

PPP-Berechnungen und Vergleich der Elektronenspektren von iso- π -elektronischen Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel- und Selenheterocyclen

J. FABIAN und A. MEHLHORN

Institut für Organische Chemie der TU Dresden

R. ZAHRADNÍK

Institut für Physikalische Chemie der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Prag

Eingegangen am 24. Juni 1968

PPP-Calculations and Comparison of Electronic Spectra of Iso- π -Electronic Oxygen, Nitrogen, Sulfur, and Selenium Heterocycles

42 heterocyclic compounds, formally derived from alternant or nonalternant hydrocarbons by replacing a C=C group by an oxygen, nitrogen, sulfur or selenium atom, are studied by the Pariser-Parr-Pople-type of calculation. By means of these results the near ultraviolet and visible spectra are described. The sulfur and the selenium atoms are treated in the LCAO-MO-method using the p -model. In most cases spectral features are not only well reproduced, but interrelations of the spectra of iso- π -electronic compounds, possessing analogous structures are interpreted, too. On calculating cationic nitrogen heterocycles using parameters of pyrrol type nitrogen results are unsatisfactory.

42 Heterocyclen, die sich formal von alternierenden und nichtalternierenden Kohlenwasserstoffen durch Ersatz einer Doppelbindung durch die Heteroatome Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Selen ableiten, werden nach dem Pariser-Parr-Pople-Verfahren berechnet und ihre Spektren im nahen Ultraviolett und Sichtbaren beschrieben. Schwefel und Selen werden dabei im LCAO-MO-Verfahren nach dem p -Modell behandelt. In den meisten Fällen können die Berechnungen nicht nur die spektralen Charakteristika gut wiedergeben, sondern auch Beziehungen in den Spektren iso- π -elektronischer Verbindungen gleicher Struktur verständlich machen. Berechnungen an kationischen Stickstoffheterocyclen führten dann zu falschen Ergebnissen, wenn die Stickstoffparameter vom Pyrroltyp übernommen werden.

42 composés hétérocycliques, formellement dérivés d'hydrocarbures alternants ou non alternants par remplacement d'un groupement C=C par un atome d'oxygène, d'azote, de soufre ou de sélénium, sont étudiés par la méthode de Pariser-Parr-Pople. Les résultats obtenus permettent de décrire le spectre U.V. proche et visible. Soufre et sélénium sont traités en utilisant le modèle p . Dans la plupart des cas les caractères spectraux sont non seulement correctement reproduits, mais les relations entre les spectres des composés iso- π -électroniques à structures analogues peuvent être interprétées. Les calculs concernant les hétérocycles à azote cationique sont insatisfaisants lorsqu'ils sont effectués avec des paramètres de l'azote du type pyrrole.

Einleitung

In einer früheren Studie über 30 heterocyclische Schwefelverbindungen konnten wir nachweisen, daß eine einfache Variante des Pariser-Parr-Pople-Verfahrens auch bei nicht expliziter Berücksichtigung der d -Beteiligung (p -Modell)

eine Berechnung der spektralen Charakteristika erlaubt [13]. Dabei zeigte sich, daß die für Schwefel vorgeschlagenen Parameter sowohl bei ungeladenen (A) wie bei kationischen Schwefelheterocyclen (B) befriedigend anwendbar sind.



In dieser Arbeit wird geprüft, ob der gleiche Ansatz auch bei der Behandlung der iso- π -elektronischen Stickstoff-, Sauerstoff- und Selenheterocyclen I–XII b,c,d verwendbar bleibt. Zugleich sollen die Beziehungen zwischen den Spektren theoretisch untersucht werden. Quantenchemische Berechnungen, die sich mit der unterschiedlichen Wirkung von mehr als zwei Heteroatomen in den Strukturen I–XII befassen, sind bisher nur vereinzelt und an wenigen Typen durchgeführt worden [27, 38].

Methode

Die hier benutzte PPP-Näherung wurde bereits früher beschrieben [17]. Für die Konfigurationswechselwirkung sind in der Regel 16 einfach angeregte Konfigurationen $\Psi_n^{n'}$ ($n, n' = 4$) berücksichtigt; bei monocyclischen Sechsringen wurde die Zahl auf 9 ($n, n' = 3$) und bei monocyclischen Fünfringen auf 4 ($n, n' = 2$) reduziert.

