

keinem Fall widersprechen sich die Vorzeichen. Die Chiralitäten der asymmetrischen Zentren bestimmen sich somit zu (3*S*:11*aS*:5*aR*:10*bR*).

Eine Berechnung aller intermolekularen Atomabstände ergab keine ungewöhnlich starken Kontakte. Der kürzeste intermolekulare Abstand, abgesehen von der oben beschriebenen intermolekularen Wasserstoffbrücke (Fig. 4), beträgt 2,2 Å zwischen zwei Wasserstoffatomen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] S. A. Waksman & E. Bugie, *J. Bacteriol.* **48**, 527 (1944); W. B. Geiger, J. E. Conn & S. A. Waksman, *ibid.* **48**, 531 (1944).
- [2] W. B. Geiger, *Arch. Biochemistry* **21**, 125 (1949).
- [3] D. Brewer, D. E. Hannah & A. Taylor, *Canad. J. Microbiol.* **12**, 1187 (1966); P. W. Trown, *Biochem. biophys. Res. Comm.* **33**, 402 (1968).
- [4] J. W. Ronaldson, A. Taylor, E. P. White & R. J. Abraham, *J. chem. Soc.* **1963**, 3172; und spätere Arbeiten.
- [5] R. Nagarajan, L. L. Huckstep, D. H. Lively, D. C. Delong, M. M. Marsh & N. Neuss, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 2980 (1968); D. B. Cosulich, N. R. Nelson, J. H. van den Hende, *ibid.* **90**, 6519 (1968).
- [6] A. Kato, T. Saeki, S. Suzuki, K. Ando, G. Tamura & K. Arima, *J. Antibiotics* **22**, 322 (1969).
- [7] A. I. Scott, «Ultraviolet Spectra of Natural Products», Pergamon Press (1964).
- [8] M. Hesse, «Indolalkaloide in Tabellen», Springer-Verlag, Berlin 1964.
- [9] R. B. Woodward, N. C. Yang, T. J. Katz, V. M. Clark, J. Harley-Mason, R. F. J. Ingleby & N. Sheppard, *Proc. Chem. Soc.* **1960**, 76.
- [10] J. Dutcher, J. R. Johnson & W. F. Bruce, *J. Amer. chem. Soc.* **67**, 1736 (1945).
- [11] G. Casnati, M. Francioni, A. Guareschi & A. Pochini, *Tetrahedron Letters* **1969**, 2485.
- [12] F. A. L. Anet & A. J. R. Bourn, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 5250 (1965).
- [13] R. A. Bell & J. K. Saunders, *Canad. J. Chemistry* **46**, 3421 (1968).
- [14] J. Karle & I. L. Karle, *Acta crystallogr.* **21**, 849 (1966).
- [15] R. S. Cahn, C. K. Ingold & V. Prelog, *Angew. Chemie* **78**, 413 (1966).
- [16] A. F. Beecham, J. Fridrichsons & A. Mcl. Mathieson, *Tetrahedron Letters* **1966**, 3131.
- [17] R. Nagarajan, N. Neuss & M. M. Marsh, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 6518 (1968).
- [18] H. Herrmann, R. Hodges & A. Taylor, *J. chem. Soc.* **1964**, 4315.
- [19] H. Stähelin, *Medicina experimentalis* **7**, 92 (1962).
- [20] «Int. Tables for X-Ray Crystallography», III, 251, The Kynoch Press (1962).

124. Die Photoelektron-Spektren der Monohalogenacetylene¹⁾

von H. J. Haink, E. Heilbronner, V. Hornung und Else Kloster-Jensen

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel

(9. V. 70)

Summary. The photoelectron spectra of the four monohaloacetylenes $X-C\equiv C-H$ with $X = F, Cl, Br, I$ have been recorded. The first four bands of these spectra are assigned (in order of increasing ionization potentials) to the following states: band 1: $^2\Pi_{3/2}(1)$, $^2\Pi_{1/2}(1)$; band 2: $^2\Pi_{3/2}(2)$, $^2\Pi_{1/2}(2)$; band 3: $^2\Sigma^+(3)$; band 4: $^2\Sigma^+(4)$. A correlation diagram based on a simple ZDO-MO model shows that the observed band positions and the size of the splits due to spin-orbit coupling can be satisfactorily explained in terms of such a model. It is found that the orbital energies A_X of the postulated halogen $n p_X(X)$ -basis orbitals are a linear function of the ionization potentials $I(X)$ of the free atoms X . The validity of the ZDO-MO-model is confirmed by the excellent qualitative agreement between the observed and predicted spacings of the vibrational fine structure of the π -bands.

