

OFFENKETTIGE UNGESÄTTIGTE SYSTEME—I

SYNTHESE UND MO-THEORETISCHE UNTERSUCHUNG VON BIPHENYLEN-SUBSTITUIERTEN POLYENSYSTEMEN

H. FISCHER und H. FISCHER

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg

(Received in Germany 5 August 1968; Received in the UK for publication 13 August 1968)

Zusammenfassung—Offenkettige ungesättigte Systeme, bei denen sich die Konjugation über alle Atome erstreckt, werden systematisch zusammengestellt. Einige solche in α - und ω -Stellung aromatisch substituierte Systeme werden dargestellt und ihre langwelligste Bande im UV-Spektrum nach einer modifizierten ω -Technik berechnet.

Abstract—Open chain unsaturated systems where the conjugation extends over all the atoms of the chain have been systematically classified. Some such systems with aromatic substituents in α - and ω -position have been synthesized. Their longest wavelength transition in the UV-spectrum is calculated by a modified ω -technique.

EINLEITUNG UND TABELLARISCHE ÜBERSICHT

UNGESÄTTIGTE offenkettige Systeme, die keine Heteroatome enthalten und bei denen alle C-Atome der Kette zum selben konjugierten System gehören, fassen wir unter dem Sammelnamen Polyenoide zusammen. In dieser Arbeit werden Polyenoide untersucht, die in α - und ω -Stellung je einen Biphenylen-Substituierten tragen. Solche Verbindungen stellen einen guten Querschnitt durch die Gesamtheit der heteroatomfreien π -Elektronensysteme dar, denn in ihnen sind folgende Strukturelemente realisiert: 6-Ring- und 5-Ring-Aromaten, Polyene, Polyine, Kumulene, Anionen, Kationen, Radikale, sowie *cis-trans*-Isomere. Sie sind daher dafür geeignet, semiempirische π -theoretische Rechenverfahren an ihnen zu testen. Hierfür kommen vor allem die UV-Spektren in Frage, denn—abgesehen von den Radikalen—ist bei allen Verbindungen dieser Art die langwelligste Bande im UV-Spektrum die intensivste ($\log \epsilon \approx 5$). Zur ihrer Berechnung kann man daher eventuell schon HMO-theoretische Verfahren heranziehen, bei denen die Elektronenwechselwirkung nicht explizit berücksichtigt wird. Bei den Radikalen bestehen gewisse Schwierigkeiten hinsichtlich der Anwendung der HMO Theorie.¹ Sie sollen daher in vorliegender Arbeit ausser Betracht bleiben.

In Tabelle 1, die eine Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Arbeit darstellt, sind unter anderem alle tetrasubstituierten Polyenoide bis einschliesslich der Oktapolyenoide, deren Grundzustand ein Singulettzustand ist, zusammengestellt (Nr. 1 bis 36). Berücksichtigt man auch die Radikale, so kommt zu jedem Kation-Anion-Paar ein Radikal hinzu.

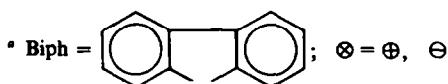
Es ist zu erwarten, dass bei Zimmertemperatur *cis-trans*-Isomere um normale Doppelbindungen existenzfähig sind. Dagegen kann wohl von *cis-trans*-Isomerie um konjugierte Einfachbindungen, sowie im Falle der ungeradzahligten Polyenoide abgesehen werden. Wenn nicht anders vermerkt, wurde den Berechnungen stets die

TABELLE 1. VERGLEICH VON GEMESSENER UND BERECHNETER LANGWELLIGSTER BANDE VON BIS-[BIPHENYLEN]-POLYENOIDEN; VOLLSTÄNDIGE ÜBERSICHT ÜBER ALLE TETRASUBSTITUIERTEN POLYENOIDE MIT BIS ZU 8 C-ATOMEN

Nr.	Biph Biph ^a	Langwelligste Bande			
		gemessen ^b		ber. ^c	
		eV	Solvens	Lit.	eV
1	C=C	2.70	C ₆ H ₁₂	2	
2	C...CH...C [⊖]	1.89	(CH ₃ CO) ₂ O	3	
3	C...CH...C [⊖]	2.22	DMSO	3, 4	
4	C=C=C=C	2.60	C ₆ H ₁₂	5	2.60
5	C=CH-CH=C	2.83	C ₆ H ₁₂	2	2.84
6	C...C...C...CH...C [⊖]	1.71	CH ₂ Cl ₂ (CH ₃ CO) ₂ O	^d	1.84
7	C...C...C...CH...C [⊖]				1.99
8	C...CH...CH...CH...C [⊖]	1.80 1.83	CH ₂ Cl ₂ (CH ₃ CO) ₂ O	3	1.91
9	C...CH...CH...CH...C [⊖]	1.96	DMSO	3, 4	2.01
10	C=C=C=C=C=C	2.33	C ₆ H ₁₂	6	2.30
11	C=C=C=CH-CH=C	2.47	C ₆ H ₁₂	^d	2.49
12	C=CH-C≡C-CH=C	2.80	C ₆ H ₁₂	7	2.81
13	C=CH-CH ^f -CH-CH=C	2.66	C ₆ H ₁₂	8	2.67
14	C=CH-CH ^c -CH-CH=C	2.70	C ₆ H ₁₂	8	2.72
15, 16	C...C...C...C...C...CH...C [⊖]				
17, 18	C...C...C...CH...C...C...C [⊖]				
19, 20	C...C...C...CH...CH...CH...C [⊖]				
21	C...CH...CH...CH...CH...CH...C [⊖]	1.61 1.67	CH ₂ Cl ₂ (CH ₃ CO) ₂ O	^d	1.85
22	C...CH...CH...CH...CH...CH...C [⊖]	1.69	DMSO	3, 4	1.79
23	C=C=C=C=C=C=C=C	2.11	C ₆ H ₁₂	9	2.08
24	C=C=C=C=C-CH-CH=C				2.23
25	C=C=C=CH-CH=C=C=C				2.24
26	C=C=C-CH-C≡C-CH=C				2.49
27	C=CH-C≡C-C≡C-CH=C	2.73	C ₆ H ₁₂	^d	2.77
28	C=CH-CH=C ^f -C-CH-CH=C	} 2.40	C ₆ H ₁₂	^d	2.40
29	C=CH-CH=C ^c -C-CH-CH=C				2.40
30	C=C=C-CH-CH ^f -CH-CH=C				2.38
31	C=C=C-CH-CH ^c -CH-CH=C				2.43
32	C=CH-C≡C-CH ^f -CH-CH=C	2.69	C ₆ H ₁₂	^d	2.66