Da in vielen Fällen die Geometrie der untersuchten Verbindungen unbekannt ist, liegt den Berechnungen der Elektronenwechselwirkungsintegrale eine idealisierte Geometrie zugrunde:

$$R_{\text{CC}} = R_{\text{CN}} = R_{\text{CO}} = 1,4 \text{ \AA}, \quad R_{\text{CS}} = 1,7 \text{ \AA} \quad \text{und} \quad R_{\text{CSe}} = 1,85 \text{ \AA}.$$

Soweit erforderlich, wurden die regelmäßigen Vielecke am Heteroatom entsprechend dem vorgegebenen Abstand aufgeweitet.

Einfluß der Parameter

Zur Hilfe bei der Wahl der Parameter und zur Charakterisierung der heteroatomspezifischen Einflüsse auf das UV–S-Spektrum wurde bei den 10π -Elektronensystemen II, VIII und X eine Variation der Parameter U_X des Atoms X und von β_{CX} durchgeführt. Die Ergebnisse zeigt Fig. 1. Die einzelnen Linien kennzeichnen spektrale Übergänge. Ihre Längen sind den Logarithmen der Oszillatorstärken direkt proportional.

In allen drei Fällen bringt eine Verringerung von β_{CX} eine Erhöhung der Energien der beiden längstwelligsten Übergänge. Demgegenüber ist U_X von unterschiedlichem Einfluß: einer Blauverschiebung der beiden längstwelligsten Übergänge mit Verringerung von U_X bei II stehen Rotverschiebungen dieser Übergänge bei VIII und X gegenüber.

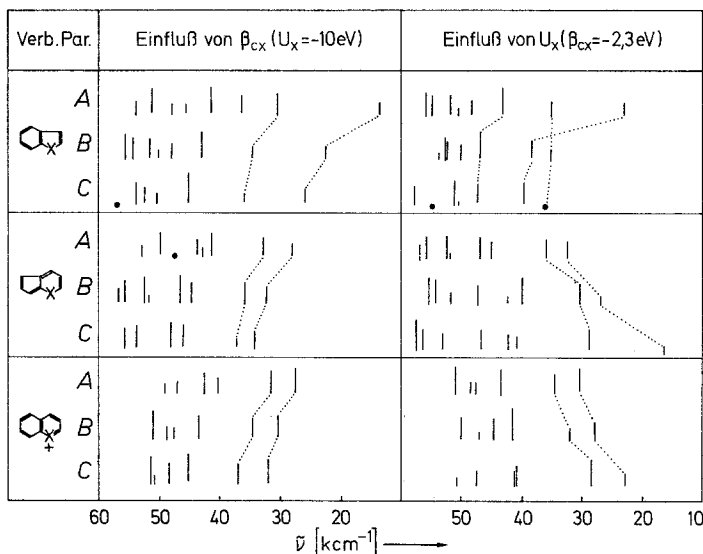


Fig. 1. Einfluß der Gerüstintegrale auf die spektralen Übergangsenergien
(A: $\beta_{CX} = -1,3\text{ eV}$, B: $\beta_{CX} = -2,3\text{ eV}$, C: $\beta_{CX} = -3,3\text{ eV}$ bzw.
A: $U_X = -10\text{ eV}$, B: $U_X = -20\text{ eV}$, C: $U_X = -30\text{ eV}$)

Da für die Parameter der Heteroatome zweifellos die Relationen

$$U_O < U_N < U_S < U_{Se} \quad \text{und} \quad \beta_{CO} \approx \beta_{CN} < \beta_{CS} < \beta_{CSe}$$

anzusetzen sind, sollten sich für die beiden längstwelligsten Banden folgende Beziehungen ergeben:

1. Eine Verschiebung der Absorptionen von Furanen über Pyrrole, Thio-
phene zu Selenophenen zu längeren Wellenlängen;
2. eine längerwellige Absorption der O-Heterocyklen vom Typ VIII und X
gegenüber den N-Verbindungen.

