

Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen an Divinylcyclobutanen

Peter Bischof^a, Rolf Gleiter^{*a}, Klaus Gubernator^a, Rudolf Haider^a, Hans Musso^b, Wolfgang Schwarz^b, Walter Trautmann^b und Henning Hopf^c

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

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe^b,
Richard-Willstätter-Allee 2, D-7500 Karlsruhe, sowie

Institut für Organische Chemie der Universität Braunschweig^c,
Schleintzstraße, D-3300 Braunschweig

Eingegangen am 16. Juli 1980

Die He(I)-Photoelektronen (PE)-Spektren von *cis/trans*-1,3-Divinylcyclobutan (**1**, **2**), *cis/trans*-1,2-Divinylcyclobutan (**3**, **4**) sowie der alkylsubstituierten 1,2-Divinylcyclobutane **5**–**7** werden mit Hilfe semiempirischer Rechnungen (MINDO/3, MNDO) und eines ZDO-Modells interpretiert. Bei **1**–**4** wurde durch Geometrieoptimierung die *anti*-bisektierte Konformation in jedem Falle als die mit niedrigster Energie bestimmt. Die Orbitalenergien, die für diese Konformation berechnet werden, ergeben eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen vertikalen Ionisationspotentialen.

Photoelectron Spectroscopic Investigations on Divinylcyclobutanes

The He(I) photoelectron (PE) spectra of *cis/trans*-1,3-divinylcyclobutane (**1**, **2**), *cis/trans*-1,2-divinylcyclobutane (**3**, **4**), as well as the alkyl-substituted 1,2-divinylcyclobutanes **5**–**7** have been recorded. The interpretation is based on semiempirical calculations (MINDO/3, MNDO) and calculations using a ZDO-model. In case of **1**–**4** we determined the conformation of lowest energy by optimization of all geometrical parameters. The orbital energies calculated for this conformation agree very well with the measured vertical ionization potentials.

Die Methode der Wahl zum Studium von Wechselwirkungen von π -Orbitalen mit hoch liegenden Walsh-Orbitalen^{1–3)} in gespannten kleinen Kohlenstoffringen ist die Photoelektronen (PE)-Spektroskopie. Bis jetzt vorliegende Ergebnisse⁴⁾ haben gezeigt, daß in Systemen mit stark delokalisierten kanonischen Molekülorbitalen (MO's) das gemessene vertikale Ionisationspotential, $I_{v,j}$, der berechneten Orbitalenergie, $-\epsilon_j$, gleichgesetzt werden kann ($I_{v,j} = -\epsilon_j$). Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Näherung (Koopmans Theorem⁵⁾) ist, daß das bei der Ionisation entstehende Elektronenloch gleichmäßig über das Molekül verteilt ist. Dadurch ist der Einfluß der Reorganisation der Elektronendichte auf die Energie gering. Dies führt dazu, daß die Elektronenstruktur dieser Molekülkationen mit dem für den Grundzustand berechneten MO-Modell erklärt werden kann.

Chem. Ber. 114 (1981)

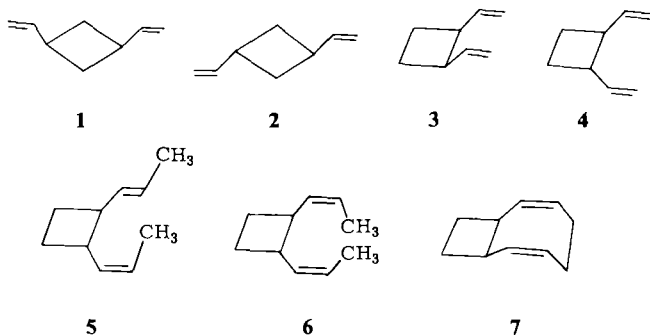
Signifikante Einflüsse der Konjugation zwischen dem σ -System der kleinen Ringe und den π -Systemen von Substituenten sind bei Erfüllung folgender Bedingungen zu erwarten:

1) Die σ -Orbitale (in den meisten Fällen Walsh-Orbitale des kleinen Ringes) und π -Orbitale der Substituenten müssen ein großes Resonanzintegral aufweisen.

2) σ - und π -Orbitale müssen vergleichbare Basisenergien haben.

Beide Bedingungen ergeben sich direkt aus den Lösungen der entsprechenden Säkular determinante: Aus den Basisorbitalenergien und den Resonanzintegralen lassen sich die Orbitalenergien berechnen.