TABELLE 1.—Fortsetzung

Nr.	Biph Biph ^a	Langwelligste Bande			
		gemessen ^b			ber. ^c
		eV	Solvens	Lit.	eV
33	$C=CH-C\equiv C-CH^c-CH=CH=C$				2.70
34	$C=CH-CH^t-CH-CH^t-CH=CH=C$	2.57	C_6H_{12}	^d	2.55
35	$C=CH-CH^t-CH-CH^t-CH=CH=C$	2.60	C_6H_{12}	^d	2.59
36	$C=CH-CH^c-CH-CH^c-CH=CH=C$	2.64	C_6H_{12}	^d	2.63
37	$C=CH-CH^t-CH^{\oplus-c}-CH^t-CH=CH=C$				2.48
38	$C\cdots CH\cdots CH\cdots CH\cdots CH\cdots CH\cdots CH\cdots CH\cdots C^\ominus$	1.49	CH_2Cl_2	^d	1.68
39	$C\cdots CH\cdots CH\cdots CH\cdots CH\cdots CH\cdots CH\cdots CH\cdots C^\ominus$	1.56	$(CH_3CO)_2O$		
		1.49	DMSO	3	1.63
40	$C=C-C=C-C=C-C=C-C=C-C=C$				1.91
41	$C=C-C=C-C=C-C=C-CH=CH=C$				2.03
42	$C=C-C=CH-C\equiv C-CH=C-C=C$				2.27
43	$C=CH-C\equiv C-C\equiv C-C\equiv C-CH=C$				2.74
44	$C=CH-CH=C-C^t-C=C-CH-CH=C$	} 2.18	C_6H_{12}	^d	2.18
45	$C=CH-CH=C-C^c-C=C-CH-CH=C$				2.18
46	$C=CH-CH^t-CH-CH^t-CH-CH^t-CH=CH=C$	2.48	C_6H_{12}	^d	2.46
47	$C=CH-CH^c-CH-CH^t-CH-CH^t-CH=CH=C$				2.49
48	$C=CH-CH^t-CH-CH^c-CH-CH^t-CH=CH=C$				2.49
49	$C=CH-CH^c-CH-CH^c-CH-CH^t-CH=CH=C$				2.53
50	$C=CH-CH^c-CH-CH^t-CH-CH^c-CH=CH=C$				2.52
51	$C=CH-CH^c-CH-CH^c-CH-CH^c-CH=CH=C$				2.57
52	$C=CH-CH^t-CH^{\oplus-c}-CH^t-CH-CH^t-CH=CH=C$				2.40
53	$C=CH-CH^t-CH^{\oplus-c}-CH^t-CH^{\oplus-c}-CH^t-CH=CH=C$				2.35



^b in Methylenechlorid liegen die Anregungsenergien der neutralen Polyenoide ca. 1% niedriger, in Benzol um 1.5–2% niedriger als in Cyclohexan.

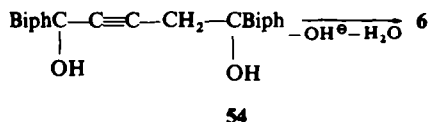
^c diese Arbeit, Abschnitt 3.

^d diese Arbeit, Abschnitt 2.

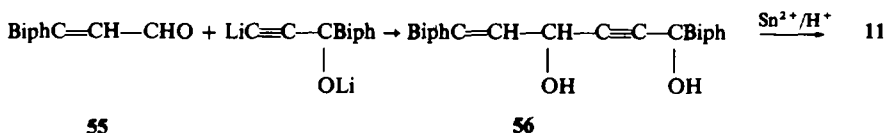
all-*s-trans*-Konfiguration zugrundegelegt. Unter diesen Annahmen gibt es 14 verschiedene Okta-polyenoide sowie 16 Nona-polyenoide (24, falls auch Radikale berücksichtigt werden) und 46 verschiedene Dekapolyenoide.

DARSTELLUNG DER UNGESÄTTIGTEN SYSTEME

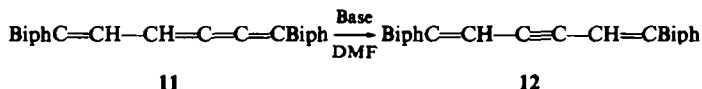
Kation 6. Bis-biphenylen-pentindiol (**54**)^{4,10} liefert in Eisessig/Acetanhydrid oder in Methylenchlorid mit HClO₄ oder SbCl₅ eine olivgrüne Lösung (λ_{\max} ca. 725 m μ), in der wir das Kation **6** vermuten:



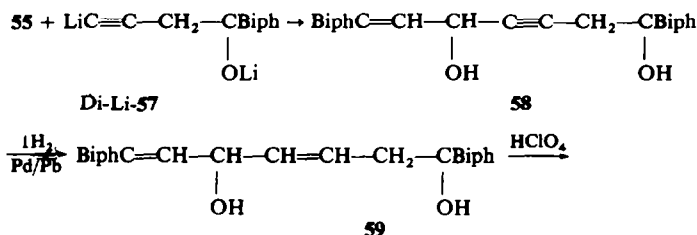
Tetraen 11. Bei der Umsetzung von Biphenylen-acrolein (**55**)¹¹ mit der Di-Li-Verbindung des Biphenylen-propinols¹¹ kommt man zum Hexenindiol **56**, welches mit SnCl₂/Salzsäure glatt zum Hexatetraen **11** reduzierbar ist (violette Nadeln):



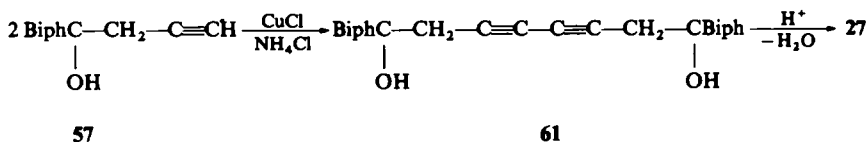
Mit Basen in aprotischen Lösungsmitteln erleidet **11** die erwartete^{12,13} prototrope Umlagerung zum schon bekannten⁷ Hexadienin **12**:



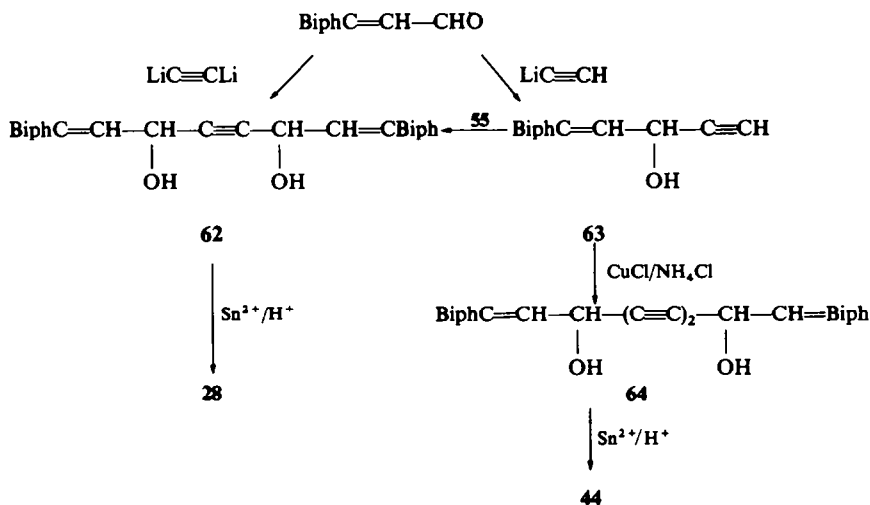
Kation 21. Biphenylen-acrolein (**55**) ergibt bei der Umsetzung mit der Di-Lithium-Verbindung des 1,1-Biphenylen-but-3-in-1-ols (**57**)¹⁴ das Heptenindiol **58**. Das aus diesem durch Partialhydrierung mit einem desaktivierten Pd-Katalysator dargestellte Heptadiendiol **59** liefert mit HClO₄ das in grünlänzenden Prismen kristallisierende Perchlorat **60**, dem das Kation **21** zugrundeliegt:



Diendiin 27. Das Biphenylen-butinol **57** lässt sich mit $\text{CuCl}/\text{NH}_4\text{Cl}$ zum Okta-diindiol **61** verdoppeln. Durch Wasserabspaltung entsteht daraus das tiefgelbe Diendiin **27**:



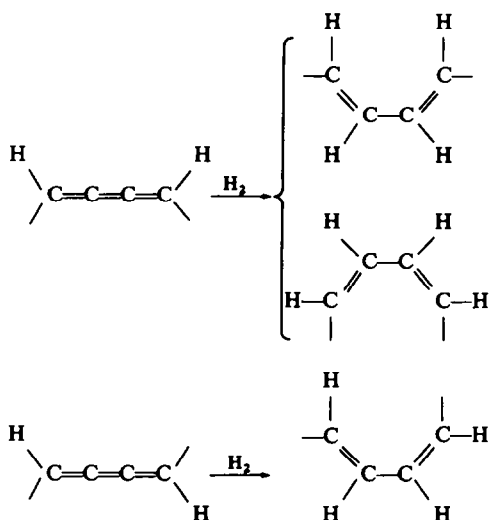
Kumulene 28 (29), 44 (45). Diese Kumulene wurden in üblicher Weise¹³ wie im nachfolgenden Schema gezeigt, dargestellt:



Das Kumulen **28** ist für ein 1,4-disubstituiertes Butatrien bemerkenswert stabil.⁹ Man kann es längere Zeit in Xylol unter Licht- und Luftzutritt ohne nennenswerte Zersetzung kochen. Wir konnten bis jetzt nicht entscheiden, ob das bei der beschriebenen Synthese angefallene Kumulen die *trans*-Verbindung **28** oder die *cis*-Verbindung **29** oder ein Gemisch der beiden Isomeren darstellt. NMR-spektroskopische Untersuchungen scheiterten an der Schwerlöslichkeit. Dünnschichtchromatographisch verhält sich die Verbindung einheitlich, auch nach vorherigem Belichten oder Erhitzen in Xylol (abgesehen von geringen Mengen an Zersetzungsprodukten). Bei fraktionierter Kristallisation hatten alle Fraktionen das gleiche IR- und UV-Spektrum. Allerdings ist zu erwarten, dass die langwelligste Bande im UV-Spektrum der beiden Isomeren an nahezu der gleichen Stelle liegt (vgl. Tabelle 1).

Interessant ist das Ergebnis der Partialhydrierung mit einem desaktivierten Pd-Katalysator. Hierbei erhielten wir stets ein Gemisch aus *cis-cis*-Oktatetraen **36** and *cis-trans*-Oktatetraen **35**, jedoch kein *trans-trans*-Oktatetraen **34**. Bei Verwendung von Pd auf Kieselgel betrug das *cis-cis*: *cis-trans* Verhältnis 3:2. Mit dem Lindlar-Katalysator dagegen war dieses Verhältnis etwa 1:9. Wir vermuten, dass der etwas basische Lindlar-Katalysator das Pentaen **28** zum Trienin **32** umlagert, welches bei der Partialhydrierung nur *cis-trans*-Oktatetraen liefert. Wir halten es für ausgeschlossen, dass die *cis-trans*-Verbindung durch nachträgliche Umlagerung

aus der *cis-cis*-Verbindung hervorging, denn die Hydrierung wurde unter Bedingungen vorgenommen, unter denen die *cis-cis*-Verbindung stabil ist. Die Darstellung der drei isomeren Bis-biphenyl-*oktatetraene* wird unten noch auf einem anderen Weg beschrieben. Ihre Identifizierung im Hydrieransatz erfolgte IR-spektroskopisch. Unter der Annahme, dass die zwei H-Atome an die beiden *sp*-hybridisierten C-Atome *cis*-ständig addiert werden, ergibt sich, dass ein *cis*-Butatrien *cis-cis*- und *trans-trans*-Butadien liefern sollte; ein *trans*-Butatrien kann dagegen nur *cis-trans*-Butadien ergeben:



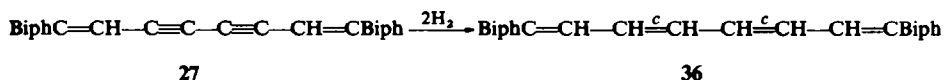
Aus dem Auftreten von *cis-cis*-Oktatetraen und dem Fehlen von *trans-trans*-Oktatetraen ist zu folgern, dass jedenfalls *cis*-Butatrien **29** hydriert worden sein muss und dass dieses die beiden H-Atome nur von der Seite aufnehmen kann, auf der auch die beiden H-Atome der Butatrien-Einheit liegen. Es bieten sich dann zwei Alternativen an: das Kumulen ist ein Gemisch aus *trans*-Verbindung **28** und *cis*-Verbindung **29**; oder das Kumulen ist die reine *trans*-Verbindung, aber die *cis*-Verbindung wird wesentlich schneller hydriert und beide stehen miteinander in einem sich rasch einstellenden Gleichgewicht. Aktivierungsenergien von 30 kcal/mol, die kürzlich für die *cis-trans*-Isomerisierung eines Butatriens gemessen wurden,¹⁵ sprechen jedoch eher für die erste Alternative.

Das Divinyl hexapentaen **44** existiert nur in Lösung und konnte bisher nicht in stabiler kristalliner Form erhalten werden. Auch Versuche zur Partialhydrierung oder prototropen Umlagerung waren nicht erfolgreich.

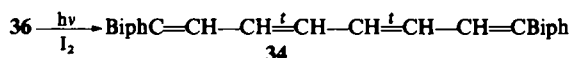
Trienin 32. Mit Basen in DMF oder Dimethylsulfoxid (DMSO) wird das Kumulen **28** (**29**) zum *trans*-Oktatrienin **32** umgelagert (rote Kristalle; *trans*-Bande im IR-Spektrum):



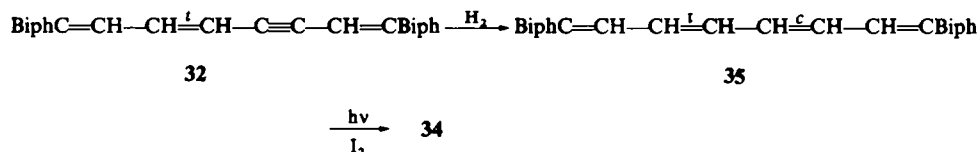
Tetraene 34 und 36. Unterwirft man das Diendiin 27 einer Partialhydrierung mit einem desaktivierten Pd-Katalysator, so wird erwartungsgemäss Wasserstoff an beide Dreifachbindungen *cis*-ständig angelagert unter Bildung von 36:



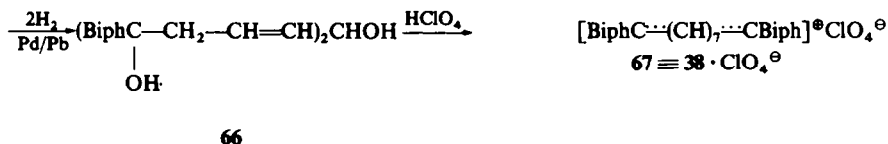
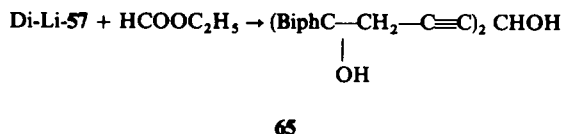
Beim kurzen Belichten von 36 in Benzol bei Gegenwart von etwas Jod erhält man die *trans-trans*-Verbindung 34, die um 11 m μ langwelliger absorbiert:



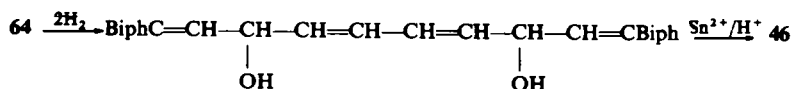
Tetraen 35. Die Partialhydrierung des *trans*-Oktatrienins 32 liefert schliesslich noch das *cis-trans*-Oktatetraen 35 (violette Nadeln), welches um 5 m μ langwelliger absorbiert als die all-*cis*-Verbindung. Beim Belichten in Gegenwart von Jod geht auch 35 in die all-*trans*-Verbindung über:



Kation 38. Die Di-Lithium-Verbindung des Biphenylen-butinols 57 ergibt mit Ameisensäureäthylester das Diintriol 65. Das hieraus durch Partialhydrierung erhaltene Dientriol 66 liefert mit Perchlorsäure das Perchlorat 67:



Pentaen 46. Die Partialhydrierung des Dekadiendiindiols 64 mit einem desaktivierten Pd-Katalysator ergibt das *cis-cis*-Dekatetraendiol 68, welches mit SnCl₂/Salzsäure zum all-*trans*-Dekapentaen 46 reduziert werden kann. (*trans*-Bande im IR-Spektrum, keine Veränderung des UV-Spektrums beim längeren Belichten in Gegenwart von Jod):



BERECHNUNG DER LANGWELLIGSTEN BANDE IN UV-SPEKTRUM

Beschreibung der hier verwendeten Theorie: Die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen besitzen alle eine langwellige sehr intensive Bande im UV-Spektrum, die meist Schwingungsstruktur aufweist (vgl. Abb. 1). Die in Tabelle 1 angegebenen Anregungsenergien beziehen sich immer auf den langwelligsten der Schwingungsübergänge.