Eine ähnliche relative Aussage für die Absorptionen der O-, S- und Se-
Systeme von VIII und X ist wegen der gegenläufigen Wirkung der Parameter U_X
und β_{CX} ohne numerische Kenntnis der Parameter zunächst nicht möglich.

Wahl der Parameter

In unserer früheren Arbeit über Schwefelheterocyklen wurden sowohl U_S
wie β_{CS} an spektralen Daten justiert und γ_{SS} vereinfachend gleich γ_{CC} gesetzt,
da sich der Einfluß der Einzentrenelektronenwechselwirkungsintegrale in Para-
meterstudien als klein erwies [13]. Ein ähnlicher Wert für U_S ergibt sich, wenn man
nach Kwiatkowski [23] die Beziehung $U_X = -(I_{XH} + \gamma_{XX})$ verwendet. Diese
Gleichung soll daher hier zur Berechnung der Parameter U_X herangezogen
werden.

Als I_{XH} finden die Ionisationspotentiale von Ammoniak (10,15 eV [44]),
Wasser (12,59 eV [44]), Schwefelwasserstoff (10,47 eV [32]), Selenwasserstoff
(9,88 eV [32]) und Tellurwasserstoff (9,14 eV [32]) Verwendung. Die Einzentren-
wechselwirkungsintegrale ergaben sich hierbei nach $\gamma_{XX} = I_X - A_X$ [30] aus den

Ionisationsenergien I_X und den Elektronenaffinitäten A_X der ungeladenen Atome X (vgl. hierzu [12, 3]) im Valenzzustand $X(s^2p^3)$ bzw. $X(s^2p^4)$ [33]. Die Parameter β_{CX} wurden durch Gegenüberstellung berechneter und experimenteller Spektraldaten abgeleitet.

Tabelle. Zusammenstellung der Parameter

X	$-U_X$ [eV]	γ_{XX} [eV]	β_{CX}/β_{CC}
C	11,42	10,84	1
O	27,17	14,58	1,1
N	23,13	12,98	1,1
S	20,27	9,80	0,7 ^a
Se	19,17	9,29	0,6
Te	17,12	7,98	(0,4) ^b

^a nach [13] – ^b nach einer Berechnung des Tellurophens ($R_{CTe} = 2,05 \text{ \AA}$).

Eine Zusammenstellung aller Parameter bringt die Tabelle.

Die Zweizentrenwechselwirkungsintegrale ergaben sich aus der Beziehung von Mataga und Nishimoto [26].

Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der Berechnungen sind, um eine schnelle und kritische Diskussion zu erleichtern, in Fig. 2 und 3 in die experimentellen Spektralkurven eingezeichnet¹. In Fig. 2, in die die experimentell besser untersuchten O-, N- und S-Heterocyclen aufgenommen wurden, sind die jeweils iso- π -elektronischen Verbindungen untereinander angeordnet.

Über die Güte der Wiedergabe der Spektren in den Heterocyclenreihen a–d durch die Theorie läßt sich sagen:

1. Die Schwefelheterocyclen werden trotz der Modifizierung der Parameter ähnlich wie in [13] berechnet. Dabei befinden sich die berechneten Spektraldaten der Kationen sowohl hinsichtlich der Wellenlänge wie auch der relativen Intensität in guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Sicher als Folge der unberücksichtigten Bindungsalternierung werden die längstwelligen Banden der sich von den nichtalternierenden Kohlenwasserstoffen ableitenden Xa, XIa und XIIa, ebenso wie der entsprechenden O- und N-Verbindungen zu langwellig berechnet.

Es sei auch darauf hingewiesen, daß die Berechnung am Dibenzothiophen IIIa sich weniger befriedigend in das Spektrum einfügt. Eine Variation der Parameter des Schwefels führte zu keinen prinzipiell besseren Ergebnissen. Da ähnliche Diskrepanzen auch bei den Verbindungen IIIb–d auftreten, sollte der Fehler durch die verwendete weitreichende Näherung verursacht sein.