Aus zahlreichen PE-spektroskopischen Untersuchungen ist bekannt, daß sich bei Cyclopropan-Verbindungen die höchsten besetzten Walsh-Orbitale in ihrer Energie deutlich von den restlichen σ -Orbitalen unterscheiden⁴⁾. Bei Cyclopentan- und Cyclohexan-Derivaten ist dies nicht der Fall, während Cyclobutan-Derivate eine Zwischenstellung einnehmen^{4,6)}. So konnte mit Hilfe der PE-Spektroskopie eine erhebliche Konjugation zwischen Doppelbindungssystemen und Cyclobutan-Ring nachgewiesen werden^{4,6-9)}, während der Einfluß des Cyclobutanrings auf die Reaktivität der Doppelbindung gering ist¹⁰⁾. Die meisten PE-spektroskopischen Modelluntersuchungen zur Wechselwirkung zwischen Cyclobutan und π -System wurden an bicyclischen oder tricyclischen Systemen ausgeführt, bei denen der Cyclobutanring und das Doppelbindungssystem eine definierte Konformation einnehmen. Dem Vorteil einer solchen fixierten Konformation steht meist der Nachteil induktiver Wirkungen der an die Ringsysteme angefügten Alkylgruppen gegenüber. Deshalb hielten wir es für wichtig, die PE-Spektren der vier isomeren unsubstituierten Divinylcyclobutane **1**–**4** zu untersuchen, deren Vinylgruppen freiwillig die Konformation niedrigster Energie aufsuchen.



PE-Spektren der Divinylcyclobutane

Abb. 1 zeigt die He(I)-PE-Spektren von **1**–**4**; die gemessenen vertikalen Ionisierungspotentiale, $I_{v,j}$, sind in Tab. 1 zusammengestellt und mit berechneten Orbitalenergien, $-\epsilon_j$, verglichen.

Die Spektren weisen folgende Gemeinsamkeiten auf:

1) Bei allen vier Spektren erkennt man zwei relativ scharfe Banden bei niedrigen Ionisierungspotentialen, die vom darauffolgenden komplexen Bandensystem gut getrennt sind.

2) In **3** und **4** sind die beiden ersten Banden weiter aufgespalten (0.44 bzw. 0.46 eV) als in **1** und **2** (0.26 bzw. 0.20 eV).

3) Das Bandensystem oberhalb 10 eV von **3** und **4** besteht aus gut trennbaren Gruppen, während dasselbe Bandensystem bei **1** und **2** sehr dicht zusammengeschlossen ist.