¹⁾ 12. Mitteilung über Anwendungen der Photoelektron-Spektroskopie. 11. Mitteilung: [1].

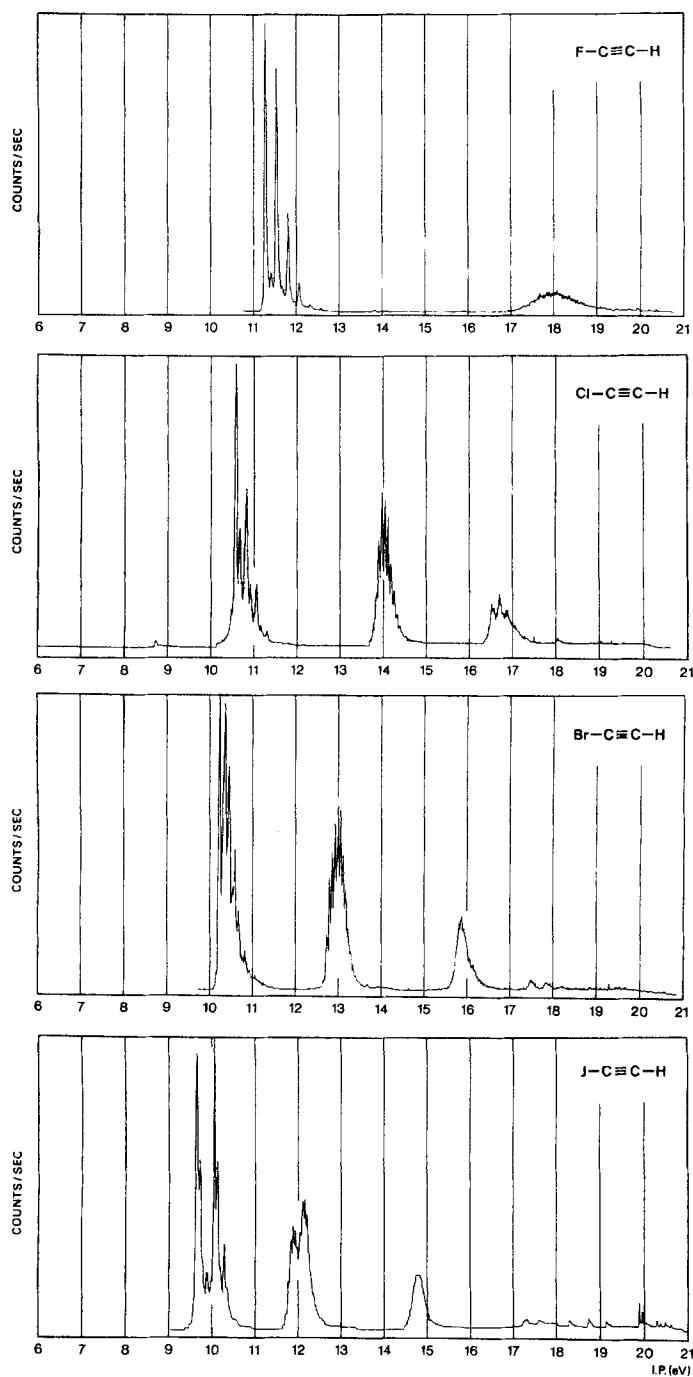


Fig. 1. Photoelektron-Spektren des Fluor-, Chlor-, Brom- und Jodacetylens.

Abszisse: Ionisationspotentiale in eV: Ordinate: Zählrate in willkürlichen Einheiten

In Fig. 1 sind die Photoelektron-Spektren (PE.-Spektren) des Fluor-, Chlor-, Brom- und Jod-acetylens (Formeln I bis IV) wiedergegeben. Die entsprechenden charakteristischen Daten findet man in der Tab. 1 zusammengestellt.