2. Die Spektren der Sauerstoffverbindungen werden, abgesehen von den unter 1. besprochenen systematischen Fehlern, ebenfalls gut reproduziert. Das kommt

¹ Aus Platzgründen haben wir auf eine zusätzliche tabellarische Wiedergabe der Berechnungen verzichtet. Diese Daten stehen auf Wunsch zur Verfügung.

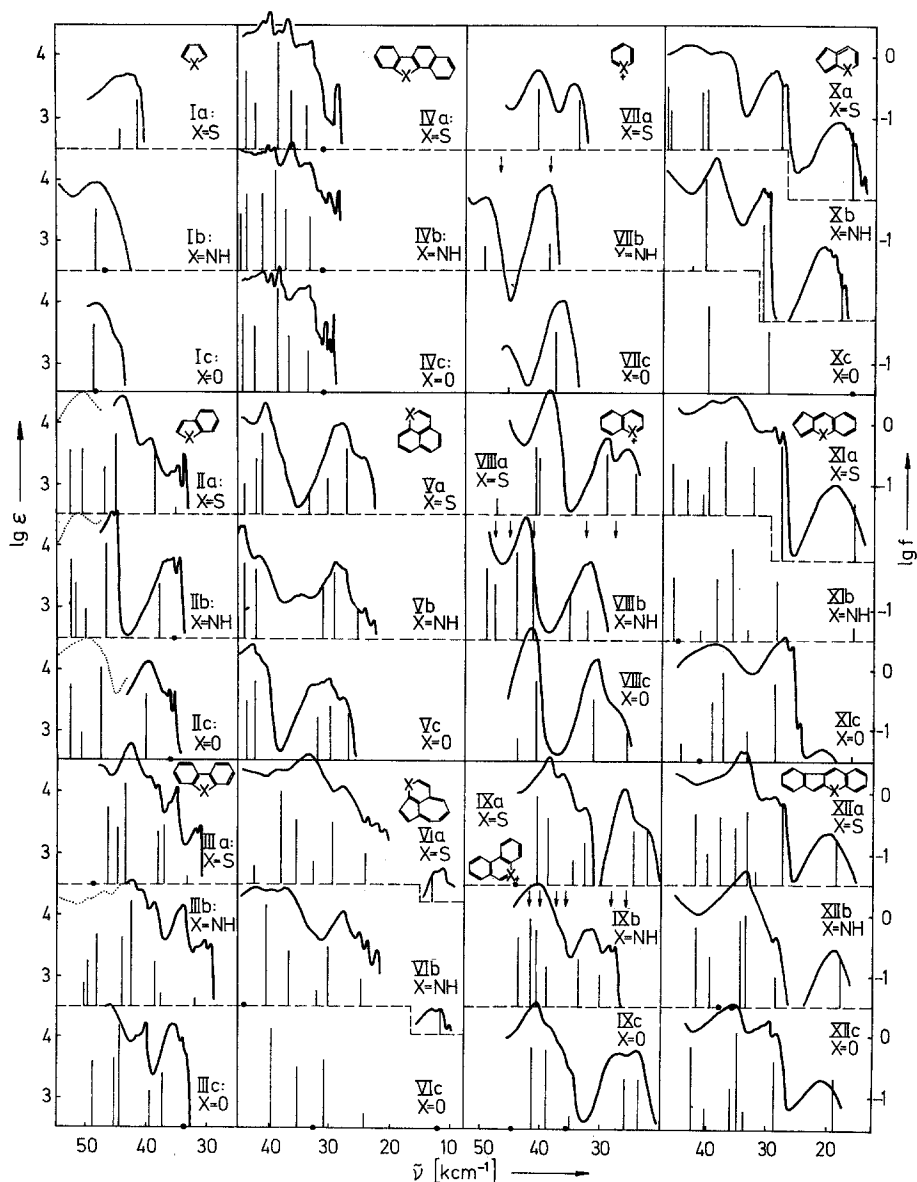


Fig. 2. Experimentelle Spektralkurven (als Dampf ---, in Lösung —) und berechnete Spektraldaten iso- π -elektronischer S-, N- und O-Heterocyklen. Nachweis über Herkunft der Spektralkurven (Verbindung – Lösungsmittel – Literatur): Ia – CH – [43]; Ib – DF – [21]; Ic – CH – [43]; IIa – Ä – [24], – DF – [21]; IIb – Ä – [45], – DF – [21]; IIc – CH – [19], – DF – [21]; IIIa – Ä – [24]; IIIb – Ä – [18], – DF – [21]; IIIc – Ä – [14]; IVa – I – [22]; IVb – Ä – [7]; IVc – Ä – [2]; Va – c – Ä – [29]; 6-Isopropyl-8-methyl-2-phenyl-VIa – CH – [34] und [35]; 6-Isopropyl-1,2,8-trimethyl-VIb – CH – [34] und [36]; VIIa, c – A (P) – [8]; VIIb – Sch – [43]; VIIIa, c – Sch – [10]; VIIIb – S – [43]; IXa, c – Sch – [9]; IXb – S – [43]; Xa – CH; 1-Methyl-Xc – CH – [1]; XIa – CH; 2-Phenyl-XIb – D – [4]; XIIa – CH; 1-Methyl-XIIb – Ä – [40]; XIIc – D – [41]. Erklärung der Abkürzungen: A: Acetonitril, Ä: Äthanol, CH: Cyclohexan, H: Heptan, D: Dioxan, DF: Dampf, I: Isooctan, P: Perchlorsäure, S: Salzsäure, Sch: Schwefelsäure

sowohl bei den Spektren der Furane (z. B. Benzo[b]furan IIc), des Pyrano[b, c]-naphthalins Vc, der Cyclopenta[b]pyrane XIc und XIIc wie der Piryliumionen VIIc–IXc zum Ausdruck. Dabei fällt die Berechnung des Piryliumions VIIc besonders überzeugend aus, da zwei beobachtete Banden nicht nur eine beträchtliche Verschiebung ihrer Lage, sondern auch eine Umkehr der relativen Intensitäten gegenüber dem Thiopyrylium erfahren.