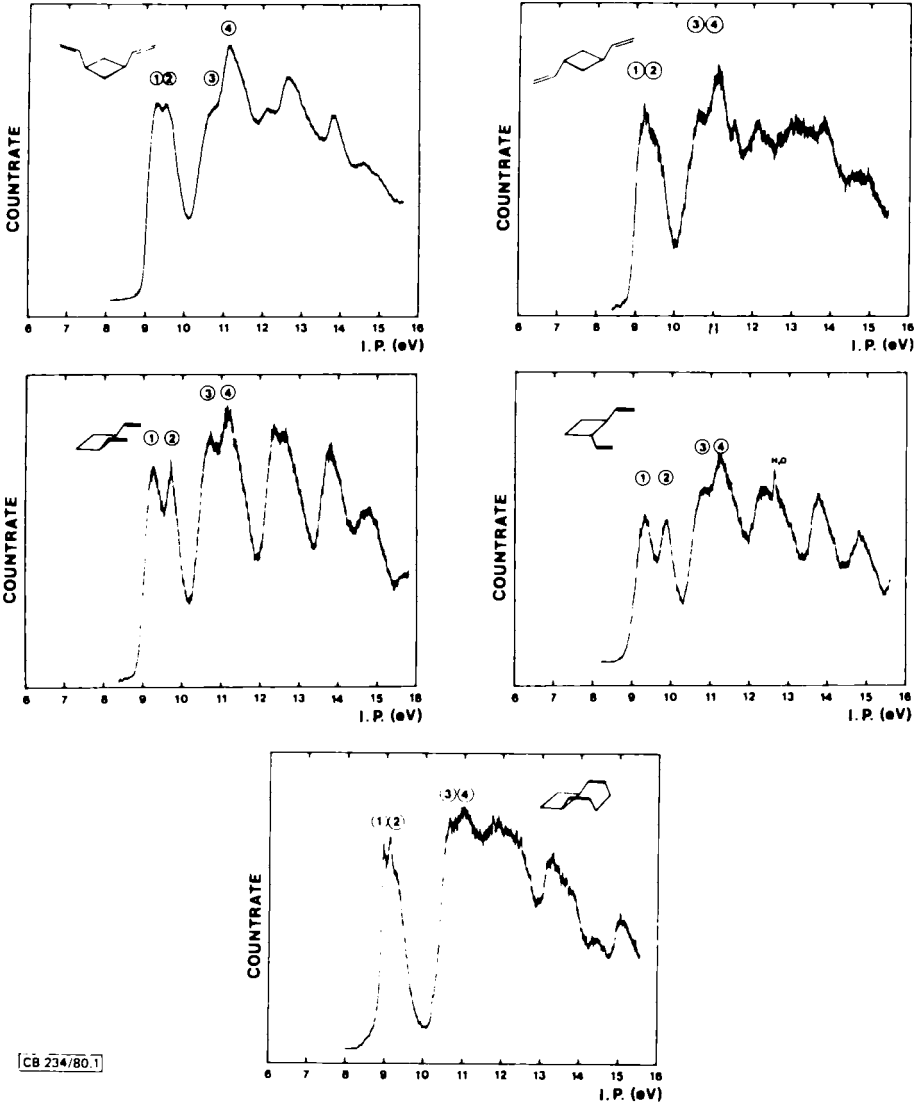


Abb. 1. PE-Spektren von 1–4 und 7

Eine erste Interpretation dieser Spektren ergibt sich aus den Vergleichsdaten der bisher untersuchten Derivate⁴⁾: Die beiden ersten Ionisierungspotentiale aller vier Isomeren entsprechen Ionisationen, bei denen das Elektron ein π -MO verläßt.

Berechnung der Struktur und Ionisierungspotentiale von 1–4

Alle vier Isomeren sind Moleküle mit je zwei intramolekularen Rotationsfreiheitsgraden. Die beobachteten Spektren sind deshalb als Überlagerung von Spektren der verschiedenen Rotameren aufzufassen, die nach der Boltzmann-Statistik je nach ihrer relativen Stabilität zum Gesamtspektrum beitragen. Entsprechende Analysen mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie sind schon mehrfach durchgeführt worden¹¹⁾.

Die Berechnung der möglichen Konformeren erfolgt mit Hilfe der MINDO/3-Methode¹²⁾. Im ersten Schritt wurden dazu die Strukturen niedrigster Energie gesucht. Dies erfolgte durch Optimierung der Energie als Funktion aller geometrischen Variablen. Die vier gefundenen Strukturen sind in Abb. 2 zusammengestellt.

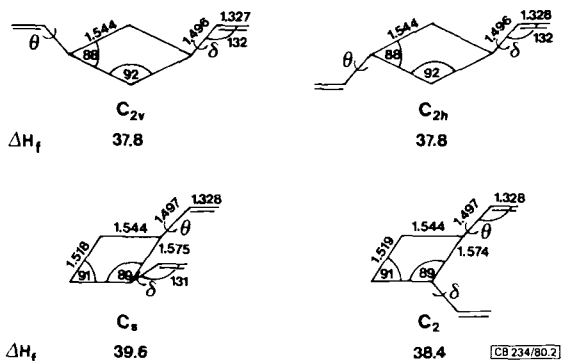


Abb. 2. Gleichgewichtsgeometrien von 1–4. Die von der Rechnung (MINDO/3) vorausgesagten Punktgruppen sowie die Bildungsenthalpien (ΔH_f) in kcal/mol sind unterhalb jeder Struktur angegeben. Alle Bindungslängen sind in Å, alle Bindungswinkel in Grad angegeben

Unsere Rechnungen sagen für alle vier Verbindungen aus, daß die Vinylgruppen die *trans*-bisektierte Konformation bevorzugen. Wie erwartet, werden die 1,3-Divinylcyclobutane stabiler als die 1,2-Isomeren vorausgesagt. *cis*-1,2-Divinylcyclobutan wird als das instabilste Isomere berechnet.

Ausgehend von den auf diese Art errechneten Gleichgewichtsstrukturen wurde die Energiehyperfläche der Moleküle als Funktion der Drehwinkel θ und δ berechnet (zur Definition von θ und δ s. Abb. 2). Die restlichen Geometrievariablen wurden für diese Berechnung konstant gehalten.