X-C≡C-H ($C_{\infty v}$)	I: X = F	III: X = Br
	II: X = Cl	IV: X = J

Modell-Orbitale. – Die äusseren zwölf Elektronen der neutralen Molekeln M = I bis IV besetzen sechs Orbitale, die wir durch die folgenden ZDO-Linearkombinationen annähern (ZDO = “zero differential overlap”):

$$\begin{aligned}
 \pi_{\lambda}(1) &= a n p_{\lambda}(X) - b 2\pi_{\lambda}(C \equiv C) \\
 \pi_{\lambda}(2) &= b n p_{\lambda}(X) + a 2\pi_{\lambda}(C \equiv C) \\
 \sigma(3) &= c n(X) + d \sigma(C-H) \\
 \sigma(4) &= c \sigma(C-H) - d n(X)
 \end{aligned} \tag{1}$$

Die relative Staffelung der Orbitale (1) ist im Schema der Fig. 2 qualitativ dargestellt.

Die Bahnquantenzahl λ in $\pi_{\lambda}(i)$ kann entsprechend dem positiven oder negativen Umlauf des Elektrons (bezüglich einer Richtung der Molekelachse) die Werte +1 oder –1 annehmen. Demzufolge sind die Niveaus $\varepsilon(i) = \langle \pi_{+1}(i) | \mathcal{H} | \pi_{+1}(i) \rangle = \langle \pi_{-1}(i) | \mathcal{H} | \pi_{-1}(i) \rangle$ entartet. In (1) wurde der Koeffizient d der Orbitale $\sigma(3)$ und $\sigma(4)$ als positive Grösse definiert, so dass die positive Linearkombination über der negativen zu liegen kommt. Diese Reihenfolge ist darauf zurückzuführen, dass die Aufspaltung $\varepsilon(3) - \varepsilon(4)$ vor allem durch die unterschiedliche Wechselwirkung von $\sigma(3)$ und $\sigma(4)$ mit dem tiefer liegenden $\sigma(C-C)$ -Orbital der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung bedingt wird. In der Fig. 2 wurde für die Orbitale $\sigma(3)$ und $\sigma(4)$ die Relation $c \gg d$ zugrunde gelegt, so dass das dort gezeichnete Schema streng genommen nur für X = J oder Br gilt, weil nur dann $\varepsilon(n(X))$ deutlich über $\varepsilon(\sigma(C-H))$ liegt. ($\varepsilon(n(J)) \approx -15\frac{1}{2}$ eV; $\varepsilon(n(Br)) \approx -17$ eV [2]; $\varepsilon(\sigma(C-H)) \approx -18\frac{1}{2}$ eV [3]). Da $\varepsilon(n(Cl)) \approx -18$ eV beträgt

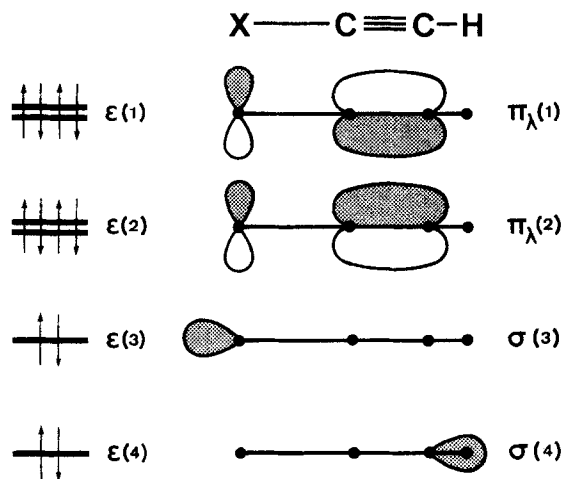



Fig. 2. Orbital-Schema der vier obersten besetzten Orbitale eines Monohalogenacetylens