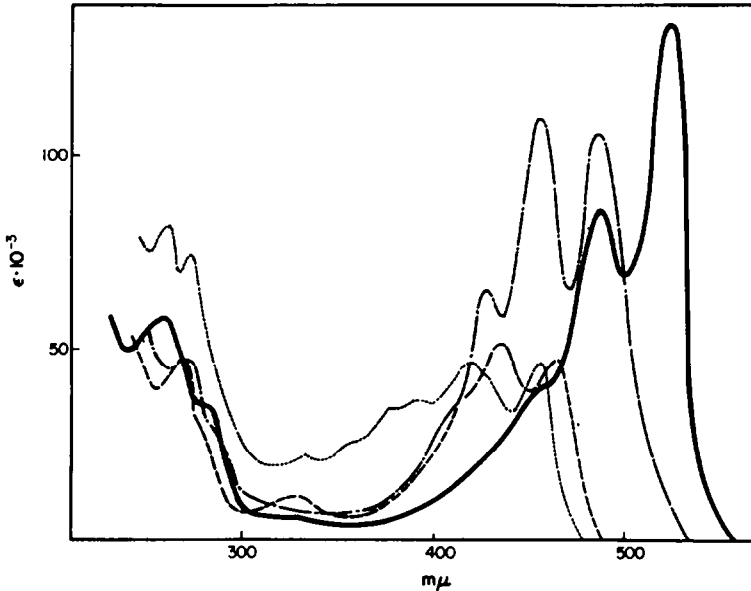


ABB. 1 UV-Spektren in Methylchlorid:

- 1,1,8,8-Bis-[biphenylen]-okta-1,3,4,5,6-pentaen (28);
- 1,1,8,8-Bis-[biphenylen]-okta-1,7-dien-3,5-diin (27);
- 1,1,8,8-Bis-[biphenylen]-okta-1,3,7-trien-5-in (32);
- - - - 1,1,8,8-Bis-[biphenylen]-okta-1,3,5,7-tetraen, *trans* (34).

Zur π -theoretischen Berechnung dieses langwelligsten Übergangs in den Polyenoiden wählten wir eine ω -Technik,¹⁶ bei der auch Nichtnachbar- $H_{\mu\nu}$ -Elemente erfasst werden, wie dies erstmals Leupold¹⁷ und auch Flurry¹⁸ vorgeschlagen haben. Werden Kumulene und Polyine π -theoretisch untersucht, so sind an sich zwei AO's pro sp -hybridisiertem C-Atom zu verwenden. Bei geradzahigen Kumulenen und bei Polyinen kann man jedoch mit einem AO pro sp -hybridisiertem Zentrum auskommen. Der Effekt des zweiten π -AO's besteht dann nur in einer Verkürzung der entsprechenden Bindung.^{13, 19, 20} Bei ungeradzahigen Kumulenen müssen dagegen jeweils beide AO's berücksichtigt werden.^{13, 20} Im vorliegenden Fall trägt somit jedes C-Atom nur ein π -Elektron zum π -System bei. Wir fanden ausserdem, dass keine Verbesserung der Resultate erzielt wird, wenn für sp -C-Atome andere Parameter als für sp^2 -C-Atome genommen werden, so dass für beide dieselben Parameter verwendet werden konnten. Unter diesen Voraussetzungen kann man für die Hückelmatrix setzen:

$$\left. \begin{aligned} H_{\mu\mu} &= \frac{1}{2}(P_{\mu\mu} - 1) \cdot \gamma \\ H_{\mu\nu} &= \beta S_{\mu\nu} \quad , \mu \neq \nu \end{aligned} \right\} (1)$$

Hier ist $P_{\mu\mu} = \sum 2c_{i\mu}^2$, wobei c_{i1}, \dots, c_{in} die Komponenten des i -ten Eigenvektors (= i -tes MO) der Matrix H sind und die Summe geht über alle besetzten MO's. γ und β sind empirische Parameter und $S_{\mu\nu}$ ist das Überlappungsintegral zwischen Slater (type) Orbitalen (STO's). Die Matrix H ist auf eine Basis aus orthogonalisierten STO's bezogen (OAO's). Nach Klessinger³⁰ soll die Mitnahme von Nichtnachbar- $H_{\mu\nu}$ -Elementen nur zulässig sein, wenn H auf die nichtorthogonale Slaterbasis bezogen wird. Wir halten diesen Einwand für unbegründet, wie wir an anderer Stelle dargelegt haben.²¹

Drückt man in Gleichung (1) alle Grössen in Einheiten des variablen Energieparameters $-\beta$ aus, so resultiert

$$\left. \begin{aligned} H_{\mu\mu} &= (P_{\mu\mu} - 1)\omega \\ H_{\mu\nu} &= -S_{\mu\nu} \end{aligned} \right\} \quad \mu \neq \nu \quad (2)$$

Wir setzten $\omega = 0.35$, was dem von Streitwieser¹⁶ empfohlenen Wert entspricht ($\omega = 1.4$, wenn die $H_{\mu\nu}$ -Elemente ca. viermal so gross sind wie in Gleichung (2)). Die Überlappungsintegrale wurden nach bekannten Formeln²² unter Verwendung von Slater- $2p_z$ -AO's (mit Exponenten 3.25) an jedem C-Atom berechnet. Die selbstkonsistenten Eigenvektoren der Matrix H (Gleichung (2)) wurden durch Iteration bestimmt. Im Falle der Polyenylionen war es erforderlich, auf Iterationstechniken wie sie von Coulson und Wille²³ vorgeschlagen wurden, zurückzugreifen. Als Anregungsenergie nahmen wir die Differenz zwischen den Energien des niedersten unbesetzten und des höchsten besetzten MO's.

Das Verfahren wurde in Fortran programmiert und auf einer CDC 3300 Rechenmaschine gerechnet. Entscheidende Teile des Programms konnten dem von Pople und Mitarbeitern²⁴ entwickelten Rechenprogramm für die CNDO Methode entnommen werden. Die Eingabe bestand in einer geeigneten Anzahl von Valenzwinkeln und C—C-Abständen, die ausreichten, die Koordinaten aller C-Atome eindeutig festzulegen sowie der Gesamtladung des Moleküls.

Geometrie der Moleküle: Die aus der hier verwendeten Theorie berechneten Anregungsenergien sind abhängig von der Geometrie der Moleküle. Die in Tabelle 1 aufgeführten Moleküle können mit Ausnahme der ersten drei als eben angesehen werden. Leider liegen für keine der hier zur Debatte stehenden Verbindungen experimentell bestimmte C—C-Bindungslängen vor. Wir legten daher den geradzahlig-polyenoiden die in Tabelle 2 aufgeführten C—C-Bindungslängen zugrunde, welche in analogen einfacheren Vertretern gemessen wurden.