Wie zu erwarten, sind die Drehungen der beiden Vinylgruppen nur bei **3** stark gekoppelt. Aus sterischen Gründen ist eine synchrone disrotatorische Drehung nicht möglich, eine synchrone konrotatorische Drehung ist erheblich erschwert. Die Rotationsbarriere wird dagegen für **3** als relativ klein vorausgesagt, wenn eine der Vinylgruppen die Gleichgewichtskonformation einnimmt, während die andere sich dreht. Interessant ist, daß trotz der beiden inneren Rotationsfreiheitsgrade, die mindestens vier Minima erwarten lassen, bei allen vier Isomeren von der Rechnung nur ein *einziges* Minimum vorausgesagt wird; es entspricht den anfangs diskutierten und in Abb. 2 beschriebenen Strukturen. Um dieses Ergebnis zu überprüfen, wurden weitere Geometrieoptimierungen von verschiedenen Startpunkten aus durchgeführt, doch ließen sich keine weiteren Minima finden.

Aus dieser Konformationsanalyse schließen wir, daß die PE-Spektren nur je *einem* Rotameren zuzuordnen sind (vgl. Abb. 2). Wie aus Tab. 1 ersichtlich ist, werden die beobachteten Ionisierungspotentiale unter dieser Voraussetzung von der MINDO/3-Methode sehr gut wiedergegeben. Insbesondere stimmen die berechneten Aufspaltungen der beiden ersten Banden sehr gut mit dem Experiment überein.

Tab. 1. Gemessene und berechnete Ionisierungspotentiale der Divinylcyclobutane 1–4. Alle Werte in eV

Verbindung und Symmetrie	Bande	Ionisierungspotentiale und Zuordnung					
		$I_{v,j}$	MINDO/3	MNDO	ZDO*)		
1 (C_{2v})	①	9.38	9.47	b_2	9.84	9.26	b_2
	②	9.64	9.64	a_2	9.93	9.43	a_2
	③	10.8	10.03	b_1	11.67	11.7	b_1
	④	11.2	10.52	a_1	11.87	12.0	a_1
	⑤						
2 (C_{2h})	①	9.28	9.48	a_u	9.76	9.26	a_u
	②	9.48	9.63	b_g	9.89	9.43	b_g
	③	10.70	10.03	b_u	11.60	11.7	b_u
	④	11.18	10.52	b_u	11.91	12.0	b_u
	⑤						
3 (C_s)	①	9.22	9.33	a'	9.74	9.30	a'
	②	9.66	9.64	a''	10.01	9.66	a''
	③	10.70	10.40	a''	11.74	–	
	④	11.13	10.45	a'	11.83	11.45	a'
	⑤						
4 (C_2)	①	9.20	9.27	a	9.70	9.30	a
	②	9.66	9.69	b	10.10	9.66	b
	③	10.65	10.44	a	11.75	–	
	④	11.05	10.54	a	11.88	11.45	a
	⑤						

*) Das ZDO-Modell ist im Text erläutert.

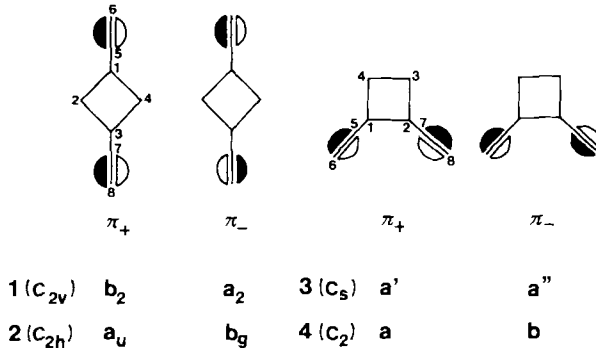
Einfache ZDO-Modelle

Wie bereits einleitend erwähnt, erwarten wir für die Systeme 1–4 nur kleine Abweichungen von der Gültigkeit von Koopmans' Theorem. Dies ermöglicht die Entwicklung einfacher ZDO-Modelle, die es erlauben, die Wechselwirkung zwischen Cyclobutanring und Doppelbindungen quantitativ zu erfassen.