[2] und somit auf gleicher Höhe liegt wie $\varepsilon(\sigma(\text{C-H}))$, wird man in diesem Falle $c \approx d$ erwarten. Extrapoliert man die an $\text{X} = \text{J, Br, Cl}$ geeichte Regel, dass $\varepsilon(\mathbf{n}(\text{X}))$ um rund -5 eV tiefer liegt als das Ionisationspotential der freien Atome X , auf $\text{X} = \text{F}$, so findet man $\varepsilon(\mathbf{n}(\text{F})) \approx -22$ bis -23 eV . Dies hat zur Folge, dass nun $d \gg c$ wird, oder bezogen auf Fig. 2, dass $\sigma(3)$ und $\sigma(4)$ in ihrer Sequenz vertauscht werden.

Gestützt auf das ZDO-Modell (1) und das Orbital-Schema der Fig. 2 wird man demzufolge in den PE.-Spektren der Monohalogenacetylene jeweils vier Banden erwarten, welche einem Ionisationsvorgang entsprechen, bei welchem eines der zwölf äussersten Elektronen aus dem Verband der übrigen entfernt wird (Banden 1 bis 4 der Fig. 1). Das entstehende Radikalkation M^+ befindet sich, je nach dem Ursprung des Elektrons (= Startorbital) in einer ${}^2\Pi$ - oder ${}^2\Sigma^+$ -Konfiguration. Dabei ist zu beachten, dass die ${}^2\Pi$ -Konfigurationen unter dem Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung (SBK.) jeweils in zwei Zustände aufgespalten werden, von denen jener mit dem Gesamtdrall $\Omega = \Lambda + \Sigma = 3/2$ die niedrigere Energie besitzt als der mit $\Omega = \Lambda + \Sigma - 1 = 1/2$ (Inversion):

Startorbital:	$\pi_{\lambda}(1)$	$\pi_{\lambda}(2)$	$\sigma(3)$	$\sigma(4)$	
Bande:	1	2	3	4	(2)
Zustand:	$\overbrace{{}^2\Pi_{3/2}(1) \quad {}^2\Pi_{1/2}(1)}$	$\overbrace{{}^2\Pi_{3/2}(2) \quad {}^2\Pi_{1/2}(2)}$	${}^2\Sigma^+(3)$	${}^2\Sigma^+(4)$	
					
steigende Energie					

(Für eine detailliertere Diskussion der hier skizzierten Verhältnisse sei auf vorhergehende Mitteilungen dieser Reihe verwiesen [2] [4].)

Bezieht man die Energien der Zustände von M^+ auf die Energie des Grundzustands ${}^1\Sigma^+$ der neutralen Molekel M , d.h. $E({}^1\Sigma^+) = 0$, so ergeben sich die nachstehenden Beziehungen, wenn man die Gültigkeit des Theorems von *Koopmans* [5] voraussetzt:

$$\begin{aligned}
 \varepsilon(1) &= -\frac{1}{2} \left(E({}^2\Pi_{3/2}(1)) + E({}^2\Pi_{1/2}(1)) \right) = -\frac{1}{2} \left(I_{3/2}(1) + I_{1/2}(1) \right) = -\overline{I(1)} \\
 \varepsilon(2) &= -\frac{1}{2} \left(E({}^2\Pi_{3/2}(2)) + E({}^2\Pi_{1/2}(2)) \right) = -\frac{1}{2} \left(I_{3/2}(2) + I_{1/2}(2) \right) = -\overline{I(2)} \\
 \varepsilon(3) &= -E({}^2\Sigma^+(3)) = -I(3) \\
 \varepsilon(4) &= -E({}^2\Sigma^+(4)) = -I(4)
 \end{aligned} \tag{3}$$

Die durch die Spin-Bahn-Kopplung bedingte Aufspaltung der ${}^2\Pi_{\Omega}$ -Zustände ist wie folgt als negative Grösse (Inversion) definiert:

$$\begin{aligned}
 \Delta(1) &= E({}^2\Pi_{3/2}(1)) - E({}^2\Pi_{1/2}(1)) = I_{3/2}(1) - I_{1/2}(1) \\
 \Delta(2) &= E({}^2\Pi_{3/2}(2)) - E({}^2\Pi_{1/2}(2)) = I_{3/2}(2) - I_{1/2}(2)
 \end{aligned} \tag{4}$$

Ausgehend von den Werten der Tab. 1 findet man die in Tab. 2 angegebenen Werte der Orbitalenergien $\varepsilon(1)$ und $\varepsilon(2)$ sowie die in Tab. 3 enthaltenen Aufspaltungen $\Delta(1)$ und $\Delta(2)$.