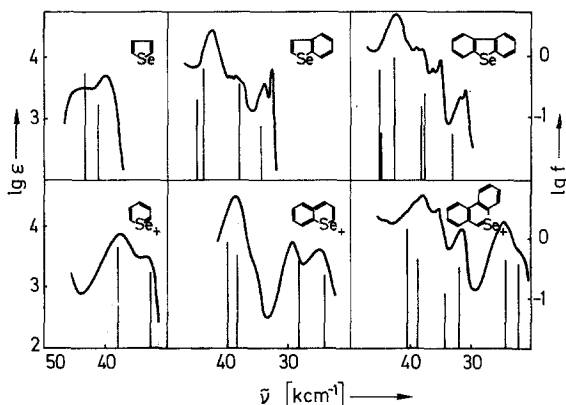


Fig. 3. Experimentelle Spektralkurven und berechnete Spektraldaten für Se-Heterocyclen. Nachweis über Herkunft der Spektralkurven (Verbindung – Lösungsmittel – Literatur): Id – CH – [6]; IId – H – [24]; IIId – Ä – [37]; VIIId – A(P) – [8]; VIIIId – Sch – [10]; IXd – A(P) – [9]. Erklärung der Abkürzungen s. Text zu Fig. 2

3. Zufriedenstellend sind auch die berechneten Spektraldaten bei den Selenheterocyclen (Fig. 3). Im Gegensatz zu Ia–c beobachtet man bei Selenophen – in Übereinstimmung mit den Berechnungen – zwei Banden im nahen Ultraviolett [6, 42].

4. Auch die Spektren der neutralen N-Verbindungen werden bis auf die unter 1. gebrachten Einschränkungen theoretisch gut wiedergegeben (ähnliche Ergebnisse erhält man mit $\beta_{\text{CN}} = \beta_{\text{CC}}$). Bei Benzo[b]pyrrol IIb tritt von allen Verbindungen der Struktur II der kleinste Unterschied in den Energien des ersten und zweiten Überganges, der größte dagegen zwischen dem zweiten und dritten Übergang auf. So erklären sich offensichtlich die größeren Unterschiede in der Bandenstruktur von IIb gegenüber, z. B. IIa. Auch die berechneten Daten für die sich von den nichtalternierenden Kohlenwasserstoffen ableitenden 1H-Naphto[1,8-b,c]pyridin Vb und 1H-Azulen[1,8-b,c]pyridin VIb fügen sich in die beobachteten spektralen Absorptionen gut ein.

