

Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen an Phosphor-Drei- und -Vierring-Systemen

Rolf Gleiter*^a, Michael C. Böhm^a und Marianne Baudler^b

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

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln^b,
Greinstr. 6, D-5000 Köln 41

Eingegangen am 18. Juli 1980

Die He(I)-Photoelektronen (PE)-Spektren der Verbindungen 1–9 wurden gemessen. Die Zuordnung der ersten Banden zu Linearkombinationen der einsamen Elektronenpaare am Phosphor bzw. zu Walsh-Orbitalen basiert auf semiempirischen Rechnungen (MINDO/3, Extended Hückel-Methode). Infolge der niedrigen Symmetrie der Verbindungen sagen die Rechnungen eine starke Mischung zwischen einsamen Elektronenpaaren und Walsh-Orbitalen voraus.

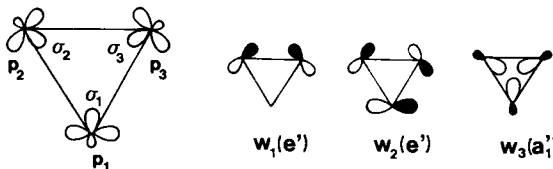
Photoelectron Spectra of Three- and Four-Membered Ringsystems Containing Phosphorus

The He(I) photoelectron (PE) spectra of 1–9 have been investigated. Based on semiempirical calculations (MINDO/3 and Extended Hückel method) the first bands could be assigned to linear combinations of the phosphorus lone pairs and to Walsh-orbitals. Due to the low symmetry of the compounds a strong mixing of lone pairs and Walsh-orbitals is predicted.

Zur Beschreibung der Valenzelektronen in Dreiringen wird entweder ein Modell von Walsh¹⁾ oder ein äquivalentes Modell von Coulson und Moffitt²⁾ sowie Förster³⁾ zugrundegelegt. Zum Verständnis der ersten Banden in He(I)-Photoelektronen(PE)-Spektren wird in der Regel das Walsh-Modell⁴⁾ verwandt, da es den kanonischen Molekül-Orbitalen (MO's) entspricht.

Im Idealfall eines ungestörten Dreiringes (Punktgruppe D_{3h}) werden die Walsh-Orbitale durch Linearkombination von trigonalen sp^2 -Methylenorbitalen konstruiert. Dabei bilden die drei σ -Komponenten der Methylenfragmente ein stark bindendes Niveau der Symmetrie A'_1 , die drei tangentialen p-Orbitale ergeben zwei bindende Linearkombinationen der Symmetrie E' .

$$\begin{aligned} w_1(e') &= (1/\sqrt{2})(p_2 - p_3) \\ w_2(e') &= (1/\sqrt{6})(2p_1 - p_2 - p_3) \\ w_3(a'_1) &= (1/\sqrt{3})(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) \end{aligned}$$



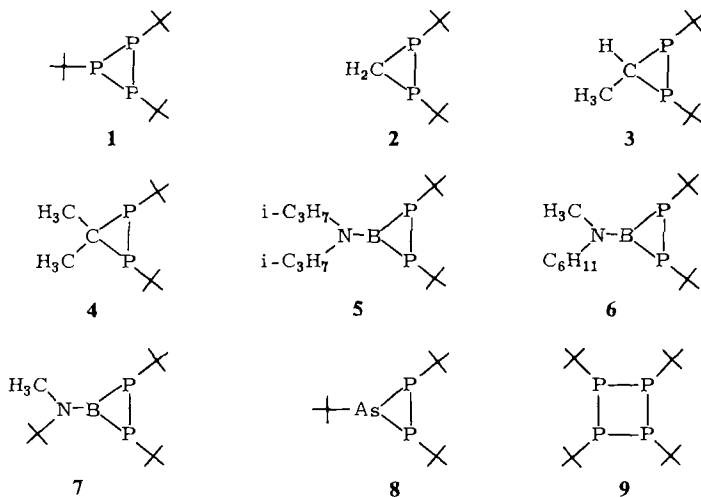
Chem. Ber. 114 (1981)

Die elektronische Struktur von Dreiringen ist in den letzten Jahren in einer Reihe von theoretischen Studien ausführlich untersucht worden⁵⁾. Dabei hat sich gezeigt, daß die Walsh-Orbitale empfindlich auf Störungen im Molekülgerüst (z. B. durch Substituenten oder den Einbau von Heteroatomen) reagieren⁶⁾. Prinzipiell lassen sich dabei zwei Effekte voneinander trennen:

a) Die Molekülebene bleibt als Symmetrieelement erhalten; die Walsh-Orbitale bleiben deshalb in der Ebene fixiert, können sich aber innerhalb dieser Ebene deformieren.

b) Bei Dreiring-Derivaten, bei denen die Molekülebene nicht mehr als Symmetrieelement erhalten bleibt (durch den Einbau von X-R-Fragmenten), können die Walsh-Orbitale zusätzlich noch mit Valenz-Niveaus in Wechselwirkung treten, die nicht innerhalb der Ringebene lokalisiert sind. Damit wird dann auch eine Drehung der Walsh-MO's in beliebige Raumrichtungen ermöglicht.