Tabelle 1. Lage der Bandenmaxima (= vertikale Ionisationspotentiale) in den PE.-Spektren der Monohalogenacetylene.

Alle Werte in eV; kursive Werte sind identisch mit denen für den 0-0-Übergang

Index des Startorbitals	1	2	3	4		
Zustand des Ions	$^2\Pi_{3/2}(1)$	$^2\Pi_{1/2}(1)$	$^2\Pi_{3/2}(2)$	$^2\Pi_{1/2}(2)$	$^2\Sigma^+(3)$	$^2\Sigma^+(4)$
Ionisationspotential	$I_{3/2}(1)$	$I_{1/2}(1)$	$I_{3/2}(2)$	$I_{1/2}(2)$	$I(3)$	$I(4)$
I F-C≡C-H	11,26	a)	(17,8) ?		(>20) ^{b)} ??	(18) ^{b)} ?
II Cl-C≡C-H	10,63	a)	14,08 ^{c)}	c)	16,76	18,1
III Br-C≡C-H	10,24	10,38	12,93 ^{d)}	13,06 ^{d)}	15,99	17,6
IV J-C≡C-H	9,73	10,14	11,96	12,19 ^{e)}	14,86	17,4

- a) Wegen des fast reinen $2\pi(\text{C}\equiv\text{C})$ -Charakters der Startorbitale gilt hier $I_{3/2}(1) = I_{1/2}(1)$ innerhalb der Fehlergrenzen.
- b) Man beachte, dass sich hier die Orbitale $\sigma(\text{C-H})$ und $2p(\text{F})$ gekreuzt haben (vgl. Fig. 3).
- c) Genaue Analyse der Bande 2 ausstehend. Ein Wert von 0,08 eV für die durch Spin-Bahn-Kopplung bedingte Aufspaltung ist mit der Bandenstruktur kompatibel, kann aber wegen der Entartung mit der Schwingungsfineinstruktur nicht als gesichert gelten.
- d) Unsichere Zuordnung wegen Entartung der zu erwartenden Aufspaltung (bedingt durch Spin-Bahn-Kopplung) mit dem doppelten Wert der Schwingungsfineinstruktur.
- e) Wegen der Überschneidung der beiden Teilbanden ist dieses Ionisationspotential mit einer Unsicherheit im Betrag eines Schwingungsquants (= 0,05 eV) behaftet und beträgt eventuell 12,24 eV.

 Tabelle 2. Orbitalenergien $\varepsilon(1)$ und $\varepsilon(2)$ der π -Orbitale $\pi_\lambda(1)$ und $\pi_\lambda(2)$ der Monohalogenacetylene, sowie die sich daraus ergebenden Parameter A_x und B_x .

 Alle Werte in eV; A_x und B_x berechnet unter der Annahme: $A_{\text{C}\equiv\text{C}} = -11,40$ eV

X	$\varepsilon(1)$	$\varepsilon(2)$	A_x	B_x
F	-11,26	-17,8 (?)	-17,66	-0,95
Cl	-10,63	-14,08	-13,31	-1,44
Br	-10,31	-13,00	-11,91	-1,32
J	-9,94	-12,08	-10,62	-1,00