TABELLE 2. VERWENDETE C—C-BINDUNGSLÄNGEN IN GERADZÄHLIGEN POLYENOIDEN

Art der Bindung	C—C	Abstand [Å]
sp^2-sp^2	einfach	1.46
sp^2-sp^2	doppel	1.33
sp^2-sp^2	einfach	1.42
sp^2-sp	doppel	1.31
$sp-sp$	einfach	1.37
$sp-sp$	doppel	1.29
$sp-sp$	dreifach	1.20
sp^2-sp^2	aromatisch	1.40

Für alle Polyenoide wurden die Valenzwinkel ($C-C_{sp^2}-C$) in den Ketten sowie alle Winkel in den aromatischen Ringen als 120° angenommen. Abweichungen von $\pm 5^\circ$ von diesen Werten waren für die berechneten Anregungsenergien ohne Bedeutung. Die Wahl der $C-C$ -Abstände in den ungeradzahligen Polyenoiden (Ionen) ist problematisch, da keine Vergleichsmöglichkeiten mit experimentell bekannten verwandten Verbindungen bestehen. Wir setzten daher etwas willkürlich alle $C-C$ -Abstände in den Polyenylionen gleich 1.40 \AA und für die isolierte Doppelbindung in 6 und 7 nahmen wir eine Länge von 1.27 \AA an. Abweichungen von $\pm 0.05 \text{ \AA}$ von diesem Wert hatten keinen nennenswerten Einfluss auf die für 6 und 7 berechneten Anregungsenergien.

Resultate der Berechnungen: Abbildung 2 zeigt eine Korrelation der berechneten mit den gemessenen Anregungsenergien, jeweils für die langwelligste Bande.

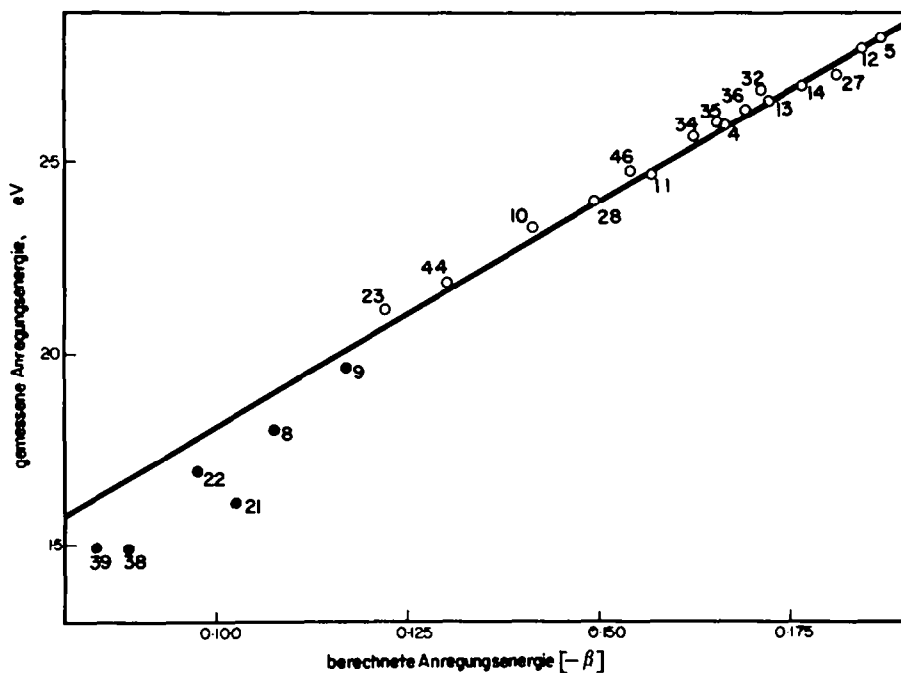


ABB. 2 Korrelation von gemessenen und berechneten Anregungsenergien, ○ neutrale Polyenoide, ● Polyenylionen.

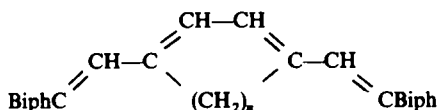
Folgende Beobachtungen seien hervorgehoben:

(1) Die Korrelation für die neutralen Polyenoide ist gut, während für die Polyenylionen stärkere Abweichungen zu bemerken sind. Unbefriedigend ist auch die Berechnung der langwelligsten Bande einiger Diphenyl-polyene und der unsubstituierten Polyene (vgl. Tabelle 3). Beide Effekte sind allerdings in der einfachen Hückeltheorie noch stärker ausgeprägt.^{25,26} Wir werden in einer späteren Arbeit untersuchen, ob sich diese durch explizite Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung beseitigen lassen.

TABELLE 3. VERGLEICH VON GEMESSENER UND BERECHNETER ABSORPTIONSBANDE FÜR POLYENE UND DIPHENYLPOLYENE

R-(CH=CH) _n -R (all-trans)	R = H		R = C ₆ H ₅	
	gemessen eV	berechnet eV	gemessen eV	berechnet eV
n				
2	5.72	5.01	3.52	3.27
3	4.95	4.23	3.29	3.00
4	4.14	3.44	3.07	2.75

(2) Einen charakteristischen Einfluss hat die Mitnahme von Nichtnachbar- $H_{\mu\nu}$ -Elementen auf die berechneten Anregungsenergien von *cis*- und *s-cis*-Polyenen. Zunehmende Zahl von *cis*-Doppelbindungen sollte nach unseren Berechnungen zu einer kurzwelligen Verschiebung der langwelligsten Bande Anlass geben, was mit experimentellen Daten übereinstimmt (vgl. 34 bis 36, 46 bis 52). Die PPP-Theorie (keine Nichtnachbar- $H_{\mu\nu}$ -Elemente) kann häufig die kurzwellige Verschiebung in *cis*-Polyenen nur unter der Annahme von (teilweise erheblichen) Verdrillungen erklären.²⁷ Zunehmende Zahl von *s-cis*-Doppelbindungen führt nach unseren Rechnungen zu einer beträchtlichen langwelligen Verschiebung (vgl. 34 und 37, 46 und 52 und 53), während nach der PPP Theorie selbst bei Mitnahme von Konfigurationswechselwirkung nur eine geringe langwellige Verschiebung berechnet wird.²⁸ In der Reihe der Terpene und Steroide gibt es viele Beispiele *s-cis* und *s-trans* fixierter Butadiene. In allen Fällen absorbiert die *s-cis*-Gruppierung um ca. 20 m μ langwelliger.²⁹ Interessant wäre in diesem Zusammenhang die Kenntnis der Absorption des *s-cis*-Oktatetraens 37, für das wir eine erhebliche langwellige Verschiebung gegenüber dem all-*trans*-Oktatetraen 34 vorhersagen. Versuche zur Darstellung *s-cis* fixierter Oktatetraene etwa der Art 69 sind im Gange.



69

cis-trans-isomere Kumulene sollten sich nach unseren Rechnungen nicht in der Lage ihrer langwelligsten Bande unterscheiden (vgl. 28 und 29, 44 und 45).

(3) Verkürzt man in einem neutralen Polyen eine Doppelbindung (indem man sie zur Dreifachbindung macht), so resultiert eine deutliche kurzwellige Verschiebung (vgl. 13 mit 12, 27 mit 32, 32 mit 34, 26 mit 30 usw.). Verkürzt man dagegen eine Einfachbindung (durch Übergang zum Kumulen), so kommt es zu einer starken langwelligen Verschiebung (vgl. 5 mit 4, 13 mit 11, 34 mit 28, 30 mit 25, 32 mit 26 usw.). Beim Verkürzen einer Bindung in einem Polyenylium berechnen wir eine geringe langwellige Verschiebung (vgl. 8 mit 6 und 9 mit 7).