Verbindungen, bei denen wegen der Nichtorthogonalität der Walsh-Niveaus mit anderen hochliegenden Valenz-Orbitalen (einsame Elektronenpaare) eine starke wechselseitige Beeinflussung möglich ist, sind Derivate von Cyclotriphosphan, Diphosphiran und Diphosphaboriran. In all diesen Dreiring-Derivaten ist eine Wechselwirkung zwischen den Walsh-Kombinationen und den einsamen Elektronenpaaren der Phosphor- oder Boratome möglich. Es schien uns deshalb interessant, die He(I)-Photoelektronen (PE)-Spektren von Tri-*tert*-butylcyclotriphosphan (1), von den Diphosphirane (*t*-BuP)₂CH₂ (2), (*t*-BuP)₂CHMe (3) und (*t*-BuP)₂CMe₂ (4) (Me = Methyl), den in 3-Stellung durch verschiedene sekundäre Amine substituierten 1,2-Di-*tert*-butyl-1,2,3-diphosphaborirane 5–7 sowie dem Diphosphoarsiran 8 zu untersuchen und mit den Resultaten von semiempirischen MO-Rechnungen zu vergleichen.



Zusätzlich wurde noch das PE-Spektrum des Tetra-*tert*-butyl-Derivats von Cyclotetraphosphan (9) untersucht, da hier eine analoge Wechselwirkung zwischen den einsamen Elektronenpaaren der P-Atome und den Walsh-Niveaus des Vierrings^{4,7)} zu erwarten ist.

He(I)-PE-Spektren der Dreiring-Derivate

Die PE-Spektren der Dreiring-Derivate **1**–**4**, **7** und **8** sind in Abb. 1 dargestellt. Zur Interpretation nehmen wir die Gültigkeit von Koopmans' Theorem an⁸⁾.

