

PHOTOELEKTRONENSPEKTREN ORGANISCHER VERBINDUNGEN—VII¹

HYDROCHINONMETHYL-ALKYLÄTHER

M. KLESSINGER,*^a P. ASMUS^a und U. KRAATZ^b

^aOrganisch-Chimisches Institut der Universität, 44 Münster, Germany

^bInstitut für Ökologische Chemie der Technischen Universität München, 805 Freising-Weihenstephan, Germany

(Received in Germany 12 June 1974; Received in the UK for publication 21 August 1974)

Zusammenfassung—Die Energien der ersten beiden PE-Banden einer Reihe von Hydrochinonmethyl-alkyläthern korrelieren gut mit den Anregungsenergien der entsprechenden CT-Komplexe mit TCNE, wodurch die Zuordnung zu einer Ionisation aus den Benzol- π -MO's bestätigt wird. Aus der genauen Lage der dritten PE-Bande kann man die Destabilisierung des einsamen Elektronenpaars des Äthersauerstoffs durch die Alkylgruppen abschätzen; auf diese Weise lässt sich der induktive Effekt der Alkylreste quantitativ erfassen.

Abstract—The energies of the first and second PE bands of a number of hydroquinonemethyl-alkylethers correlate well with the excitation energies of the corresponding CT complexes with TCNE, thus confirming the assignment to an ionization from the benzene π -MO's. The destabilisation of the oxygen lone pairs by the alkyl groups can be estimated from the exact position of the third PE band, giving quantitative data for the inductive effect of different alkyl groups.

Nach einem auf der Grundlage früherer Arbeiten von Sir Robert Robinson² basierenden Modell von Korte *et al.*³ sollte die Ladungspolarisierung einer Paraffinkette in der Weise erfolgen, dass sich negative Partialladungen an den Kettenenden anhäufen. Die Konsequenz dieses Modells ist ein von der Kettenlänge und der Verzweigung abhängiger Alkylgruppeneffekt, wie er sich z.B. bei der Nitrierung und Bromierung unsymmetrischer Hydrochinonmethylalkyläther,⁴ bei dem Keto-Enol-Gleichgewicht α -alkylierter Acetessigeste⁵ sowie in den UV-Spektren der Eisen-III-Chelate alkyloxy-substituierter β -Dicarbonylverbindungen⁶ dokumentiert.

Eine Übersicht über die verschiedenen theoretischen Deutungsmöglichkeiten sowie Berechnungen des Alkyl-Gruppeneffektes bei der Nitrierung von Hydrochinonmethyl-Alkyläthern mit Hilfe eines modifizierten EHT-Modells finden sich bei Scharf *et al.*⁷ Diese Ergebnisse können so interpretiert werden, dass der Alkylgruppeneffekt im wesentlichen auf der Abhängigkeit des induktiven Effektes der Alkylgruppen von Kettenlänge und Verzweigung beruht. Dieser induktive Effekt der Alkylgruppen sollte sich auch in den Photoelektronen(PE)-Spektren der Hydrochinonmethylalkyläther zu erkennen geben, über die in dieser Arbeit berichtet wird.

Zuordnung der PE-Spektren

Im PE-Spektrum einfacher Äther findet man zwei Banden, die der Ionisation der beiden einsamen Elektronenpaare des Sauerstoffs entsprechen.

Unter der Annahme der Gültigkeit von Koopmans' Theorem⁸ kann man nach $I_i(i) = -\epsilon_i$ aus den gemessenen vertikalen Ionisationspotentialen $I_i(i)$ auf die Orbitalenergien ϵ_i schliessen. So folgt aus dem PE-Spektrum des

Dimethyläthers,⁹ dass die obersten besetzten MO's mit $\epsilon(b_1) = -10.04$ eV und $\epsilon(a_1) = -11.93$ eV den einsamen Elektronenpaaren des Sauerstoffs entsprechen. Die gleiche Zuordnung gilt auch für andere aliphatische Äther¹⁰ und Thioäther.¹¹