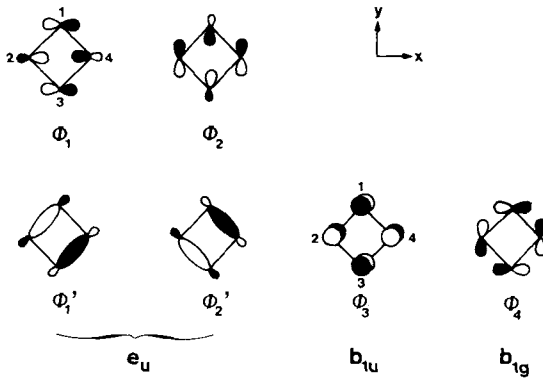
Zur Berechnung der ersten Banden in den PE-Spektren betrachten wir zunächst die Teilsysteme, Cyclobutan und die beiden Vinylgruppen.

Für die π -Orbitale der Vinylgruppen gehen wir von den symmetrieadaptierten Linearkombinationen π_+ und π_- aus, die untenstehend definiert sind. Ihr Symmetrieverhalten in den Punktgruppen C_{2v} , C_{2h} , C_s und C_2 ist ebenfalls angegeben.

Untenstehend sind die höchsten besetzten MO's des Cyclobutans gezeigt. Es sind dies die zwei e_u -Orbitale (höchste besetzte Orbitale, HOMO), das b_{1u} - und das b_{1g} -Orbital in der Reihenfolge zunehmender Orbitalenergien. Für den Cyclobutanring wur-



de dabei D_{4h} -Symmetrie angenommen. Für die reellen Komponenten der e_u -Orbitale sind untenstehend zwei verschiedene Darstellungen gezeigt^{2,3)}, die beide äquivalent sind und je nach Problem benutzt werden.



Das Besondere an den hochliegenden Orbitalen des Cyclobutans im Vergleich zu denen des Cyclopropanes ist, daß bei allen die „Orbitaldichte“ gleichmäßig auf alle vier Kohlenstoffatome verteilt ist. Während dies beim b_{1u} - und b_{1g} -Orbital aus Symmetriegründen zwangsläufig der Fall ist, überrascht diese Tatsache bei den reellen e_u -Komponenten. Dies führt dazu, daß bei einer Substitution des Vierrings die beiden e_u -Orbitale gleich stark beeinflußt werden und deshalb ihre Entartung praktisch nicht aufgehoben wird. Zahlreiche Untersuchungen an Alkylcyclobutan-Derivaten⁴⁾ unterstützen diese Voraussage: Die beobachteten Energiedifferenzen zwischen dem 1. und 2. Ionisierungspotential alkyliertes Cyclobutane können hinreichend mit einer sogenannten „Pseudo-Jahn-Teller-Aufspaltung“ erklärt werden. In Tab. 2 ist das Symmetrieverhalten der vier höchsten MO's des Cyclobutans in den Punktgruppen D_{4h} , D_{2d} , C_{2v} , C_{2h} , C_s und C_2 aufgeführt.

Ein Vergleich mit den für 1–4 in Frage kommenden Linearkombinationen der π -Orbitale ergibt die zu erwartenden Wechselwirkungen, da nur Linearkombinationen gleicher Symmetrie zu berücksichtigen sind.

Tab. 2. Symmetrieverhalten der „relevanten“ Orbitale des Cyclobutans in den Punktgruppen der Isomeren 1–4

Symmetriegruppe		Orbital			
Cyclobutan, D_{4h}		e_u		b_{1u}	b_{1g}
Cyclobutan, D_{2d}		c		a_1	b_1
1	C_{2v}	b_2	b_1	a_1	a_2
2	C_{2h}	a_u	b_u	b_u	b_g
3	C_s	a'	a''	a''	a'
4	C_2	a	b	a	a
Orbital		Φ_1, Φ'_1	Φ_2, Φ'_2	Φ_3	Φ_4

Für die 1,3-Isomeren **1** und **2** zeigt dieser Vergleich, daß π_+ nur mit der entsprechenden Komponente des Walsh-„ e_u “-Orbitals in Wechselwirkung tritt, während π_- in beiden Fällen vom etwas tiefer liegenden „ b_{1g} “-Orbital beeinflusst wird. Die Verhältnisse bei den 1,2-Isomeren **3** und **4** sind als Folge der niedrigeren Symmetrie der beiden Systeme etwas komplexer: Während sowohl π_+ und π_- mit je einer Komponente des Walsh-„ e_u “-Orbitals in Wechselwirkung tritt, kann bei **3** zusätzlich das π_+ -Orbital mit dem „ b_{1g} “-Orbital, das π_- -Orbital mit dem „ b_{1u} “-Orbital kombinieren. Aus naheliegenden Gründen ist jedoch die letztere Wechselwirkung zu vernachlässigen: Die lokale Symmetrie an der Substitutionsstelle ist verschieden und dadurch das Wechselwirkungsintegral praktisch gleich null.