$$I_{v,j} = -\epsilon_j$$

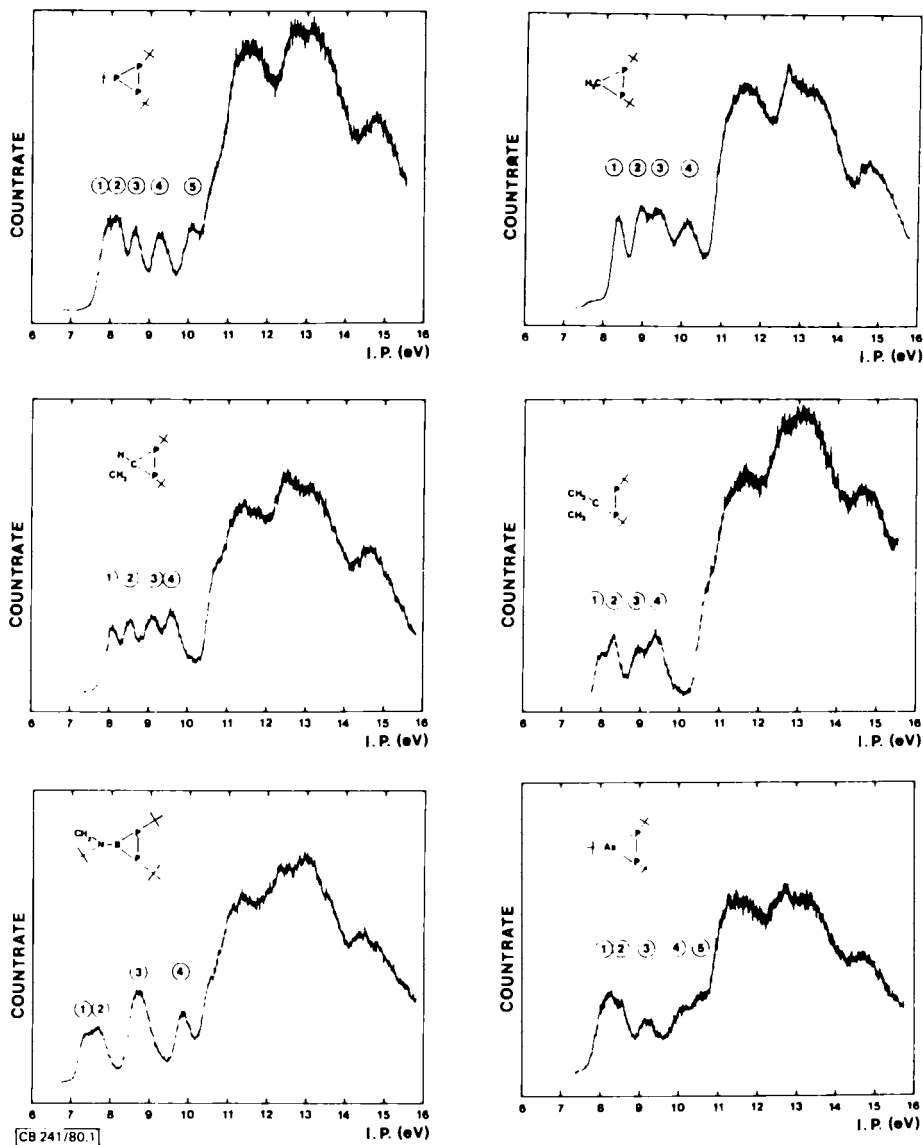


Abb. 1. He(I)-PE-Spektren von **1**–**4**, **7** und **8**

Dabei wird der negative Wert der Orbitalenergie ($-\epsilon_j$) gleich dem vertikalen Ionisationspotential, $I_{v,j}$, gesetzt. Als semiempirische Rechenmethoden wurden das MINDO/3⁹⁾-Verfahren und die Extended-Hückel (EH)-Methode¹¹⁾ verwendet. Um Rechenzeit einzusparen, wurden in den Rechnungen die *tert*-Butyl-, Isopropyl- und Cyclohexyl-Gruppen durch Methyl-Substituenten ersetzt. Für 1–4 sind die Rechnungen an den mit Hilfe von MINDO/3 optimierten Geometrien ausgeführt worden, während bei

Tab. 1. Vergleich zwischen den gemessenen vertikalen Ionisationspotentialen, $I_{v,j}$, von 1–4 und 8 mit den berechneten Orbitalenergien, ϵ_j . Alle Werte in eV

Verbindung	Bande	$I_{v,j}$	Zuordnung	ϵ_j (MINDO/3) ^{a)}	ϵ_j (EH) ^{a)}
1	①	8.16	$\left\{ \begin{array}{l} n_1 \\ n_2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -8.22 \\ -8.39 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -10.30 \\ -10.19 \end{array} \right.$
	②				
	③	8.65	w_1	-9.05	-11.94
	④	9.26	w_2	-9.90	-12.70
	⑤	10.08	n_3	-11.22	-13.60
2	①	8.38	n_1	-8.53	-10.69
	②	8.97	n_2	-9.29	-11.67
	③	9.48	w_1	-9.47	-12.38
	④	10.14	w_2	-11.36	-13.44
3	①	8.12	n_1	-8.50	-10.53
	②	8.60	n_2	-9.11	-11.54
	③	9.24	w_1	-9.47	-12.38
	④	9.66	w_2	-10.69	-13.10
4	①	8.03	n_1	-8.48	-10.44
	②	8.31	n_2	-8.99	-11.51
	③	8.98	w_1	-9.46	-12.40
	④	9.38	w_2	-10.49	-12.94
8	①	8.30	$\left\{ \begin{array}{l} n_1 \\ n_2 \end{array} \right.$		
	②				
	③	9.16	w_1		
	④	10.2	w_2		
	⑤	10.7	n_3		

a) Anstelle von *tert*-Butylgruppen wurden bei den Rechnungen Methylgruppen angenommen.

Tab. 2. Vertikale Ionisationspotentiale von 5–7. Die Orbitalenergien wurden für 3-Dimethylamino-1,2-dimethyl-1,2,3-diphosphaboriran berechnet

Verbindung	Bande	$I_{v,j}$	Zuordnung	ϵ_j (EH)
5	①	7.7	n_1	-10.36
	②	7.9	w_2	-10.62
	③	8.8	w_1	-11.77
	④	9.8	$n(N)$	-12.60
6	①	7.5	n_1	
	②	7.8	w_2	
	③	8.8	w_1	
	④	9.8	$n(N)$	
7	①	7.4	n_1	
	②	7.7	w_2	
	③	8.7	w_1	
	④	9.8	$n(N)$	

der EHT-Rechnung am Bor-Derivat (Modell für 5–7) Standard-Bindungslängen und -Winkel verwendet worden sind¹²⁾. Bei 8 wurde auf eine Rechnung verzichtet. Die gemessenen Ionisationspotentiale sind zusammen mit den theoretisch berechneten Werten und den Bandenzuordnungen in Tab. 1 und 2 zusammengestellt.