Die PE-Spektren von Anisol und Hydrochinon-dimethyläther wurden von Bock und Wagner¹² untersucht und gedeutet. Nach diesen Autoren tritt im Anisol das einsame Elektronenpaar in dem bezüglich der Molekülebene antisymmetrischen p_x^0 -Orbital mit einem der entarteten e_{1g} - π -Orbitale (b_1 in C_{2v}) des Benzols in Wechselwirkung, während das andere e_{1g} - π -Orbital (a_2 in C_{2v}) lagekonstant bleibt. Auf diese Weise ergibt sich die in Tabelle 1 angegebene Zuordnung der ersten drei Banden im PE-Spektrum des Anisols; das dem zweiten einsamen Elektronenpaar des Sauerstoffs entsprechende Ionisationspotential ist bei höheren Energien zu erwarten und lässt sich im PE-Spektrum nicht ohne weiteres lokalisieren.

Ganz entsprechend lässt sich das PE-Spektrum des Hydrochinondimethyläthers zuordnen. Die eine der beiden nahezu entarteten Kombinationen $n_0^+ = (p_{x1}^0 + p_{x2}^0)/\sqrt{2}$ und $n_0^- = (p_{x1}^0 - p_{x2}^0)/\sqrt{2}$ der Orbitale der einsamen Elektronenpaare der Sauerstoffatome 1 und 2 tritt mit einem der entarteten e_{1g} -Orbitale des Benzols (b_{2g} in D_{2h}) in Wechselwirkung, während sowohl das andere e_{1g} -Orbital (b_{1g}) als auch die Kombination $n_0^+(b_{3u})$ lagekonstant bleiben (vgl. Tabelle 1).

In Abb. 1 sind die PE-Spektren des Hydrochinon-dimethyläthers (1) sowie als Beispiel für die unsymmetrischen Hydrochinonmethyl-alkyläther die Spektren des Äthyl-(2) und des n-Heptylderivats (9) dargestellt. Die grosse Ähnlichkeit legt für alle drei Spektren die gleiche Zuordnung der jeweils ersten drei Ionisationspotentiale

Tabelle 1. Vertikale Ionisationspotentiale* (in eV) von Hydrochinonmethyl-alkyläthern und Vergleichsubstanzen

Verbindung	$I_v(\pi_1)$	$I_v(\pi_2)$	$I_v(n_0)$	
CH₃O-C₆H₄-OR				
R = CH ₃	1	7.83	9.22	10.24
C ₂ H ₅	2	7.72	9.17	10.15
n-C ₄ H ₉	3	7.80	9.17	10.13
CH(CH ₃) ₂	4	7.83	9.19	10.04
n-C ₆ H ₁₃	5	7.74	9.16	10.09
CH ₂ CH(CH ₃) ₂	6	7.79	9.18	10.08
CH(CH ₃)C ₂ H ₅	7	7.83	9.13	10.01
C(CH ₃) ₃	8	8.00	9.18	9.64/10.55 ^b
n-C ₇ H ₁₅	9	7.78	9.17	10.06
n-C ₁₀ H ₂₁	10	7.72	9.07	10.04
CH ₂ (c-C ₃ H ₇)	11	7.78	9.17/9.37 ^b	10.13/10.29 ^b
CH(c-C ₃ H ₇) ₂	12	7.80	9.20/9.61 ^b	10.04
Adamantyl-(1)	13	7.82	9.05/9.19 ^b	9.88/10.27 ^b
<hr/>				
C ₆ H ₆ ^c	14	9.25	9.25	—
C ₆ H ₅ -OCH ₃ ^d	15	8.42	9.23	11.02
C ₆ H ₅ -OC(CH ₃) ₃	16	8.71	9.22	9.74/11.22 ^b
<hr/>				
CH ₃ -O-CH ₃ ^e	17	—	—	10.04, 11.9
C ₂ H ₅ -O-C ₂ H ₅ ^f	18	—	—	9.61, 11.08
n-C ₄ H ₉ -O-n-C ₄ H ₉	19	—	—	9.51, 10.96
C ₂ H ₅ -O-C(CH ₃) ₃	20	—	—	9.39, 10.70