Andererseits stehen bei **4** außer „ e_u “ dem π_+ -Orbital sowohl das „ b_{1g} “- wie auch das „ b_{1u} “-Orbital als Wechselwirkungspartner zur Verfügung, von denen wiederum aus den gleichen Gründen der letztere zu vernachlässigen ist. Die π_- -Kombination kann aus den in Tab. 2 ersichtlichen Gründen nur mit einer „ e_u “-Kombination in Wechselwirkung treten.

Daraus ergeben sich für die vier Isomeren die folgenden Kopplungspartner der π -Orbitale (Tab. 3).

Tab. 3. Kopplungspartner der π -Orbitale in 1–4

Molekül	π -Orbital	Cyclobutanorbital
1	π_+	Φ_1
	π_-	Φ_4
2	π_+	Φ_1
	π_-	Φ_4
3	π_+	Φ'_1, Φ_4
	π_-	Φ'_2
4	π_+	Φ'_1, Φ_4
	π_-	Φ'_2

Zur Lösung der entsprechenden Säkular determinanten müssen nun noch die Matrixelemente berechnet werden, die sich aus den Wellenfunktionen der Teilsysteme ergeben.

Die Basisorbitalenergien ergeben sich als die π -Orbitalenergien einer monoalkylierten Doppelbindung, wofür man das negative Ionisierungspotential von Propen¹³⁾ wählen kann:

$$E_{\pi_+} = E_{\pi_-} = \langle \pi_+ / H / \pi_+ \rangle = \langle \pi_- / H / \pi_- \rangle = -9.73 \text{ eV}$$

Dabei ist vorausgesetzt, daß die sicher nur kleine „through space“-Wechselwirkung zwischen den Vinylgruppen vernachlässigt werden kann.

Wie in der Einleitung begründet wurde, ist die induktive Verschiebung der Cyclobutan-Orbitale durch Substituenten etwa die gleiche für alle vier Orbitale Φ_1 , Φ_2 , Φ_3 und Φ_4 . Der Wert dieser induktiven Verschiebung wurde für jede Vinylgruppe zu 0.15 eV abgeschätzt, so daß sich die entsprechenden Basisenergien zu folgenden Werten errechnen:

$$\begin{aligned} E_{\Phi_1} = E_{\Phi_2} = E_{\Phi_3} = E_{\Phi_4} &= -11.3 \text{ eV} \\ &E_{\Phi_3} = -12.0 \text{ eV} \\ \text{und } E_{\Phi_4} &= -12.8 \text{ eV} \end{aligned}$$

Die Wechselwirkungsparameter ergeben sich aus den jeweiligen Wellenfunktionen zu:

$$\begin{aligned} 1: \quad \langle \pi_+ / H / \Phi_1 \rangle &= 0.25 \langle p_{5x} / H / p_{1x} \rangle + 0.25 \langle p_{7x} / H / p_{2x} \rangle = -0.95 \text{ eV} \\ \langle \pi_- / H / \Phi_4 \rangle &= 0.25 \langle p_{5x} / H / p_{1x} \rangle + 0.25 \langle p_{7x} / H / p_{3x} \rangle = -0.95 \text{ eV} \end{aligned}$$

und analog

$$\begin{aligned} 2: \quad \langle \pi_+ / H / \Phi_1 \rangle &= -0.95 \text{ eV} \\ \langle \pi_- / H / \Phi_4 \rangle &= -0.95 \text{ eV} \end{aligned}$$

wobei für die Wechselwirkungsintegrale zwischen den benachbarten Atomorbitalen der bereits früher verwendete (und hier zu prüfende) Wert von -1.9 eV eingesetzt wurde.

Schwieriger ist die Abschätzung der Wechselwirkungsintegrale zwischen den π -Kombinationen und den entsprechenden Φ_1 - und Φ_2 -Orbitalen in den Systemen **3** und **4**, da hier eine Umrechnung in atomare Integrale nicht aus der Symmetrie folgt.