Diskussion der PE-Spektren. – A) π -Banden. Die Koeffizienten a und b der ZDO-Orbitale $\pi_\lambda(1)$ und $\pi_\lambda(2)$ (vgl. (1) und Fig. 2) hängen bei gegebenem Resonanzintegral $B_x = \langle \text{np}_\lambda(\text{X}) | \mathcal{H} | 2\pi_\lambda(\text{C}\equiv\text{C}) \rangle$ von der relativen Lage der Coulomb-Integrale $A_x = \langle \text{np}_\lambda(\text{X}) | \mathcal{H} | \text{np}_\lambda(\text{X}) \rangle$ und $A_{\text{C}\equiv\text{C}} = \langle 2\pi_\lambda(\text{C}\equiv\text{C}) | \mathcal{H} | 2\pi_\lambda(\text{C}\equiv\text{C}) \rangle$ bezüglich der Orbitalenergie-Skala ab. Ferner gilt $a^2 + b^2 = 1$. In der Fig. 3 sind die Werte $\bar{I}(1) = -\varepsilon(1)$ und $\bar{I}(2) = -\varepsilon(2)$ (vgl. Tab. 2) als Funktion der Ionisationspotentiale $I(\text{X})$ der freien Halogenatome X aufgetragen ($I(\text{X})$ für den Vorgang $\text{X}(^2\text{P}_{3/2}^\circ) \rightarrow \text{X}^+(^3\text{P}_2) + e$; $I(\text{F}) = 17,42$ eV, $I(\text{Cl}) = 13,01$ eV, $I(\text{Br}) = 11,84$ eV, $I(\text{J}) = 10,45$ eV [6]). Nimmt man zunächst in erster, grober Näherung an, dass $A_{\text{C}\equiv\text{C}}$ vom substituierenden Halogenatom unabhängig ist und den von Baker & Turner gefundenen Wert $A_{\text{C}\equiv\text{C}} = -11,40$ eV = $-I(\text{HC}\equiv\text{CH})$ [3] aufweist (gestrichelte Linie in Fig. 3), so sieht man, dass $\varepsilon(1) = -\bar{I}(1)$ stets über $A_{\text{C}\equiv\text{C}}$ zu liegen kommt. Da im Rahmen unseres naiven ZDO-Modells $\varepsilon(1)$, $\varepsilon(2)$, A_x und $A_{\text{C}\equiv\text{C}}$ der Regel (5) genügen, findet man so die

$$A_x = \varepsilon(1) + \varepsilon(2) - A_{\text{C}\equiv\text{C}} \quad (5)$$

Werte $A_F = -17,7$ eV, $A_{Cl} = -13,31$ eV, $A_{Br} = -11,91$ eV und $A_J = -10,62$ eV. Sie liegen, wie Fig. 3 zeigt (strich-punktierte Linie), auf einer Geraden der Steigung Eins, wenn man ihre positiven Beträge $-A_X$ gegen $I(X)$ abträgt. Dieser lineare Zusammenhang zwischen $-A_X$ und $I(X)$ bleibt allerdings auch dann erhalten, wenn man annimmt, dass der Halogensubstituent X das *Coulomb*-Integral $A_{C\equiv C}$ der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung um einen Betrag δA_X stört, der seinerseits eine lineare Funktion der Elektronegativität von X und damit in guter Näherung von $I(X)$ ist. Wie ersichtlich liegt A_J über $A_{C\equiv C}$, A_{Br} ungefähr auf dem Niveau von $A_{C\equiv C}$, während A_{Cl} und A_F deutlich unterhalb von $A_{C\equiv C}$ zu liegen kommen (vgl. Tab. 2, Kolonne A_X).