* π_1 , π_2 und π_3 bezeichnen die MO's, die aus den entarteten e_{1g} -MO's durch die Wechselwirkung mit n_0^- hervorgehen; π_3 , für das $I > 11.5$ eV zu erwarten ist, kann im Spektrum nicht lokalisiert werden und ist daher nicht aufgeführt. n_0 bezeichnet das Orbital des einsamen Elektronenpaares am Sauerstoff, bei Diäthern die symmetrische Kombination n_0^+ (vgl. Text).

^bZusätzliche Banden vom Alkylrest R.

^cD. W. Turner *et al.*, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Physics* 1, 327 (1968).

^dH. Bock und G. Wagner, *Tetrahedron Letters* 3713 (1971).

^eS. Cradock und R. A. Whiteford, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 6, 68, 281 (1972).

^fM. I. Al-Joboury und D. W. Turner, *J. Chem. Soc.* 4434 (1964).

nahe. Das bedeutet, dass die lokale Symmetrie des π -Systems (D_{2h}) durch die Alkylreste nur unerheblich gestört wird. Demnach sind auch bei den unsymmetrischen Hydrochinonmethylalkyl-äthern die ersten beiden Ionisationspotentiale I_1 und I_2 den MO's π_1 und π_2 zuzuordnen, die aus den entarteten e_{1g} -MO's des Benzols hervorgehen, während die dritte Bande im wesentlichen der Ionisation aus der symmetrischen Kombination n_0^+ der Orbitale der einsamen Elektronenpaare des Sauerstoffs entsprechen sollte. Die der bindenden Kombination π_3 aus e_{1g} -Benzol-Orbital und n_0^- -Kombination der einsamen Elektronenpaare entsprechende Ionisation ist bei etwa 11.5 eV zu erwarten und somit von den Ionisationen aus dem σ -Gerüst verdeckt. In Tabelle 1 sind die Daten aller in dieser Arbeit untersuchten Hydrochinonmethylalkyläther CH₃O-C₆H₄-OR entsprechend dieser Zuordnung zusammengefasst. Für R = tert-Butyl (8) treten in dem interessierenden Bereich vier Banden auf, für R = 1,1-Dicyclopropylmethyl (12) und R = Adamantyl (13) wird ein Teil dieses Bereiches bereits durch Ionisationen aus dem σ -Gerüst überdeckt.

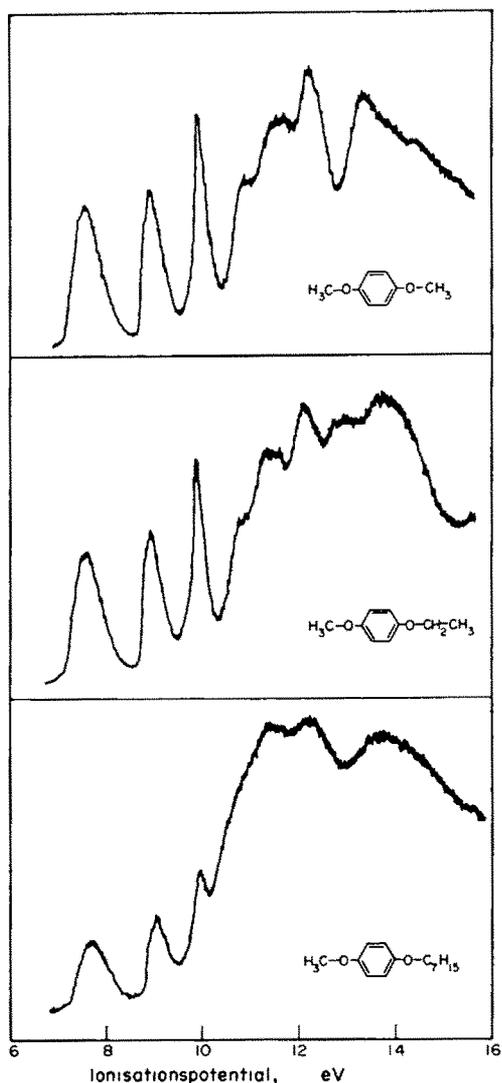


Abb. 1. PE-Spektren von Hydrochinondimethyläther (1), Hydrochinonmethyläthyläther (2) und Hydrochinonmethylheptyläther (9).