Vorausgesetzt, daß die Basisorbitalenergien $E(\pi_+)$ und $E(\pi_-)$ gleich den bereits abgeleiteten Werten in **1** und **2** gesetzt werden können (was wiederum einer Vernachlässigung der „through space“-Wechselwirkung gleichkommt), lassen sich aus den beobachteten zweiten Ionisierungspotentialen von **3** und **4** ($\approx 9.66 \text{ eV}$) diese Integrale herleiten.

Aus diesen Daten errechnet sich:

$$\langle \Phi_2' / H / \pi_- \rangle = -0.6 \text{ eV}$$

Wie zu erwarten, ist dieser Wert etwas niedriger als -0.95 , weil beide Linearkombinationen an den Kopplungszentren aus sp^n -Hybridorbitalen bestehen, von denen nur der p-Anteil aus Symmetriegründen zum Wechselwirkungsintegral beitragen kann.

Damit sind alle Integrale zur Lösung der entsprechenden 3×3 -Determinanten der Systeme **3** und **4** bekannt, deren Auflösung zu den in der letzten Kolonne der Tab. 1 angegebenen Werten führt.

Die Übereinstimmung mit den experimentell gemessenen Ionisierungspotentialen ist in allen Fällen sehr gut und bestätigt die früher⁴⁾ entwickelten Aussagen über induktive

und konjugative Wechselwirkungen der Cyclobutanorbitale mit angegliederten Doppelbindungen. Die im Experiment festgestellte größere Aufspaltung der π -Niveaus in den beiden *trans*-Isomeren ist auf die in diesem einfachen ZDO-Modell explizit vernachlässigte „through-space“-Wechselwirkung zurückzuführen, welche der „through-bond“-Wechselwirkung entgegenwirkt und dadurch die Aufspaltung in den *cis*-Isomeren verringert.

PE-Spektren von Alkylsubstitutionsprodukten

In Tab. 4 sind die ersten Banden der PE-Spektren von **5** und **6** mit den Orbitalenergien einer MINDO/3-Rechnung verglichen. Die in dieser Tabelle gemachte Zuordnung

Tab. 4. Vergleich zwischen den gemessenen vertikalen Ionisationspotentialen $I_{v,j}$ und den berechneten (MINDO/3) Orbitalenergien ϵ_j für **5**, **6** und **7**. Alle Werte in eV

Verbindung	Bande	$I_{v,j}$	Zuordnung	$-\epsilon_j$
5	①	8.58	π	8.98
	②	9.15	π	9.44
	③	10.34	W	10.29
	④	10.8	W	10.60
6	①	8.38	π	8.99
	②	9.00	π	9.44
	③	10.13	W	10.25
	④	10.5	W	10.58
7	①	9.0	$a'(\pi)$	9.16
	②		$a''(\pi)$	9.40
	③	10.6	$a'(W)$	10.16
	④	10.9	$a''(W)$	10.18

wird durch den Vergleich zwischen den Ionisationspotentialen von **4** und **5** bzw. **6** bestätigt. Dieser Vergleich ergibt eine Verschiebung um 0.6–0.8 eV für die ersten beiden Banden und um 0.3–0.5 eV für Bande ③ und ④. Diese unterschiedliche Beeinflussung von Bande ① und ② einerseits und Bande ③ und ④ andererseits ist zu erwarten, wenn die entsprechenden Molekülorbitale einmal π - und einmal Walsh-Charakter zeigen.

Etwas unerwartet im Vergleich zu **3** ist das PE-Spektrum von Bicyclo[6.2.0]deca-2,6-dien (**7**). Das PE-Spektrum dieser Verbindung (vgl. Abb. 1) zeigt unterhalb 10 eV nur eine Bande, die wir in Analogie zu den Spektren von **1**–**6** der Ionisation aus einem $a'(\pi_-)$ - und $a''(\pi_+)$ -Orbital zuordnen. Diese Zuordnung wird durch das PE-Spektrum von 1,5-Cyclooctadien¹⁴⁾ bestätigt. Hier beobachtet man ebenfalls ein Zusammenfallen der beiden π -Banden (9.06 eV) infolge einer Kompensation der „through-space“- und „through-bond“-Wechselwirkung. Die MINDO/3-Rechnung an **7** (vgl. Tab. 4) zeigt ebenfalls nur eine geringe Energiedifferenz (0.24 eV) zwischen $a'(\pi_-)$ und $a''(\pi_+)$.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF, Ludwigshafen, für die Unterstützung der Arbeit. Die Verbindungen **5**, **6** und **7** wurden uns von den Professoren J. A. Berson und W. Grimme zur Verfügung gestellt.