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Umsetzungen mit metallorganischen Reagentien wurden unter Stickstoff und in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln vorgenommen. Unter Benzin ist solches vom Siedepunkt 70–80° zu verstehen. Die UV-Spektren wurden mit einem Cary-Spektralgerät aufgenommen. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

1,1,6,6-Bis-(biphenylen)-hex-1-en-4-in-3,6-diol (56). Biphenylen-propinol (5.0 g) wurden in 200 ccm Äther bei –70° mit 69 ccm 0.7 n äther. Phenyllithium und anschliessend mit 4.5 g Biphenylen-acrolein in der nötigen Menge Äther versetzt. Wir liessen die Temperatur der Reaktionsmischung im Verlauf einer Stunde auf 20° kommen und gossen dann in 500 ccm 0.5 n HCl. Das gebildete Diol liess sich mit Äther oder mit Methylchlorid extrahieren. Erhalten wurden 5.1 g (57%) weisse Nadeln (aus Benzol/Alkohol/Benzin) vom Schmp. 188–189°. IR-Spektrum: 3250/cm (H—O—). (Gef: C, 87.3; H, 4.8. Ber. für C₃₀H₂₀O₂: (412.5) C, 87.4; H, 4.9%).

1,1,6,6-Bis-(biphenylen)-hexa-1,3,4,5-tetraen (11). Hexenindiol 56 (1.0 g) wurden in 50 ccm Aceton mit 1.0 g SnCl₂·2H₂O und dann langsam mit 2 ccm gesättigtem äther. HCl versetzt. Das Kumulen fiel sofort aus und durch Zusatz von Methanol wurde die Ausfällung vervollständigt. Man erhielt 0.7 g (76%) dunkelrote Nadeln (aus Benzol/Benzin) vom Schmp. 254–263°. UV-Spektrum (in CH₂Cl₂): 505 (4.99), 475 (4.82), 278 (4.54), 254 (4.74) mμ (log ε). (Gef: C, 95.2; H, 4.7. Ber. für C₃₀H₁₈ (378.4): C, 95.2; H, 4.8%).

1,1,6,6-Bis-(biphenylen)-hexa-1,5-dien-3-in (12). Tetraen 11 (0.2 g) wurden in 10 ccm DMF suspendiert und mit 2 Tropfen gesättigter methanol. KOH versetzt. Das Kumulen ging in Lösung und nach kurzer Zeit fielen gelbe Kristalle aus. Nach Zugabe von 10 ccm Methanol gewannen wir 0.15 g (75%) des Dienins vom Schmp. 235–236°, das sich mit authentischem Material⁷ als identisch erwies (Mischschmelzpunkt, UV- und IR-spektrum).

1,1,7,7-Bis-(biphenylen)-hept-1-en-4-in-3,7-diol (58). Butinol 57 (11 g) wurden mit Phenyllithium bei –70° metalliert (analog wie bei 56). Darauf gaben wir 10 g Biphenylen-acrolein in der nötigen Menge Äther zu, erwärmten auf Zimmertemperatur und kochten dann noch 10 Min. unter Rückfluss. Bei der Aufarbeitung wurden 16 g (77%) weisse Kristalle (aus Benzol/Benzin) vom Schmp. 99–101° erhalten. IR-Spektrum: 3250/cm (H—O—). (Gef: C, 87.4; H, 5.6. Ber. für C₃₁H₂₂O₂ (426.5): C, 87.3; H, 5.2%).

1,1,7,7-Bis-(biphenylen)-hepta-1,4-dien-3,7-diol (59). Diol 58 (2 g) wurden in 100 ccm THF mit 3 g Lindlar-Katalysator hydriert. Nachdem im Verlauf von ca. 1 Stunde 1.1 Moläquiv. H₂ aufgenommen waren, wurde abgebrochen und wie üblich aufgearbeitet. Erhalten wurden 1.5 g (75%) eines schwach gelben Sirups (Chromatographie an Kieselgel). IR-Spektrum: 3250/cm (H—O—). (Gef: C, 87.0; H, 5.3. Ber. für C₃₁H₂₄O₂ (428.5): C, 86.9; H, 5.6%).

1,1,7,7-Bis-(biphenylen)-heptatrienyl-perchlorat (60). Diol 59 (0.5 g) wurden in 10 ccm Essigsäureanhydrid und 20 ccm absol. Äther mit 0.5 ccm einer Mischung von 2 ccm 72-proz. HClO₄ in 10 ccm Essigsäureanhydrid versetzt, worauf sofort ein grüschwarzer Niederschlag ausfiel. Nach dem Waschen mit Essigsäureanhydrid und absol. Äther erhielten wir 0.2 g grün glänzende Kristalle. Ein Schmelzpunkt liess sich nicht bestimmen. UV-Spektrum (in CH₂Cl₂, Extinktion relativ): 770 (5.00), 700 (4.65), 460 (4.34), 360 (4.45), 260 (4.89) mμ (log ε). (Gef: C, 74.6; H, 4.7. Ber. für C₃₁H₂₁ClO₄ (493.0): C, 75.4; H, 4.3%).

1,1,8,8-Bis-(biphenylen)-deka-3,6-diin-1,8-diol (61). Butinol 57 (2.2 g) und 2 g Kupferacetat-Monohydrat wurden in 20 ccm trockenem Pyridin 3 Stunden bei 55–60° gerührt. Danach gossen wir in 200 ccm ca. 1 n H₂SO₄, extrahierten mit Äther und schüttelten die ätherische Lösung mehrmals mit 1 n H₂SO₄. Man erhielt 1.2 g (55%) farblose Kristalle (aus Benzol/Benzin) vom Schmp. 171–173°. IR-Spektrum: 3560/cm (H—O—). (Gef: C, 88.1; H, 4.9. Ber. für C₃₂H₂₂O₂ (438.5): C, 87.8; H, 5.0%).

1,1,8,8-Bis-(biphenylen)-okta-1,7-dien-3,5-diin (27). Diindiol 61 (2.08) in 30 ccm Eisessig wurden bei 80° tropfenweise mit 2 ccm conc. H₂SO₄ versetzt. Nach dem Abkühlen wurden 3 ccm Wasser zugegeben und der ausgefallene Kohlenwasserstoff abgesaugt. Erhalten wurden 0.9 g (49%) intensive gelbe Kristalle (aus Benzol) vom Schmp. 220–222°. UV-Spektrum (in CH₂Cl₂): 457 (4.66), 417 (4.65), 393 (4.50), 375 (4.48), 357 (4.32), 272 (4.82), 263 (4.76) mμ (log ε). (Gef: C, 95.7; H, 4.9. Ber. für C₃₂H₁₈ (402.5): C, 95.5; H, 4.5%).

1,1-Biphenylen-pent-1-en-4-in-3-ol (63). 200 ccm Äther wurden bei –70° mit trockenem Acetylen gesättigt und dann langsam mit 105 ccm 0.3 n äther. Phenyllithium versetzt. Darauf gaben wir 5.5 g Biphenylen-acrolein in der nötigen Menge Äther zu und liessen die Reaktionsmischung sich auf Zimmertemperatur erwärmen (ca. 1 Stde.). Zur Aufarbeitung gossen wir in 500 ccm ca. 0.2 n HCl und extrahierten mit Methylchlorid. Wir erhielten 4.0 g (65%) farblose Prismen (aus Benzol) vom Schmp. 123–124°. IR-Spektrum: 3260/cm (H—C≡), ca. 3300/cm (H—O—), 2100/cm (C≡C). (Gef: C, 87.5; H, 5.2. Ber. für C₁₇H₁₂O (232.3): C, 87.9; H, 5.2%).