UV-Spektren der TCNE-Komplexe

Als Stütze für die Zuordnung der PE-Spektren können die Charge-Transfer(CT)-Anregungsenergien der Tetracyanäthylen (TCNE)-Komplexe der substituierten Aromaten dienen; denn entsprechend dem Überlappungskriterium von Mulliken¹³ sind CT-Übergänge von den beiden obersten besetzten π -MO's π_1 und π_2 (b_{2g} und b_{1g} in D_{2h}) in das unterste unbesetzte MO des TCNE (b_{3g} in D_{2h}) erlaubt, nicht aber von der n_0^+ -Kombination (b_{3u}) der einsamen Elektronenpaare aus. Es sollte daher eine lineare Beziehung zwischen den ersten beiden vertikalen Ionisierungsenergien $I_v(\pi_1)$ und $I_v(\pi_2)$ und den Wellenzahlen ν_{CT}^I und ν_{CT}^{II} der ersten beiden CT-Übergänge bestehen.^{14,12}

In Tabelle 2 sind die nach Voigt¹⁴ in CH₂Cl₂ gemessenen

Tabelle 2. CT-Spektren von Hydrochinonmethyl-alkyläthern mit TCNE in CH_2Cl_2

R	Bande 1*	Bande 2	A_2/A_1 ^b
CH_3	1 635/15750	380/26320	0.576
C_2H_5	2 642/15580	381/26250	0.573
$n\text{-C}_3\text{H}_7$	3 646/15480	383/26110	0.575
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	4 636/15720	383/26110	0.531
$n\text{-C}_4\text{H}_9$	5 647/15460	383/26110	0.580
$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	6 644/15530	382/26180	0.518
$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$	7 642/15580	383/26110	0.483
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	8 552/18120	375/26610	0.440
$n\text{-C}_7\text{H}_{15}$	9 651/15360	384/26050	0.540
$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}$	10 651/15390	384/26050	0.590
$\text{CH}_2(\text{c-C}_3\text{H}_5)$	11 650/15390	349(Schulter)	
$\text{CH}(\text{c-C}_3\text{H}_5)_2$	12 605/16530	415(Schulter)	
Adamantyl-(1)	13 555/18020	370/27030	0.420

*Angabe der Werte: $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})/\nu_{\text{max}}(\text{cm}^{-1})$.^bVerhältnis der Intensitäten von Bande 2 zu Bande 1.

CT-Anregungsenergien zusammen mit dem Intensitätsverhältnis A_2/A_1 der Bandenmaxima zusammengestellt. Lediglich bei den Cyclopropylmethyläthern 11 und 12 liess sich die Lage der 2. Bande bei ca. 400 nm wegen der extrem hohen Intensität nicht bestimmen. Vermutlich kommt diese Bande durch Komplexbildung des TCNE mit den Cyclopropyrlingen zustande.