Experimenteller Teil

Die Darstellung der Divinylcyclobutane **1** – **4**¹⁵⁾ sowie der Derivate **5**, **6**¹⁶⁾ und **7**¹⁷⁾ ist in der Literatur beschrieben. Die Photoelektronenspektren der gaschromatographisch reinen Verbindungen wurden mit einem PS 18-Spektrometer der Firma Perkin-Elmer (He(I)-Lichtquelle) nach Eichung mit Argon und Xenon aufgenommen. Die Auflösung betrug 20 meV bei der ²P_{3/2}-Ar-Linie.

- ¹⁾ *A. D. Walsh*, Nature (London) **159**, 167, 717 (1947); Trans. Faraday Soc. **45**, 179 (1949); *T. M. Sugden*, Nature (London) **160**, 367 (1947).
- ²⁾ *L. Salem* und *J. S. Wright*, J. Am. Chem. Soc. **91**, 5947 (1969); *L. Salem*, Chem. Brit. **5**, 449 (1969); *J. S. Wright* und *L. Salem*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1969**, 1370.
- ³⁾ *R. Hoffmann* und *R. B. Davidson*, J. Am. Chem. Soc. **93**, 5699 (1971).
- ⁴⁾ *R. Gleiter*, Top. Current Chem. **86**, 197 (1979), und dort zit. Lit.
- ⁵⁾ *T. Koopmans*, Physica **1**, 104 (1934).
- ⁶⁾ *P. Bischof*, *R. Gleiter*, *A. de Meijere* und *L.-U. Meyer*, Helv. Chim. Acta **57**, 1519 (1974).
- ⁷⁾ *P. Bischof*, *R. Gleiter*, *M. J. Kukla* und *L. A. Paquette*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **4**, 177 (1974); *R. Gleiter*, *P. Bischof*, *W. E. Volz* und *L. A. Paquette*, J. Am. Chem. Soc. **99**, 8 (1977).
- ⁸⁾ *P. Bruckmann* und *M. Klessinger*, Chem. Ber. **107**, 1108 (1974); **111**, 944 (1978).
- ⁹⁾ *W. T. Borden*, *S. D. Young*, *D. C. Frost*, *N. P. C. Westwood* und *W. L. Jorgensen*, J. Org. Chem. **44**, 737 (1979).
- ¹⁰⁾ *D. D. Roberts* und *C.-H. Wu*, J. Org. Chem. **39**, 1570 (1974).
- ¹¹⁾ *P. Rademacher* und *M. Klessinger*, Angew. Chem. **91**, 885 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 826 (1979), und dort zit. Lit., sowie *P. Bischof*, *R. Gleiter*, *R. Dach*, *D. Enders* und *D. Seebach*, Tetrahedron **31**, 1415 (1975); *M. Kobayashi*, *R. Gleiter*, *D. L. Coffen*, *H. Bock*, *W. Schutz* und *U. Stein*, ebenda **33**, 433 (1977); *J. Spanget-Larsen*, *R. Gleiter*, *M. R. Dett* und *L. A. Paquette*, J. Am. Chem. Soc. **100**, 3005 (1978).
- ¹²⁾ *R. C. Bingham*, *M. J. S. Dewar* und *D. H. Lø*, J. Am. Chem. Soc. **97**, 1285 (1975); *P. Bischof*, ebenda **98**, 6844 (1976). Die Rechnungen wurden mit Hilfe des Programms MOPN, QCPE Nr. **12**, 383 (1979), ausgeführt.
- ¹³⁾ *U. Weidner* und *A. Schweig*, J. Organomet. Chem. **39**, 261 (1972).
- ¹⁴⁾ *C. Batich*, *P. Bischof* und *E. Heilbronner*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **1**, 333 (1973).
- ¹⁵⁾ *W. Schwarz*, *W. Trautmann* und *H. Musso*, Chem. Ber. **114**, 990 (1981), vorstehend.
- ¹⁶⁾ *J. A. Berson*, *P. B. Dervan*, *R. Malherbe* und *J. A. Jenkins*, J. Am. Chem. Soc. **98**, 5937 (1976).
- ¹⁷⁾ *W. Grimme*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 2525 (1972).

[234/80]