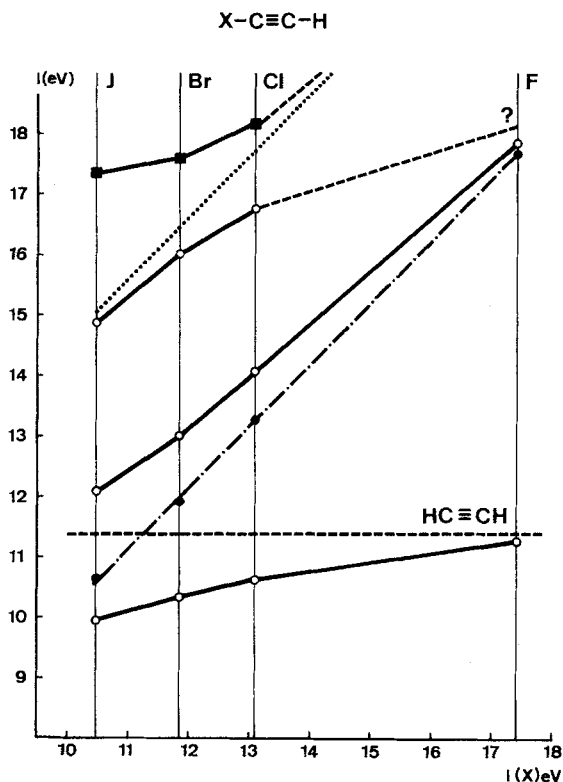


Fig. 3. Korrelationsdiagramm für die ersten vier Banden der Photoelektron-Spektren der Monohalogen-acetylene.

Abszisse: Ionisationspotentiale $I(X)$ der Halogenatome X. Ordinate: Ionisationspotentiale mit folgender Bedeutung: Offene Kreise: gemessene Ionisationspotentiale $I(1)$, $I(2)$, $I(3)$ (vertikal; Bandenmaxima). Horizontale, gestrichelte Gerade: π -Ionisationspotential des unsubstituierten Acetyls. Volle Kreise und strichpunktierte Gerade: Werte A_X berechnet nach Formel (5). Die durch quadratische Punkte gekennzeichneten Ionisationspotentiale $I(4)$ sind mit grösseren Fehlern behaftet (vgl. Tab. 1 und Text).

Unter Verwendung des «Orbital-Pythagoras» (vgl. z.B. [7])

$$\left(\frac{A_X - A_{C\equiv C}}{2}\right)^2 + B_X^2 = \left(\frac{\varepsilon(1) - \varepsilon(2)}{2}\right)^2 \quad (6)$$

erhält man die in Tab. 2, Kolonne B_X , angegebenen Werte für das Resonanzintegral B_X . Das negative Vorzeichen wird durch die weiter unten besprochene Feinstruktur der ersten beiden π -Banden im PE.-Spektrum der Verbindungen I bis IV gefordert, sowie durch das Verhältnis $\Delta(1)/\Delta(2)$ der SBK.-Aufspaltungen dieser Banden.

Ausgehend von den Parametern A_X , $A_{C\equiv C}$ und B_X der Tab. 2 lassen sich die Koeffizienten a und b der Linearkombinationen $\pi_\lambda(1)$ und $\pi_\lambda(2)$ (Formeln (1)) berechnen. Dazu nehmen wir im Rahmen der ZDO-Näherung an, dass für die SBK.-bedingten Aufspaltungen die Beziehung $a^2/b^2 = \Delta(1)/\Delta(2)$ gilt, wodurch ihre relative Grösse festgelegt wird. Zur Berechnung der absoluten Grösse machen wir von einer Summenregel Gebrauch, die durch das MO-Modell suggeriert wird. Wegen $a^2 + b^2 = 1$ muss $\Delta(1) + \Delta(2)$ unabhängig von dem Verhältnis $a:b$ einen für jedes Halogenatom X charakteristischen Wert annehmen. Dieser beträgt im Mittel (vgl. [2], [4], [8]): Cl: $-0,09 \pm 0,01$ eV; Br: $-0,34 \pm 0,05$ eV; J: $-0,63 \pm 0,03$ eV. Geht man von diesen Werten aus, so erhält man die in Tab. 3 vereinigten Voraussagen. Sie stimmen qualitativ sehr gut mit den beobachteten Werten überein, was bestätigt, dass das hier verwendete einfachste ZDO-Modell bereits die wesentlichsten Züge der PE.-Spektren der Monohalogenacetylene wiedergibt, und dass $\pi_\lambda(1)$ über $\pi_\lambda(2)$ liegen muss.

Tabelle 3. Berechnete und experimentelle Werte der SBK.-Aufspaltungen $\Delta(1)$ und $\Delta(2)$ der π -Banden im PE.-Spektrum der Monohalogenacetylene.

Die angegebenen Werte wurden mit höherer Stellenzahl berechnet und gerundet; Δ -Werte in eV.