In Abb. 2 sind die CT-Anregungsenergien gegen die vertikalen Ionisierungsenergien aufgetragen. In Übereinstimmung mit der angegebenen Zuordnung liegen sie recht gut auf der ebenfalls eingezeichneten Korrelationsgeraden, die von Bock et al.¹² aus den Daten für mono- und *p*-disubstituierte Benzole hergeleitet wurde; allerdings legen die Messpunkte für die zweite CT- bzw. PE-Bande eine etwas steilere Korrelationsgerade nahe. Die grössten Abweichungen treten auf bei 12, wo evtl. Komplexbildung mit den Cyclopropyrlingen stattfindet, beim *n*-Hexadecyl-derivat (10), für das das 2. Ionisationspotential durch die sehr intensiven Ionisationen aus dem σ -Gerüst überlagert ist und daher nur ungenau bestimmt werden kann, sowie beim *tert*-Butyl-(8) und beim Adamantyl-Derivat (13). Bei diesen Verbindungen mit sehr voluminösen Alkylresten könnte die Abweichung auch sterisch bedingt sein.

Der induktive Effekt der Alkylreste R

Nach der Störungstheorie 1. Ordnung ist bei π -Systemen die Änderung der Orbitalenergie bei Substitution durch induktive Gruppen dem Quadrat der MO-Koeffizienten an den substituierten Atomen proportional;¹⁵ bei der Substitution durch mesomere Gruppen ist die Änderung der Orbitalenergie ebenfalls proportional dem Quadrat der MO-Koeffizienten, und umgekehrt proportional der Energiedifferenz der miteinander in Wechselwirkung tretenden Orbitale.¹⁶ In jedem Falle sollte die Aufspaltung der e_{1g} -Orbitale des Benzols bei gleichen Substituenten in *p*-Stellung doppelt so gross sein wie bei den mono-substituierten Verbindungen. In guter Übereinstimmung mit dieser Erwartung findet man für die Aufspaltung $\Delta I_{12} = I_2 - I_1$ im Hydrochinondimethyläther (1) mit $\Delta I_{12} = 1.41$ eV einen Wert, der nahezu doppelt so

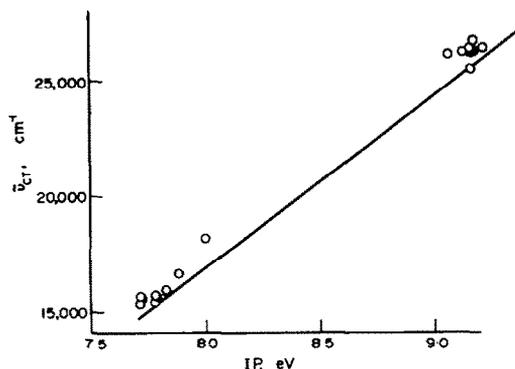


Abb. 2. Korrelation zwischen den ersten beiden Ionisationspotentialen und den entsprechenden CT-Übergängen von Hydrochinonmethylalkyläthern. Die Korrelationsgerade $\nu_m^{\text{CT}} = 7331 \times I_m - 41830$ wurde von Bock et al.¹² für die ersten Ionisationspotentiale substituierter Benzole abgeleitet.

gross ist wie der Wert $\Delta I_{12} = 0.81$ eV für das Anisol. Dies kann als weitere Stütze für die im letzten Abschnitt diskutierte Zuordnung gewertet werden. Die Tatsache, dass ΔI_{12} für die untersuchten Verbindungen nur geringfügig variiert, lässt darauf schliessen, dass der induktive Effekt der Alkylgruppen das Ausmass der Wechselwirkung zwischen den einsamen Elektronen des Äthersauerstoffs und dem π -Orbital des Benzols nicht wesentlich beeinflusst.

Eine deutlicher ausgeprägte Abhängigkeit von den Alkylgruppen weist die 3. Bande im PE-Spektrum auf, die der n_0^+ -Kombination der Orbitale der einsamen Elektronenpaare zugeordnet wurde. Das zugehörige Ionisationspotential variiert von $I(n_0^+) = 10.24$ eV für $\text{R} = \text{CH}_3$ über $I(n_0^+) = 10.15$ eV für $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ bis $I(n_0^+) = 10.04$ eV für $\text{R} = \text{C}_{16}\text{H}_{33}$, und nimmt für verzweigte Alkylreste noch kleinere Werte an.