1,1,8,8-Bis-(biphenylen)-okta-1,7-dien-4-in-3,6-diol (62). Penteniol 63 (3.0 g) wurden in 150 ccm Äther

bei -70° mit 37 ccm 0·7 n äther. Phenyllithium und dann mit 2·5 g Biphenylen-acrolein versetzt. Nachdem die Temperatur der Mischung auf 20° gekommen war (ca. 50 Min.) wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet. Es wurden 3·0 g (49%) farblose Nadeln (aus Benzol) vom Schmp. $199-200^\circ$ isoliert. IR-Spektrum: ca. 3300/cm (H—O—). (Gef: C, 87·1; H, 5·1. Ber. für $C_{32}H_{22}O_2$ (438·5): C, 87·7; H, 5·0%)

1,1,10,10-Bis(biphenylen)-deka-1,9-dien-4,6-diin-3,8-diol (64). Penteniol 63 (2 g) wurden in 120 ccm 80-proz. Äthanol zusammen mit 10 g NH_4Cl , 8 g $CuCl$ und 0·5 ccm conc. HCl 2 Stunden bei $40-50^\circ$ gerührt. Nach dem Erkalten saugten wir ab und kristallisierten um. 0·5 g (25%) fast farblose Kristalle (aus Aceton/Wasser), kein Schmp. sondern Zersetzung ab 180° . IR-Spektrum: ca. 3300/cm (H—O—). (Gef. C, 88·3; H, 4·6. Ber. für $C_{34}H_{22}O_2$ (462·5): C, 88·3; H, 4·8%).

trans-(cis)-1,1,8,8-Bis(biphenylen)-okta-1,3,4,5,7-pentaen (28). In eine Lösung von 0·2 g Dienindiol 62 und 0·1 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ in 10 ccm Aceton leiteten wir kurz gasförmiges HCl ein. Die Mischung färbte sich rotviolett und das Kumulen fiel alsbald aus. 0·15 g (82%) violette Nadeln (aus Benzol/Benzin). Ein scharfer Schmp. existiert nicht, sondern ab 120° tritt langsam Erweichung ein. UV-Spektrum (in CH_2Cl_2): 522 (5·13), 488 (4·95), 455 (4·61), 281 (4·58), 256 (4·78) μ (log ϵ). (Gef: C, 94·9; H, 5·1. Ber. für $C_{32}H_{20}$ (404·5): C, 95·0; H, 5·0%).

Partialhydrierung des Oktapentaens 28. Oktapentaen 28 (0·4 g) wurden in 200 ccm DMF mit 0·1 g Pd/Kieselgel hydriert. In 15 Min. waren 1·1 Moläquivv. H_2 aufgenommen und die Hydrierung wurde abgebrochen. Die Aufarbeitung ergab 0·25 g (62%) rote Nadeln (aus Benzol/Benzin) vom Schmp. 296° . Alle Operationen wurden unter möglichstem Ausschluss von Licht vorgenommen. Nach dem IR-Spektrum (930/cm, 970/cm, 990/cm, keine Bande bei 1120/cm) handelt es sich um ein Gemisch aus etwa 55% cis-cis-Oktatetraen 36 und 45% cis-trans-Oktatetraen 35. Führt man die Hydrierung mit dem Lindlar-Katalysator durch, so trat praktisch nur das cis-trans-Oktatetraen auf.

1,1,10,10-Bis(biphenylen)-deka-1,3,4,5,6,7,9-heptaen (44). Diendiindiol 64 (0·2 g) wurden in 20 ccm CH_2Cl_2 mit 1 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ in 20 ccm conc. HCl kurz geschüttelt. Die organische Phase färbte sich sofort tiefviolett. UV-Spektrum (in CH_2Cl_2 , Extinktion geschätzt): 574 (5·10), 530 (4·72) μ (log ϵ).

trans-1,1,8,8-Bis(biphenylen)-okta-1,3,7-trien-5-in (32). Zu 0·1 g Pentaen 28 in 10 ccm THF gaben wir 2 Tropfen 2 n methanol. KOH und kochten kurz auf. Darauf dampften wir das Lösungsmittel ab und extrahierten den Rückstand mit Benzol. Beim Einengen der Benzollösung und Zugabe von Benzin (Sdp. $30-40^\circ$) erhielten wir 0·6 g (60%) ziegelrote Nadeln (aus Benzol/Benzin) vom Schmp. $190-192^\circ$. IR-Spektrum: 2140/cm ($C\equiv C$), 935/cm (trans- $CH=CH$). UV-Spektrum (in CH_2Cl_2): 465 (4·68), 435 (4·71), 332 (4·09), 268 (4·67), 240 (4·73) μ (log ϵ). (Gef: C, 94·8; H, 4·9. Ber. für $C_{32}H_{20}$ (404·5): C, 95·0; H, 5·0%)

Bei 30-min. Belichten in Benzol veränderte sich das UV-Spektrum nicht.

cis-cis-1,1,8,8-Bis(biphenylen)-okta-1,3,5,7-tetraen (36). Diendiin 27 (0·3 g) in 100 ccm THF nahmen bei Gegenwart von 0·6 g Lindlar-Katalysator in 10 Min. 2·2 Moläquivv. H_2 auf. Danach erfolgte weitere H_2 -Aufnahme nur noch langsam, und wir unterbrachen die Hydrierung. Bei der Aufarbeitung—weitgehend im Dunkeln—wurden 0·2 g (66%) hellrote Nadeln (aus Benzol) vom Schmp. $290-293^\circ$ erhalten. IR-Spektrum: 930/cm, 990/cm. UV-Spektrum (in CH_2Cl_2): 477 (4·84), 448 (4·95), 424 (4·75), 400 (4·52), 269 (4·71), 247 (4·88) μ (log ϵ). (Gef: C, 94·9; H, 4·9. Ber. für $C_{32}H_{22}$ (406·5): C, 94·6; H, 5·2%).

cis-trans-1,1,8,8-Bis(biphenylen)-okta-1,3,5,7-tetraen (35). Trienin 32 (0·3 g) in 100 ccm THF nahmen bei Gegenwart von 0·6 g Lindlar-Katalysator in 15 Min. 1·2 Moläquivv. H_2 auf. Die Hydrierung ging danach nur noch langsam weiter und konnte abgebrochen werden. Die Aufarbeitung im Dunkeln lieferte 0·25 g (71%) orangefarbene Nadeln (aus Benzol/Benzin) vom Schmp. $291-293^\circ$. IR-Spektrum: 930/cm, 970/cm, (trans- $HC=CH$). UV-Spektrum (in CH_2Cl_2): 482 (4·91), 451 (4·97), 425 (4·79), 270 (4·71), 247 (4·92) μ (log ϵ). (Gef: C, 94·8; H, 5·1. Ber. für $C_{32}H_{22}$ (406·5): C, 94·6; H, 5·4%).

trans-trans-1,1,8,8-Bis(biphenylen)-okta-1,3,5,7-tetraen (34). cis-cis-Verbindung 36 0·2 g der oder der cis-trans-Verbindung 35 wurden in der nötigen Menge Benzol in der Siedehitze gelöst, mit einer Spur Jod versetzt und 10 Min. bei 70° (um Auskristallisieren zu verhindern) belichtet (normale 60-Watt-Glühbirne). Beim Abkühlen fielen 0·15 g (75%) der trans-trans-Verbindung in roten Nadeln vom Schmp. $294-296$ aus. IR-Spektrum: 930/cm, 970/cm (trans- $HC=CH$), 1120/cm. UV-Spektrum (in CH_2Cl_2): 488 (5·02), 456 (5·03), 427 (4·80), 405 (4·49), 282 (4·49), 273 (4·66), 248 (4·85) μ (log ϵ).