Das PE-Spektrum des Cyclotriphosphans 1 zeigt im äußeren Valenzbereich vier getrennte Banden. Die erste breitere Bande hat ein Maximum bei 8.16 eV und wird zwei Ionisationsprozessen zugeordnet, während Bande ①, ④ und ⑤ mit Maxima bei 8.65, 9.26 und 10.08 eV jeweils einer Ionisation entsprechen. Modellrechnungen mit Hilfe der MINDO/3⁹⁾- und der EH¹¹⁾-Methode an Trimethylcyclotriphosphan ergeben als höchste besetzte MO's zwei energetisch nahe beieinander liegende Orbitale, deren Wellenfunktionen den Linearkombinationen n_1 und n_2 (vgl. Abb. 2a) entsprechen. Die Rechnungen sagen voraus, daß anschließend an n_1 und n_2 zwei Walsh-Orbitale, w_1 und w_2 (Abb. 2a), folgen. Bande ① und ④ im PE-Spektrum von 1 ordnen wir der Ionisation aus w_1 und w_2 zu. Die fünfte Bande bei 10.08 eV ordnen wir der dritten Linearkombination n_3 (Abb. 2a) der einsamen Elektronenpaare an P zu. Die Trennung zwischen den einzelnen PE-Banden wird von MINDO/3 besser reproduziert als von den EH-Resultaten, bei denen der Abstand zwischen n_1/n_2 und dem ersten Walsh-Orbital w_1 mit 1.70 eV zu groß berechnet wird. Auf der anderen Seite stimmen die experimentellen Energiedifferenzen zwischen ②, ③, ④ und ⑤ von 0.49, 0.61 sowie 0.82 eV und die berechneten MINDO/3-Differenzen (0.75, 0.85, 1.33 eV) gut überein.

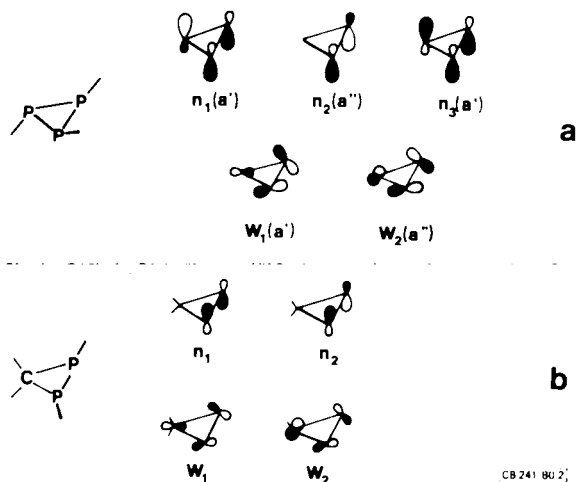


Abb. 2a. Schematische Darstellung der höchsten besetzten Orbitale von 1
Abb. 2b. Schematische Darstellung der höchsten besetzten Orbitale von 2

Unsere Bandenzuordnung unterscheidet sich von der Zuordnung von Cowley und Mitarbb.¹³⁾ bei dem Fluor-Derivat ($C_2F_5P_3$), die alle drei Linearkombinationen der einsamen Elektronenpaare an P, n_1 , n_2 , n_3 , über die Walsh-Niveaus legen; ihre Bandenzuordnung basiert auf MNDO-Rechnungen am unsubstituierten $(PH)_3$ -Grundkörper. Wir glauben, daß die durch die MINDO/3 und EH-Methode vorausgesagte Reihenfol-

ge im Fall von **1** zu der richtigen Sequenz der IP's führt, was sich auch durch die Korrelation mit den Diphosphiran-Derivaten **2** – **4** zeigt.

Die PE-Spektren der Diphosphiran-Derivate **2** – **4** sind in der äußeren Valenzregion alle qualitativ ähnlich. Unterhalb 12 eV zeigen sie vier PE-Banden. Bei dem CH₂-System liegen die Bandenmaxima der vier ersten Peaks bei 8.38, 8.97, 9.48 und 10.14 eV. Durch Monomethyl-Substitution (**3**) werden diese Ionisationspotentiale um 0.26, 0.37, 0.24 und 0.48 eV erniedrigt. Etwas schwächer wirkt sich der Einfluß der zweiten Methylgruppe bei **4** aus. Die experimentell gemessenen Bandenmaxima liegen bei 8.03, 8.31, 8.98 und 9.38 eV. Im Vergleich zu **3** sind hier die einzelnen Ionisationspotentiale nur noch um 0.09, 0.29, 0.26 bzw. 0.28 eV erniedrigt.

