden $^2\text{P}_{3/2}(\text{Xe}) = 12.13$ eV und $^2\text{P}_{3/2}(\text{Ar}) = 15.76$ eV kalibriert. Die Pyrolysen wurden in einem mit Quarzwolle gefüllten 60 cm langen Quarzrohr von $\varnothing = 2$ cm durchgeführt (vgl. Text); die Länge der beheizten Zone betrug 40 cm. Bei den Thermolysen scheidet sich nach einiger Zeit außerhalb der Ofenzone ein dunkelvioletter Beschlag ab.

Massenspektren registrierte ein MAT CH 7; die mit Präzisionsventil versehene Schubstange und ihre Handhabung ist in Lit²¹⁾ näher beschrieben. An die Schubstange wurde die vorstehend beschriebene PES-Pyrolyseapparatur angeschlossen.

Ab initio SCF-Rechnungen wurden mit dem Programm MOLPRO von W. Meyer (Univ. Kaiserslautern) an der Technischen Hochschule in Darmstadt durchgeführt. Die idealisierte Geometrie enthielt $r_{\text{C}=\text{C}} = 131$ pm, $r_{\text{C}=\text{Se}} = 171$ pm (aus CSe_2), $r_{\text{CH}} = 108$ pm sowie den Winkel $\text{HCH} = 120^\circ$. Die Gaußorbital-Basis $9s/5p$ für C^{22} , $15s/11p/3d$ für Se^{23} und $4s$ für H^1 wurde in den Core-Bereichen stark kontrahiert. Sie lieferte eine SCF-Gesamtenergie von 66989.13 eV.

Anmerkung bei der Korrektur (28. 7. 1980): Unterdessen haben R. Schulz und A. Schweig in einer Kurzzusammenfassung (Angew. Chem. **92**, 52 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 69 (1980)) ebenfalls die Pyrolyse von 1,2,3-Selenadiazol zu Selenoketen beschrieben; unter ihren Zersetzungsbedingungen entstehen größere Anteile $\text{HC}\equiv\text{CH}$ und H_2Se . Auch die restlichen Ergebnisse können wir aufgrund von unabhängig durchgeführten Untersuchungen³⁾ bestätigen.

Literatur

- XVI. Mittell.: H. Bock, J. Mintzer, G. Wittmann und J. Russow, Angew. Chem. **92**, 136 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 147 (1980).
- Zugleich 93. Mittell. über Photoelektronenspektren und Moleküleigenschaften. – 92. Mittell.: B. Solouki, P. Rosmus, H. Bock und G. Maier, Angew. Chem. **92**, 56 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 51 (1980).
- Teil der Doktorarbeit S. Aygen, Univ. Frankfurt.
- I. Lalezari, A. Shafie und M. Yalpani, Tetrahedron Lett. **1969**, 5105, und J. Org. Chem. **36**, 2836 (1971); vgl. auch **38**, 338 (1973), sowie **39**, 3906 (1974).
- Vgl. hierzu die Zusammenfassung von D. L. J. Clive, Modern Organoselenium Chemistry, Tetrahedron **34**, 1049 (1978).
- I. Lalezari, A. Shadie und Y. Yalpani, Angew. Chem. **82**, 484 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 464 (1970).
- H. Meier und I. Menzel, J. Chem. Soc. D **1971**, 1059; vgl. auch H. Meier und E. Voigt, Tetrahedron **28**, 187 (1972), oder H. Meier, M. Layer, W. Combrinck und S. Schiepp, Chem. Ber. **109**, 1650 (1976).
- H. Bock, B. Solouki, G. Bert und P. Rosmus, J. Am. Chem. Soc. **99**, 1663 (1977).

- ⁹⁾ T. L. Gilchrist, P. G. Mente und C. W. Rees, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1972**, 2165.
- ¹⁰⁾ A. Krantz und J. Laurenzi, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4843 (1977), und **98**, 7872 (1976).
- ¹¹⁾ Vgl. die Zusammenfassung von H. Bock, B. Solouki, G. Bert, T. Hirabayshi, S. Mohmand und P. Rosmus, Nachr. Chem. Techn. Lab. **26**, 634 (1978).
- ¹²⁾ Vgl. z. B. H. Bock, Angew. Chem. **89**, 631 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 613 (1977).
- ¹³⁾ A. W. Potts und W. C. Price, Proc. Roy. Soc. London, Sect. A **326**, 181 (1972).
- ¹⁴⁾ D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker und C. R. Brundle, Molecular Photoelectron Spectroscopy, S. 170, Wiley-Interscience, London 1970.
- ¹⁵⁾ P. Rosmus, B. Solouki und H. Bock, Chem. Phys. **22**, 453 (1977).
- ¹⁶⁾ D. Hall, J. P. Maier und P. Rosmus, Chem. Phys. **24**, 373 (1977).
- ¹⁷⁾ E. Haselbach, Chem. Phys. Lett. **7**, 428 (1970).
- ¹⁸⁾ Vgl. hierzu C. E. Dykstra und H. F. Schaefer III, J. Am. Chem. Soc. **100**, 1378 (1978), sowie P. Rosmus, unveröffentlichte Ergebnisse, Habilitationsschrift, Univ. Frankfurt 1980.
- ¹⁹⁾ Vgl. H. Bock und B. G. Ramsey, Angew. Chem. **85**, 773 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 734 (1973).
- ²⁰⁾ H. Bock und H. Alt, Chem. Ber. **103**, 1784 (1970).
- ²¹⁾ Dissertation S. Mohmand, Univ. Frankfurt 1980.
- ²²⁾ S. Huzinaga, Approximate Atomic Functions, Technical Report, Div. of Theor. Chem., University of Alberta, Canada.
- ²³⁾ Vgl. E. A. Reinsch und W. Meyer, Phys. Rev. Sect. A **14**, 915 (1976).

[428/79]