Sind $\epsilon_{\text{OCH}_3}^0$ und ϵ_{OR}^0 die Energien der Orbitale p_{x1}^0 und p_{x2}^0 der einsamen Elektronenpaare an den beiden Sauerstoffatomen, und kann man die Wechselwirkung zwischen diesen Orbitalen vernachlässigen, so ist unter den angegebenen Voraussetzungen im Rahmen der Gültigkeit von Koopmans Theorem $-I(n_0^+) = \frac{1}{2}(\epsilon_{\text{OCH}_3}^0 + \epsilon_{\text{OR}}^0)$ oder

$$\Delta \epsilon_{\text{OR}}^0 = \epsilon_{\text{OR}}^0 - \epsilon_{\text{OCH}_3}^0 = 2[I(n_0^+)_{\text{OCH}_3} - I(n_0^+)_{\text{OR}}],$$

wobei $I(n_0^+)_{\text{OCH}_3}$ bzw. $I(n_0^+)_{\text{OR}}$ die der n_0^+ -Kombination der einsamen Elektronenpaare entsprechenden Ionisations-

Tabelle 3. Destabilisierung $\Delta \epsilon_{\text{OR}}^0$ (eV) der einsamen Elektronenpaare des Äthersauerstoffs durch Alkylgruppen R, relativ zu $\text{R} = \text{CH}_3$

R	$\Delta \epsilon_{\text{OR}}^0$	R	$\Delta \epsilon_{\text{OR}}^0$
C_2H_5	0.18	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	0.40
$n\text{-C}_3\text{H}_7$	0.22	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	0.32
$n\text{-C}_4\text{H}_9$	0.30	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$	0.46
$n\text{-C}_7\text{H}_{15}$	0.36	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	1.20
$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}$	0.40	$\text{CH}_2(\text{c-C}_3\text{H}_5)$	0.22
		$\text{CH}(\text{c-C}_3\text{H}_5)_2$	0.40
		Adamantyl-(1)	0.72

potentiale des Hydrochinondimethyläthers bzw. des Hydrochinonmethyl-alkyläthers sind. In Tabelle 3 sind die aus den PE-Spektren entnommenen Werte für $\Delta\epsilon_{OR}^n$ für die hier untersuchten Verbindungen zusammengestellt. Es wird deutlich, dass $\Delta\epsilon_{OR}^n$ einerseits mit der Länge der Alkylkette steigt und andererseits für verzweigte Alkylreste grösser ist als für lineare. Auf Grund der Herleitung liegt es nahe, $\Delta\epsilon_{OR}^n$ als quantitatives Mass für die Destabilisierung des einsamen Elektronenpaares des Sauerstoffs infolge des induktiven Effekts der Alkylgruppe anzusehen. Eine Bestätigung dieser Deutung kann darin gesehen werden, dass beispielsweise für die *n*-Butylgruppe der so bestimmte Wert $\Delta\epsilon_{OR}^n(n-C_4H_9) = 0.30$ eV recht gut mit der Destabilisierung des einsamen Elektronenpaares des Sauerstoffs durch die beiden *n*-Butylgruppen im Di-*n*-butyläther ($I_V(n_0) = 9.51$ eV) im Vergleich zum Dimethyläther ($I_V(n_0) = 10.04$ eV) übereinstimmt. Man kann somit aus den PE-Spektren der Hydrochinonmethyl-alkyläther entnehmen, dass der induktive Effekt der Alkylgruppen mit wachsender Kettenlänge bzw. zunehmender Verzweigung der Alkylgruppen entsprechend den Daten der Tabelle 3 steigt.