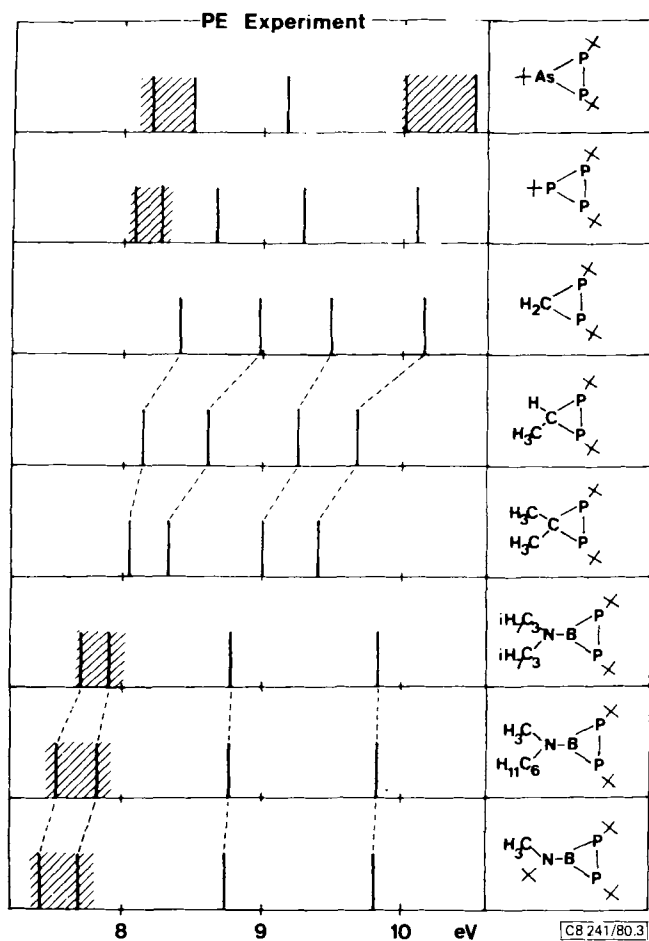


Abb. 3. Korrelation zwischen den ersten PE-Banden von **1** – **8**

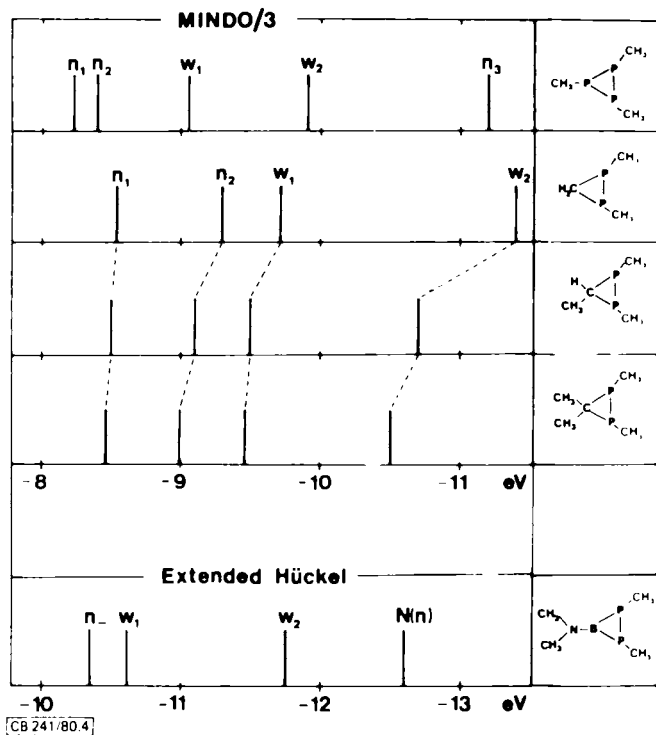


Abb. 4. Korrelation zwischen den höchsten besetzten Orbitalen von Trimethylcyclotriphosphan, 1,2-Dimethyldiphosphan, 1,2,3-Trimethyldiphosphan und Tetramethyldiphosphan (Modelle für 1 - 4) und 3-Dimethylamino-1,2-dimethyl-1,2,3-diphosphaboriran (Modell für 5 - 7)

Sowohl die MINDO/3- als auch die EH-Rechnungen legen nahe, die ersten beiden Banden als n -Kombinationen (n_1 und n_2) zu identifizieren und die beiden verbleibenden Banden den hochliegenden Walsh-Orbitalen (w_1 und w_2) zuzuordnen. Die Bandentrennung und die methylinduzierten Verschiebungen werden von beiden theoretischen Modellen befriedigend wiedergegeben. Eine schematische Darstellung der vier hochliegenden Valenzorbitale (n_1 , n_2 , w_1 und w_2) ist in Abb. 2b zu finden.

Wird die CR_2 -Einheit in 2 - 4 durch BN (Dialkyl) ersetzt (5 - 7), so erfolgt eine Erniedrigung der ersten Ionisationspotentiale. Die EH-Resultate an der experimentell verifizierten planaren Umgebung am Boratom¹⁴⁾ sprechen für eine Bandenzuordnung $n_1 < w_2 < w_1 < N_{\text{lonc pair}}$. Die experimentell bestimmte und theoretisch berechnete Bandentrennung stimmt sehr gut überein. Für die beiden Ionisationspotentiale von n_1 und w_2 erhält man PE-spektroskopisch eine Energiedifferenz von 0.3 eV, nach EH wird ein Abstand von 0.26 eV vorausgesagt. Der experimentell gemessene Abstand von 0.9 - 1.0 eV zwischen \ominus und \oplus korreliert ebenfalls gut mit dem theoretischen Wert von 1.15 eV. Bei dem Abstand \oplus / \ominus stehen sich schließlich 1.0 - 1.1 eV (Experiment) und 0.83 eV (EH-Voraussage) gegenüber. Die zweite Linearkombination der einsamen Elektronenpaare an P wird bei größeren Ionisationspotentialen vorhergesagt und sollte