Im Einklang mit der Theorie absorbiert 1-Methyl-1H-cyclopenta[b]pyridin Xb im sichtbaren Bereich bei kleineren Wellenlängen als Cyclopenta[b]thiopyran Xa, dagegen umgekehrt 1H-Benzo[b]indeno[1,2-c]pyridin XIIb bei längeren Wellenlängen als Benzo[b]indeno[1,2-c]thiopyran XIIa.

Falsche Übergangsenergien lieferten die Berechnungen stickstoffhaltiger Kationen VIIb–IXb. Diese Ergebnisse sind als Pfeile in Fig. 2 eingetragen. Eine Parametervariation zeigte, daß der Fehler prinzipieller Natur ist. Der Gebrauch

der PPP-Methode setzt eine Modellvorstellung über die Valenzeigenschaften der Bindungspartner im π -System voraus. Bei Piryliumsauerstoff, beim Thio-piryliumschwefel und Selenopyryliumselen wurde die gleiche Elektronenkonfiguration des Heteroatoms wie bei der Berechnung der heterocyclischen Fünfringverbindungen angenommen. Die Brauchbarkeit dieser Annahme, die eine volle Delokalisierung der positiven Ladung der Kationen im π -System beinhaltet, wird durch die gute Wiedergabe des experimentellen Materials gerechtfertigt.

Das Versagen dieser Modellvorstellung bei stickstoffhaltigen Ionen sollte dann, im Einklang mit einer früheren Untersuchung [15], darauf zurückzuführen sein, daß der Pyridiniumstickstoff hinsichtlich seiner Wirkung auf das π -System weitgehend mit dem Azastickstoff vergleichbar ist und wie dieser nur ein Elektron zum π -System beisteuert. Es sind Versuche bekannt, hierbei die positive Ladung über die effektive Kernladungszahl [11, 20] in einem VESCF-Ansatz zu berücksichtigen [5, 39]. Eine neuere VESCF-Studie führte zu dem Ergebnis, daß eine Übereinstimmung mit dem Experiment nur dann erreicht werden kann, wenn man darüber hinaus ein elektrostatisches Modell für das Pyridiniumion in Betracht zieht [28]. Die Sonderstellung des Pyridiniumstickstoffs in VII b–IX b wird auch experimentell durch die Ähnlichkeit der Spektren der stickstoffhaltigen Ionen zu denen der Azaheterocyklen nahegelegt [45]. Tatsächlich führten Berechnungen mit Parametern von De Giambiago *et al.* [11], die sich nur geringfügig von denen des Pyridinstickstoffs unterscheiden, auch innerhalb der hier verwendeten Näherung zu befriedigenden Resultaten (vgl. Fig. 2).

Die in der Arbeitshypothese auf Grund der Parameterstudie vermuteten Beziehungen lassen sich unter Einschränkungen bestätigen:

1. Die Spektren der Grundkörper Ia–d sind, soweit überhaupt die Unterschiede experimentell gesichert sind, in der Reihe $I_d > I_a > (I_b, I_c)$ zu längeren Wellenlängen verschoben. Tellurophen, dessen längstwellige Absorption mit $280 \mu\mu$ in Cyclohexan angegeben wurde [25] (berechnet $275 \mu\mu$), fügt sich im erwarteten Sinne in diese Reihe ein. Diese Unterschiede kommen auch noch bei den Benzoverbindungen II für die erste Absorption zum Ausdruck, verlieren sich aber mehr oder weniger bei den höherkondensierten Systemen (vgl. IV). Im Einklang mit den Berechnungen absorbiert, abweichend von der genannten Regel, Dibenzopyrrol längerwellig als Dibenzothiophen.