Im PE-Spektrum des Hydrochinonmethyl-tert-butyläthers (8) liegt das erste Ionisationspotential mit $I_1 = 8.08$ eV höher als bei allen anderen Alkylresten, und in dem Bereich, wo das der Kombination der einsamen Elektronenpaare entsprechende Ionisationspotential $I(n_0^+)$ zu erwarten ist, treten zwei Banden mit $I_3 = 9.66$ eV und $I_4 = 10.56$ eV auf. Ähnliche Unterschiede beobachtet man auch beim Übergang vom Anisol (15) zum Phenyl-tert-butyläther (16) (vgl. Tabelle 1). Baker *et al.*¹⁷ führen hier die geringe Aufspaltung ΔI_{12} auf eine Abweichung von der koplanaren Anordnung von Phenylring und Äthergruppierung infolge sterischer Hinderung durch die tert-Butylgruppe zurück. Andererseits könnte man auch eine ausgeprägte Wechselwirkung zwischen dem einsamen Elektronenpaar des Sauerstoffs und der tert-Butylgruppe annehmen, die ähnlich wie das Neopentan¹⁸ CC- σ -Orbitale geeigneter Symmetrie besitzt.

Die ersten beiden Banden im PE-Spektrum des Hydrochinonmethyl-tert-butyläthers korrelieren hinreichend gut mit den CT-Übergängen, so dass sie den e_{1g} -Orbitalen des Benzolringes zugeordnet werden können; ihre geringe Aufspaltung, die zwischen den für das Anisol (15) und den Hydrochinondimethyläther (1) gefundenen Werten liegt, wäre dann entweder durch sterische Effekte oder durch die Delokalisierung des einsamen Elektronenpaares über die tert-Butylgruppe zu deuten. Entsprechend lassen sich die beiden Banden mit $I_3 = 9.66$ eV und $I_4 = 10.56$ eV den Orbitalen der O-C(CH₃)₃-Gruppe zuordnen, wobei sich aus I_3 ein besonders hoher Wert für den induktiven Effekt der tert-Butylgruppe ergibt (vgl. Tabelle 3).

Weitere PE-spektroskopische und theoretische Untersuchungen zur Deutung der PE-Spektren von tert-Butyläthern sind im Gange.

Das PE-Spektrum des Adamantylderivates (13) lässt sich nicht ohne weiteres in die Reihe der Spektren der Hydrochinonmethylalkyläther einordnen. Hier treten ebenfalls infolge hochliegender σ -Orbitale im interessierenden Bereich¹⁹ mehr Banden als erwartet auf, und die

Korrelation mit den CT-Übergängen ist so wenig zufriedenstellend, dass eine Zuordnung des PE-Spektrums an Hand des vorliegenden Materials fragwürdig erscheint.

DISKUSSION

Während die Aufspaltung der e_{1g} - π -Orbitale des Benzolringes in den Hydrochinon-methyl-alkyläthern nur geringfügig von der Art des Alkylrestes abhängt, lassen die in Tabelle 3 zusammengefassten Verschiebungen $\Delta\epsilon_{OR}^n$ des Orbitals des einsamen Elektronenpaares der OR-Gruppe eine recht deutliche Abhängigkeit von der Länge und der Verzweigung der Alkylgruppen erkennen. Vergleicht man diese Werte mit den bei der Nitrierung beobachteten *ortho/meta*-Verhältnissen⁴ (vgl. Abb. 3), so findet man eine zufriedenstellende Parallelität, so dass es zulässig erscheint, in beiden Fällen den induktiven Effekt der Alkylgruppen als Ursache für das beobachtete Verhalten anzusehen.

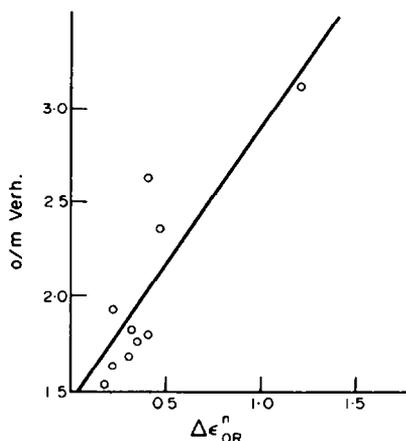


Abb. 3. Zusammenhang zwischen der Destabilisierung $\Delta\epsilon_{OR}^n$ der einsamen Elektronenpaare des Äthersauerstoffs und dem *ortho/meta*-Verhältnis⁴ der Nitrierung von Hydrochinonmethyl-alkyläthern.