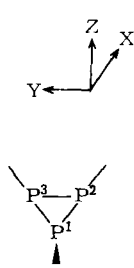
in dem breiten Bandensystem der Alkyl-Ionisationsprozesse liegen. Da im Fall der Verbindungen **1–4** eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen IP's und den EH-Resultaten auf der Basis von Koopmans' Theorem existiert, glauben wir, daß die von EH berechnete Reihenfolge der Ionisationsprozesse ebenfalls bei den Bor-Derivaten **5–7** dem Experiment entspricht. In Abb. 3 und 4 sind die gemessenen Ionisationspotentiale sowie die theoretisch berechneten Ionisationspotentiale (Modell für **1–4** nach MINDO/3 und Modell für **5–7** nach EHT) zusammenfassend in zwei Korrelationsdiagrammen gegenübergestellt.

Im PE-Spektrum des As-Heterocyclus **8** findet man unterhalb 11 eV vier Maxima. Das breitere erste Maximum (8.30 eV) ordnen wir zwei Ionisationsereignissen zu (Bande ① und ② in Abb. 1). In Analogie zum PE-Spektrum von **1** sollte die erste breitere Bande den beiden n-Kombinationen n_1 und n_2 entsprechen, Bande ③ dem w_1 -MO, während w_2 und n_3 den Banden ④ und ⑤ entsprechen. Der Vergleich der Ionisationspotentiale von **1** und **8** zeigt eine Erhöhung der Ionisationspotentiale im As-Derivat, obwohl das erste Ionisationspotential von Phosphor (11.0 eV) größer ist als das erste Ionisationspotential eines As-Atoms (9.8 eV)¹⁵⁾.

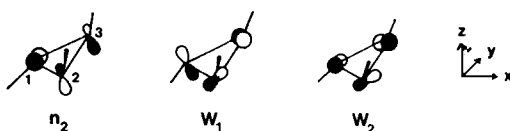
Wechselwirkungen zwischen einsamen Elektronenpaaren und Walsh-Orbitalen in den tricyclischen Systemen **1–8**

Wie bereits erwähnt, ist bei allen untersuchten Dreiringen **1–8** eine Wechselwirkung zwischen den einsamen Elektronenpaaren der P- bzw. As-Atome und den idealisierten in der Ebene fixierten Walsh-Orbitalen möglich. Aus diesem Grund sollten die n-Wel-

Tab. 3. Atomorbital-Koeffizienten der fünf höchsten besetzten MO's von Trimethylcyclotriphosphan

	MO	AO	LCAO-Koeffizienten P^1	LCAO-Koeffizienten P^2/P^3
	n_1	s	-0.2609	-0.1200
		P_x	0.3420	-0.2178
		P_y	—	-0.2065
		P_z	-0.4988	0.3267
	n_2	s	—	-0.2265
		P_x	—	-0.3421
		P_y	0.4861	-0.0489
		P_z	—	0.3855
	w_1	s	0.0883	-0.0733
		P_x	-0.2519	0.3426
		P_y	—	-0.4164
		P_z	0.1758	0.2206
w_2	s	—	-0.1923	
	P_x	—	0.2546	
	P_y	-0.4379	0.0336	
	P_z	—	0.3345	
n_3	s	0.2324	-0.1308	
	P_x	0.2015	-0.2017	
	P_y	—	-0.0200	
	P_z	0.4865	0.1821	

lenfunktionen partiell Walsh-Charakter aufweisen und die Linearkombinationen w_1 , w_2 und w_3 durch Wechselwirkung mit den n -Orbitalen aus der Ebene des Dreirings deformiert sein. Um diese Effekte genauer zu beschreiben, sind in Tab. 3 exemplarisch die MINDO/3 LCAO-Koeffizienten für die hochliegenden Valenzorbitale (n_1 , n_2 , n_3 , w_1 und w_2) von Trimethylcyclotriphosphan aufgeschlüsselt. Die gegenseitige Beeinflussung zwischen den n -Funktionen und den Walsh-Orbitalen zeigt sich besonders signifikant bei den MO's n_2 , w_1 und w_2 . Bei n_2 der Symmetrie a'' sind beträchtliche p_y -Anteile des P-Atoms 1 enthalten. Die schematische Darstellung zeigt, daß zwischen den einsamen Elektronenpaaren an P^2 und P^3 und p_y eine bindende Phasenbeziehung besteht. Beide hochliegenden Walsh-MO's – w_1 und w_2 – sind signifikant aus der Ebene des Dreirings ausgelenkt und erhöhen die Elektronendichte auf der *syn*-Seite bezüglich des H_3C-P -Fragments und *anti* zur $H_3C-P-P-CH_3$ -Gruppierung. Diese Deformation wird sowohl von MINDO/3 als auch EH vorhergesagt und ist in analoger Form auch bei den entsprechenden Modellsystemen zu 2–7 (CH_3 anstatt *tert*-Butyl) zu beobachten.