2. Der Vergleich der Spektren von Pirylium- und Pyridiniumionen ist aus dem obengenannten Grund wenig sinnvoll. Leider ist bisher Cyclopenta[b]pyran Xc unbekannt, um den durch die Berechnung vorausgesagten schwach bathochromen Farbeffekt gegenüber 1H-Cyclopenta[b]pyridin Xb zu prüfen. Die Theorie zeigt weiterhin, daß die Unterschiede im langwelligen Bereich bei den höherkondensierten Systemen XI b, c und XII b, c gering sind. Im Gegensatz zu den vermuteten Relationen, aber durchaus in Übereinstimmung mit den numerischen Berechnungen, wird gefunden [40], daß Benzo[b]indeno[1,2-c]pyran im Sichtbaren kürzerwellig als 1-Methyl-1H-benzo[b]indeno[1,2-c]pyridin absorbiert [40]. (Die Methylsubstitution ist nur von geringem Einfluß auf die längstwellige Absorption [40]).

Bei den Ionen VII und VIII werden die Spektren in der Reihe $O < S < Se$ zunehmend ins Langwellige verschoben.

Schlußfolgerungen

Eine einfache Variante des PPP-Verfahrens (Vernachlässigung wechselnder Bindungslängen und Ladungen, der Durchdringungsintegrale und der *d*-Orbitale) erweist sich bei der Berechnung der Spektren heterocyclischer O-, N-, S- und Se-Verbindungen als leistungsfähig.

Dabei wird durch die Theorie bestätigt, daß der Einfluß der Heteroatome in den einzelnen Strukturen verschieden ist. So absorbieren beispielsweise in einigen Fällen die N-, in anderen die S-Heterocyclen längerwellig.

Die isologen O-, S- und Se-Heterocyclen können mit den gleichen Parametern berechnet werden. Dabei zeigt sich, daß bei I–IV und VII–IX a, b, d entsprechend der in der Reihe O–S–Se zunehmend geringer werdenden Überlappung zwischen den *p*-Orbitalen der Hetero- und Kohlenstoffatome eine bathochrome Verschiebung der längstwelligeren Bande resultiert.

Diese Tendenz wird bei den heterocyclischen Fünfringen durch die zunehmend erleichterte Ionisierung der *p*-Elektronen der Heteroatome verstärkt. Diese Beziehung zwischen den spektralen Daten innerhalb der genannten isologen Reihe ist offensichtlich nicht auf die untersuchten Strukturen begrenzt [16].

Diskrepanzen zwischen berechneten und experimentellen Spektraldaten an Verbindungen vom Typ des Pyridiniumions werden dadurch erklärt, daß der Pyridiniumstickstoff im Gegensatz zum Pyryliumsauerstoff, Thiopyryliumschwefel und Selenopyryliumselen nur ein Elektron zum π -System beisteuert.

Anmerkung: Die Arbeit wurde in dem von Prof. Dr. R. Mayer geleiteten Schwefelarbeitskreis der TU Dresden durchgeführt.

Literatur

1. Anderson, A. G., Jr., and H. L. Ammon: *Tetrahedron Letters* **1966** (23), 2579.
2. Badger, G. M., and B. J. Christie: *J. chem. Soc. (London)* **1956**, 3438.
3. Berthod, H., C. Gießner-Prettre, and A. Pullman: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **5**, 53 (1966).
4. Boyd, G. V.: *J. chem. Soc. (London)* **1958**, 1978.
5. Brown, R. D., and M. L. Heffernan: *Austral. J. Chem.* **12**, 554 (1959).
6. Chierici, L., e G. Pappalardo: *Gazz. chim. ital.* **88**, 453 (1958).
7. Clemo, G. R., and D. G. I. Felton: *J. chem. Soc. (London)* **1952**, 1658.
8. Degani, J., R. Fochi e C. Vincenzi: *Gazz. chim. ital.* **94**, 203 (1964).
9. — — e-G. Spunta: *Boll. sci. Fac. Chim. ind. Bologna* **23**, 165 (1965).
10. — — — *Boll. sci. Fac. Chim. ind. Bologna* **23**, 151 (1965).
11. De Giambiago, M. S., M. Giambiago u. R. Ferreira: *J. Chim. physique Physico-Chim. biol.* **61**, 697 (1964).
12. Mc Ewen, K. L.: *J. chem. Physics* **34**, 547 (1961).
13. Fabian, J., A. Mehlhorn u. R. Zahradník: *J. phys. Chem. (im Druck)* (1968).
14. Friedel, R. A., and M. Orchin: *Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds*, New York: Wiley 1951.
15. Gil, M. S., and J. N. Murrell: *Trans Faraday Soc.* **60**, 248 (1967).
16. Gosselck, J.: *Angew. Chemie* **75**, 831 (1963).
17. Hochmann, P., R. Zahradník, and V. Kvasnička: *Collect. Czechoslov. Chem. Commun. (im Druck)*.
18. Jaffé, H. H., and M. Orchin: *Theory and Applications of UV Spectroscopy*. New York: Wiley 1962.
19. Jones, J. I., and A. S. Lindsey: *J. chem. Soc. (London)* **1950**, 1836.
20. Julg, A.: *J. Chim. physique Physico-Chim. biol.* **55**, 413 (1958).
21. Klevens, H. B., and J. R. Platt in J. R. Platt: *Electronic Spectra of Conjugated Molecules*, Paper 10, New York: Wiley 1964.