EXPERIMENTELLES

Die PE-Spektren wurden mit einem PS-16-Spektrometer der Firma Perkin-Elmer Ltd. (Beaconsfield, England) mit heated probe durchgeführt. Die Bandenlagen wurden an den gespreizten Spektren mit Hilfe der Linien des Ar und des Xe mit einer Reproduzierbarkeit von ± 0.015 eV bestimmt.

Die CT-übergänge wurden nach Voigt *et al.*¹⁴ in CH₂Cl₂ mit einem Cary 15-Spektrometer bei Donatorkonzentrationen von 10^{-1} Mol/l und einer TCNE-Konzentration von etwa 10^{-4} Mol/l durchgeführt.

LITERATUR

- ¹VI. Mitteil., P. Asmus und M. Klessinger, *Tetrahedron* **30**, 2477 (1974)
- ²R. Robinson und J. C. Smith, *J. Chem. Soc.* 392 (1926)
- ³F. Korte und H. Höver, *Tetrahedron* **21**, 1287 (1965)
- ⁴F. Korte, W. Klein und E. D. Schmid, *Ibid.* **8**, I, 93 (1966); F. Korte, H. Schumacher, W. Klein und G. Daffertshofer, *Ibid.* **24**, 5601 (1968); A. Kraatz, U. Kraatz, F. Korte und R. Robinson, *Ibid.* **30**, 3507 (1974)
- ⁵H. Wamhoff, G. Höffer, H. Lander und F. Korte, *Liebigs Ann.* **722**, 12 (1969)

- ⁶A. Schütter, U. Kraatz, H. Wamhoff und F. Korte, *Tetrahedron* **28**, 4871 (1972)
- ⁷H.-D. Scharf, J. Fleischhauer und F. Korte, *Ibid.* **26**, 2071 (1970)
- ⁸T. Koopmans, *Physica* **1**, 104 (1933)
- ⁹S. Craddock und C. A. Whiteford, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **68**, 281 (1972); H. Bock, P. Mollere, G. Becker und G. Fritz, *J. Organomet. Chem.* **61**, 113 (1973)
- ¹⁰M. I. Al-Joboury und D. W. Turner, *J. Chem. Soc.* 4434 (1964); T. Kobayashi und S. Nagakusa, *Bull. Chem. Soc. Japan* **46**, 1558 (1973)
- ¹¹H. Bock und G. Wagner, *Angew. Chem.* **84**, 11 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed.* **11**, 150 (1972); G. Wagner und H. Bock, *Chem. Ber.* **107**, 68 (1974)
- ¹²H. Bock und G. Wagner, *Tetrahedron Letters* 3713 (1971); H. Bock, G. Wagner und J. Kroner, *Chem. Ber.* **105**, 3851 (1972)
- ¹³R. S. Mulliken, *Rec. trav. chim. Pays-Bas* **75**, 845 (1956)
- ¹⁴E. M. Voigt, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3611 (1964); E. M. Voigt und C. Reich, *Ibid.* **86**, 3930 (1964)
- ¹⁵M. Klessinger, *Angew. Chemie* **84**, 544 (1972), *Ibid. Int. Ed.* **11**, 525 (1972)
- ¹⁶M. Beez, G. Bieri, H. Bock und E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **56**, 1028 (1973)
- ¹⁷A. D. Baker, D. P. May und D. W. Turner, *J. Chem. Soc.* 22 (1968)
- ¹⁸W. Schmidt, B. T. Wilkins, *Angew. Chem.* **84**, 168 (1972); *Ibid. Int. Ed.* **11**, 221 (1972)
- ¹⁹W. Schmidt, *Tetrahedron* **29**, 2129 (1973); S. D. Worley, G. D. Mateescu, C. W. McFarland, R. C. Fort und C. F. Sheley, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7580 (1973)