He(I)-PE-Spektrum von Tetra-*tert*-butylcyclotetraphosphan (9)

Die gemessenen vertikalen Ionisationspotentiale von 9 sind in Tab. 4 zusammen mit der Bandenzuordnung und Orbitalenergien nach MINDO/3 und der EH-Methode aufgeführt. Die Rechenergebnisse wurden am Tetramethylcyclotetraphosphan erhalten. Man beobachtet unterhalb 11 eV vier getrennte Bandenmaxima bei 7.47, 7.92, 9.35 und 10.02 eV. Das Intensitätsverhältnis der beiden ersten Banden beträgt etwa 1:2. In

Tab. 4. Vergleich zwischen den gemessenen vertikalen Ionisierungsenergien, $I_{v,j}$, von 9 mit den berechneten Orbitalenergien, ϵ_j . Alle Werte in eV

Bande	$I_{v,j}$		Zuordnung	ϵ_j (MINDO/3) ^{a)}	ϵ_j (EH) ^{a)}
	b)	c)			
①	7.47	7.39	$n_1(a_1)$	-7.06	-9.95
②	7.92	7.85	$n_{2,3}(e)$	-8.34	-11.11
③	9.35	9.27	$w_{2,3}(e)$	-10.18	-12.49
④	10.02	9.99	$\left\{ \begin{array}{l} w_1(b_1) \\ n_1(b_2) \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} -9.87 \\ -10.95 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} -12.80 \\ -13.36 \end{array} \right\}$

^{a)} Bei den Rechnungen wurden Methylgruppen anstelle von *tert*-Butylgruppen angenommen. –
^{b)} Diese Arbeit. – ^{c)} Lit.¹³⁾

Analogie zu den Dreiringderivaten 1–8 sollten die ersten beiden Banden Ionisationsvorgängen aus MO's $n_1(a_1)$ und $n_{2,3}(e)$ (vgl. Abb. 5) entsprechen. Die Wellenfunktionen ergeben sich als Linearkombinationen von einsamen Elektronenpaaren am Phosphor. Die dritte Bande ordnen wir nach den Modellrechnungen zwei energetisch entar-

teten Walsh-Orbitalen, $w_{2,3}(e)$, des Vierrings zu. Der sehr starken breiten vierten Bande ordnen wir ebenfalls zwei Ionisationsvorgänge [$w_1(b_1)$, $n_1(b_2)$] zu, wie ein Vergleich zwischen Experiment und Modellrechnung nahelegt.

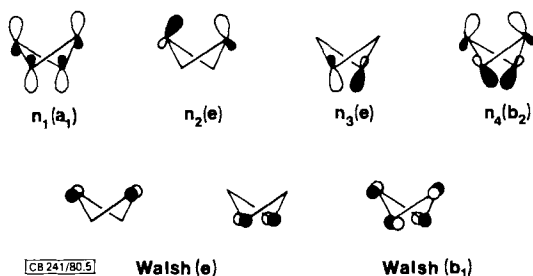


Abb. 5. Schematische Darstellung der Valenzorbitale von 9

Unsere Zuordnung der ersten beiden Banden stimmt mit der von Cowley und Mitarbeiter¹³⁾ überein, aus Intensitätsgründen kommen wir dagegen für die Banden ③ und ④ zu einer anderen Zuordnung. Eine schematische Darstellung der Valenzorbitale des Phosphor-Vierrings ist in Abb. 5 gezeigt. Auch hier kommt es zu einer starken Wechselwirkung der Walsh-Orbitale des Vierrings und der einsamen Elektronenpaare an den Phosphor-Zentren.

Bemerkungen

Aufgrund der Korrelation von PE-Banden und mit Hilfe semiempirischer MO-Modellrechnungen (MINDO/3 und EH) konnten die ersten Banden in den PE-Spektren von 1–9 interpretiert werden. Es ergibt sich für die Valenzorbitale der kleinen Phosphorringe folgendes Bild:

Die höchsten besetzten Molekülorbitale lassen sich als Linearkombinationen der einsamen Elektronenpaare an den Phosphoratomen beschreiben. Ihnen folgen die Walsh-Orbitale der Dreiringe (1–8) bzw. des Vierrings (9). Eine Analyse der entsprechenden MO-Wellenfunktionen erweist bei allen untersuchten Verbindungen eine starke Wechselwirkung der einsamen Elektronenpaare mit den hochliegenden Walsh-Orbitalen der gespannten Ringsysteme. Durch diese Mischung werden die entsprechenden Walsh-Orbitale aus der Ebene des Dreirings herausgedreht, ihre Frontier-Elektronendichten bezüglich der Ringebene sind dann inäquivalent (vgl. Tab. 3).

Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF, Ludwigshafen, unterstützt. Wir danken Frau H. Roth und Frau Dr. M. Eckert-Maksić für die Aufnahme der PE-Spektren.

Experimenteller Teil

Für die semiempirischen Rechnungen an **9** wurden die röntgenographisch ermittelten Geometrien von $\text{CF}_3^{16)}$ - und $\text{C}_6\text{H}_{11}^{17)}$ -Derivaten zugrund gelegt. Für den Vierring wurde ein PPPP-Torsionswinkel von 33° angenommen.

Die Darstellung der Homo- und Heterocyclophosphane erfolgte nach Literatur-Vorschriften: **1**¹⁸⁾, **2**–**4**¹⁹⁾, **5**–**7**^{20,14)}, **8**²¹⁾ und **9**²²⁾. Die He(I)-Spektren wurden mit einem PS 18-Spektrometer der Firma Perkin Elmer Ltd. (Beaconsfield, England) gemessen und mit Ar kalibriert. Eine Auflösung von 20 meV der Argon-Linie wurde dabei erreicht.

-
- ¹⁾ A. D. Walsh, *Nature* (London) **159**, 167, 712 (1947); *Trans. Faraday Soc.* **45**, 179 (1949); T. M. Sugden, *Nature* (London) **160**, 367 (1947).
- ²⁾ C. A. Coulson und W. E. Moffitt, *J. Chem. Phys.* **15**, 151 (1947); *Philos. Mag.* **40**, 1 (1949).
- ³⁾ Th. Förster, *Z. Physik. Chem. B* **43**, 58 (1939).
- ⁴⁾ R. Gleiter, *Top. Current Chem.* **86**, 197 (1979), und dort zit. Lit.
- ⁵⁾ E. Kochanski und J. M. Lehn, *Theor. Chim. Acta* **14**, 281 (1969); H. Basch, M. B. Robin, N. A. Kuebler, C. Baker und D. W. Turner, *J. Chem. Phys.* **51**, 52 (1969); R. J. Buenker und S. D. Peverin, *J. Phys. Chem.* **73**, 1299 (1969).
- ⁶⁾ W. A. Lathan, L. Radom, P. C. Hariharan, W. J. Hehre und J. A. Pople, *Top. Current Chem.* **41**, 1 (1973); H.-L. Hase, C. Müller und A. Schweig, *Tetrahedron* **34**, 2983 (1978); P. D. Mollère und K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 3226 (1977).
- ⁷⁾ R. Hoffmann und R. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 5699 (1971); J. S. Wright und L. Salem, ebenda **94**, 322 (1972).
- ⁸⁾ T. Koopmans, *Physica* **1**, 104 (1934).
- ⁹⁾ R. C. Bingham, M. J. S. Dewar und D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1285 (1975); es wurde das von P. Bischof geschriebene MINDO/3 UHF-Programm¹⁰⁾ verwendet.
- ¹⁰⁾ P. Bischof, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 6844 (1976).
- ¹¹⁾ R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **39**, 1397 (1963); R. Hoffmann und W. N. Lipscomb, ebenda **36**, 2179, 3489 (1962); **37**, 2872 (1962).
- ¹²⁾ Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Spec. Publ. No. **18**, The Chemical Society, London 1965.
- ¹³⁾ A. H. Cowley, M. J. S. Dewar, M. Lattman, J. L. Mills und M. McKee, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3349 (1978).
- ¹⁴⁾ M. Baudler und A. Marx, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck; M. Fehér, R. Fröhlich und K.-F. Tebbe, ebenda, im Druck.
- ¹⁵⁾ C. E. Moore, Atomic Energy Levels, Natl. Bureau Stand. **467** (1949, 1953).
- ¹⁶⁾ G. J. Palenik und J. Donohue, *Acta Cryst.* **15**, 564 (1962).
- ¹⁷⁾ J. C. J. Bart, *Acta Cryst. B* **25**, 762 (1969).
- ¹⁸⁾ M. Baudler und Ch. Gruner, *Z. Naturforsch.*, Teil B **31**, 1311 (1976).
- ¹⁹⁾ M. Baudler und F. Saykowski, *Z. Naturforsch.*, Teil B **33**, 1208 (1978); *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- ²⁰⁾ M. Baudler, A. Marx und J. Hahn, *Z. Naturforsch.*, Teil B **33**, 355 (1978).
- ²¹⁾ M. Baudler und S. Klautke, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- ²²⁾ K. Issleib und M. Hoffmann, *Chem. Ber.* **99**, 1320 (1966).

[241/80]