22. Kruber, O., and G. Grigoleit: *Chem. Ber.* **87**, 1895 (1954).
23. Kwiatkowski, J. S.: *Bull. Acad. polon. Sci. Ser. Sci. chim.* **13**, 817 (1965).
24. Lang, L.: *Absorption Spectra in the Ultraviolet and Visible Region.* Budapest: *Académiai Kiado* 1959.
25. Mack, W.: *Angew. Chemie* **78**, 940 (1966).
26. Mataga, N., and K. Nishimoto: *Z. physik. Chem. (N.F.)* **13**, 140 (1957).
27. Momicchioli, F., and A. Rastelli: *J. molecular Spectroscopy* **22**, 310 (1967).
28. Nishimoto, K.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **10**, 65 (1968).
29. O'Brien, S., and D. C. C. Smith: *J. chem. Soc. (London)* **1963**, 2907.
30. Pariser, R.: *J. chem. Physics* **21**, 568 (1953).
31. Perkins, P. G.: *J. molecular Spectroscopy* **22**, 464 (1967).
32. Price, W. C., J. P. Teegan, and A. D. Walsh: *Proc. Roy. Soc. (London)* **201 A**, 600 (1950).
33. Pritchard, H. O., and W. A. Skinner: *Chem. Reviews* **55**, 745 (1955).
34. Replogle, L. L., K. Katsumoto, and T. C. Morrill: *Tetrahedron Letters* **1965**, (23), 1877.
35. — — —, and C. A. Minor: *J. org. Chemistry* **33**, 823 (1968).
36. — — —, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 3137 (1964).
37. Sawicki, E.: *J. org. Chemistry* **19**, 1163 (1954).
38. Solony, N., F. W. Birss, and J. B. Greenshields: *Canad. J. Chem.* **43**, 1569 (1965).
39. Toyoda, K.: *J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. (Nippon Kagaku Zasshi)* **87**, 32 (1966).
40. Treibs, W., W. Schroth, H. Lichtmann u. G. Fischer: *Liebigs Ann. Chem.* **642**, 97 (1961).
41. — — —, *Liebigs Ann. Chem.* **642**, 82 (1961).
42. Trombetti, A., and C. Zauli: *J. chem. Soc. (London) (A)* **1967**, 1106.
43. *UV-Atlas organischer Verbindungen (DMS-Kartei)* Weinheim: Verlag Chemie 1966.
44. Watanabe, K., T. Nakayma, and J. Mottl: *J. quant. Spectroscopy Radiat. Transfer* **2**, 369 (1962).
45. Zimmermann, H., and N. Joop: *Z. Elektrochemie* **65**, 61 (1961).

Dr. Rudolf Zahradník
Institut für Physikalische Chemie
der Tschechoslowakischen Akademie
der Wissenschaften
Machova 7, Prag 2, Tschechoslowakei

Dr. Jürgen Fabian
Institut für Organische Chemie
der Technischen Universität
X 8027 Dresden, Mommsenstr. 6