1,1,9,9-Bis(biphenylen)-nona-3,6-diin-1,5,9-triol (65). Butinol 57 (10 g) wurden in Äther bei -70° mit Phenyllithium wie oben beschrieben metalliert und dann mit 2·1 ccm Ameisensäureäthylester tropfenweise versetzt. Man liess die Mischung sich auf Zimmertemperatur erwärmen und kochte noch 1 Stunde unter Rückfluss. Die übliche Aufarbeitung erbrachte 6·5 g (62%) fast weisse Kristalle (aus Benzol/Alkohol) vom Schmp. $176-177^\circ$. IR-Spektrum: 3360/cm (H—O—), 2220/cm ($C\equiv C$). (Gef: C, 85·0; H, 5·3. Ber. für $C_{33}H_{24}O_3$ (468·5): C, 84·7; H, 5·1%).

1,1,9,9-Bis(biphenylen)-nona-3,6-dien-1,5,9-triol (66). Diintriol 65 (0·5 g) wurden in 100 ccm THF mit

2.5 g Lindlar-Katalysator hydriert. Nach 25 Min. waren 1.9 Moläquivv. H_2 aufgenommen worden und die Hydrierung kam praktisch zum Stillstand. Die Aufarbeitung lieferte 0.35 g (70%) farblose Kristalle (aus Benzol/Cyclohexan) vom Schmp. 109–110°. IR-Spektrum: 3300/cm. (Gef: C, 83.4; H, 6.5. Ber. für $C_{11}H_{28}O_3$ (472.5): C, 83.8; H, 6.0%).

1,1,9,9-Bis-(biphenyl)-nonatetraenyl-perchlorat (67). Dientriol 66 (0.5 g) wurden in 10 ccm Essigsäureanhydrid und 20 ccm absol. Äther mit 0.5 ccm einer Mischung von 1 ccm 72-proz. $HClO_4$ in 10 ccm Essigsäureanhydrid versetzt. Der ausgefallene schwarze Niederschlag wurde abzentrifugiert und mehrmals mit absol. Äther gewaschen. Man erhielt 0.2 g eines grünschwarzen Kristallpulvers, dessen Schmelzpunkt sich nicht eindeutig bestimmen liess. UV-Spektrum (in CH_2Cl_2 , Extinktion relativ): 838 (5.00), 755 (4.57), 500 (4.30), 360 (4.50), 260 (4.99) μm (log ϵ). (Gef: C, 76.1; H, 5.2. Ber. für $C_{33}H_{23}ClO_4$ (519.0): C, 76.3; H, 4.4%).

1,1,10,10-Bis-(biphenyl)-deka-1,3,5,7,9-pentaen (46). Diendiindiol 64 (0.7 g) wurden in 100 ccm THF mit mit 1.5 g Lindlar-Katalysator hydriert. In 6 Stunden waren 2.2 Moläquivv. H_2 aufgenommen, worauf die Hydrierung praktisch zum Stillstand kam. Das Hydrierungsprodukt (68) konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden. Für die Umsetzung zum Polyen konnte es in ungereinigtem Zustand verwendet werden. Zur Lösung von 0.2 g Hydrierungsprodukt in 10 ccm Aceton gaben wir 0.2 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ und darauf 2 Tropfen äther. HCl und saugten den ausgefallenen Niederschlag nach kurzer Zeit ab. Wir erhielten 0.1 g violettrote Nadeln (aus Benzol/Benzin), die sich oberhalb 150° langsam zersetzten. UV-Spektrum (in CH_2Cl_2): 507 (5.14), 473 (5.12), 445 (4.88), 421 (4.53), 278 (4.53), 256 (4.75) μm (log ϵ). (Gef: C, 94.5; H, 5.7. Ber. für $C_{34}H_{24}$ (432.5): C, 94.4; H, 5.6%). Keine Veränderung des UV-Spektrums beim Belichten in Gegenwart von Jod.

LITERATUR

- ¹ H. Fischer und D. Rewicki, *Prog. Org. Chem.* **7**, 116 (1967).
- ² E. D. Bergmann und Y. Hirshberg, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1091 (1950).
- ³ R. Kuhn und D. Rewicki, *Liebigs Ann.* **690**, 50 (1965).
- ⁴ R. Kuhn, H. Fischer, F. A. Neugebauer und H. Fischer, *Ibid.* **654**, 64 (1962).
- ⁵ R. Kuhn und G. Platzler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **73**, 1410 (1940).
- ⁶ R. Kuhn und K. Wallenfels, *Ibid.* **71**, 783 (1938).
- ⁷ R. Kuhn, H. Fischer, D. Rewicki und H. Fischer, *Liebigs Ann.* **689**, 1 (1965).
- ⁸ R. Kuhn und H. Fischer, *Chem. Ber.* **93**, 2285 (1960).
- ⁹ R. Kuhn und H. Krauch, *Ibid.* **88**, 309 (1955).
- ¹⁰ G. Marin, W. Chodkiewicz, P. Cadiot und A. Willemart, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1594 (1958).
- ¹¹ G. F. Hennion und B. R. Fleck, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 3253 (1955).
- ¹² R. Kuhn und H. Fischer, *Chem. Ber.* **94**, 3060 (1961).
- ¹³ H. Fischer, *The Chemistry of the Alkenes* (Edited by S. Patai) S. 1025 (1964).
- ¹⁴ W. Chodkiewicz und P. Cadiot, *C.R. Acad. Sci., Paris* **243**, 2092 (1956).
- ¹⁵ R. Kuhn, B. Schulz und J. C. Jochims, *Angew. Chem.* **78**, 449 (1966).
- ¹⁶ A. Streitwieser Jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists* S.115. Wiley, New York (1961).
- ¹⁷ D. Leupold und S. Dähne, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **3**, 1 (1965).
- ¹⁸ R. L. Flurry, Jr., und J. J. Bell, *Ibid.* **10**, 1 (1968).
- ¹⁹ H. Fischer und W. D. Hell, *Angew. Chem.* **79**, 931 (1967).
- ²⁰ H. Fischer und H. Fischer, *Chem. Ber.* **97**, 2959 (1964); *Ibid.* **97**, 2975 (1964).
- ²¹ H. Fischer und H. Kollmar, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, im Druck.
- ²² R. S. Mulliken, C. A. Rieke, D. Orloff und H. Orloff, *J. Chem. Phys.* **17**, 1248 (1949).
- ²³ C. A. Coulson und F. Wille, *Tetrahedron* **22**, 3549 (1966).
- ²⁴ J. A. Pople, D. P. Santry und G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* **43**, S129 (1965); J. A. Pople und G. A. Segal, *Ibid.* **43**, S136 (1965); *Ibid.* **44**, 3289 (1966).
- ²⁵ R. Zahradnik, *Fortschritte der Chem. Forschung* (Springer-Verlag) **10**, 1 (1968).
- ²⁶ Lit. 16, S. 207.
- ²⁷ G. Favini und M. Simonetta, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **1**, 294 (1963); R. Basu, *Ibid.* **2**, 215 (1964); G. Favini, S. Trovato und A. Gamba, *Ibid.* **7**, 305 (1967); G. Wettermark und R. Schor, *Ibid.* **9**, 57 (1967); D. I. Beveridge und H. H. Jaffé, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 5340 (1965).
- ²⁸ H. Fischer und W. D. Hell, unveröffentlicht.
- ²⁹ J. N. Murrell, *The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules* S. 152. Methuen, London (1963).
- ³⁰ M. Klessinger, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **5**, 251 (1966); *Ibid.* **9**, 339 (1968).