	X	a	b	a^2/b^2	berechnet:		experimentell:	
					$\Delta(1)$	$\Delta(2)$	$\Delta(1)$	$\Delta(2)$
I	F	0,23	0,97	0,05				
II	Cl	0,47	0,88	0,29	-0,02	-0,08		(-0,08)
III	Br	0,64	0,77	0,68	-0,14	-0,20	-0,14	-0,14 ^{a)}
IV	J	0,83	0,56	2,16	-0,43	-0,20	-0,41	-0,22 ^{b)}

a) Dieser Wert ist eventuell um 0,07 eV zu klein, da das Potential $I_{1/2}(2)$ wegen der zufälligen Entartung der Schwingungsfeinstruktur (0,07 eV) mit der SBK.-Aufspaltung nicht eindeutig festgelegt werden kann (vgl. Fussnote d) der Tab. 1).

b) Unsicherer Wert ($\pm 0,05$ eV) (vgl. Fussnote e) der Tab. 1).

In diesem Zusammenhang ist zu bemerken, dass die anhand der PE.-Spektren der Dihalogenacetylene $X-C\equiv C-X$ hergeleiteten Parameter [2] ebenfalls eine ausgezeichnete Vorhersage der mittleren Ionisationspotentiale $\bar{I}(1) = -\varepsilon(1)$ und $\bar{I}(2) = -\varepsilon(2)$ für die Monohalogenacetylene II bis IV liefern, wie die Tab. 4 zeigt. Die dort

Tabelle 4. Vergleich der beobachteten und der nach Formel (7) berechneten π -Ionisationspotentiale $\bar{I}(1) = -\varepsilon(1)$, $\bar{I}(2) = -\varepsilon(2)$ der Monohalogenacetylene mit X = Cl, Br, J

	$\bar{I}(1)$		$\bar{I}(2)$	
	berechnet	experimentell	berechnet	experimentell
II	10,64	10,63	14,03	14,08
III	10,39	10,31	13,02	13,00
IV	9,89	9,94	12,04	12,08

angegebenen Werte wurden unter Verwendung der in [2] angegebenen Parameter A_X , B_X und δA_X durch Lösen der Säkular determinante

$$\begin{vmatrix} A_{C\equiv C} + \delta A_X - \varepsilon & B_X \\ B_X & A_X - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (7)$$

erhalten. Dieses Ergebnis deutet bereits darauf hin, dass die für eine kleine Auswahl von Verbindungen erzielbare Übereinstimmung zwischen experimentellen Ionisationspotentialen und den entsprechenden Modellgrößen keinen eindeutigen Entscheid zwischen ähnlichen Modellen zulässt. Erst die simultane Auswertung eines ausge dehnten experimentellen Materials kann zu einem zuverlässigeren Parametersatz für die postulierten Basisorbitale führen. Darüber soll in einer zusammenfassenden Darstellung an anderer Stelle berichtet werden.

Ein weiterer Hinweis darauf, dass das in (1) und in Fig. 2 postulierte Orbital-Schema – in welchem $\pi_\lambda(1)$ über $\pi_\lambda(2)$ zu liegen kommt – im wesentlichen korrekt ist, liefert die Analyse der Schwingungsfinstruktur der Banden 1 und 2 der PE.-Spektren. Anhand gedehnter Aufnahmen (0,5 eV pro inch) lassen sich in der Bande 1 jeweils zwei Progressionen feststellen, welche Normalschwingungen des Radikal-Kations $M^+[^2\Pi_Q(1)]$ entsprechen, die in erster Näherung als $\nu(C-X)$ und $\nu(C\equiv C)$ Streck-schwingungen gedeutet werden können. Die Bande 2, die nur im Falle II, III, IV analysiert werden kann, liefert nur eine einzige Progression die, ihrer Frequenz nach, einer $\nu(C-X)$ Streck-schwingung des Radikal-Kations $M^+[^2\Pi_Q(2)]$ zukommt. Die Wellenzahlen sind in der Tab. 5 zusammen mit den entsprechenden Werten angegeben, die man für die neutralen Molekeln $M[^1\Sigma^+]$ beobachtet hat [9], [10]. Der in [10] als obere Grenze für $\tilde{\nu}(C-J)$ der neutralen Molekel angegebene Wert von $\sim 630\text{ cm}^{-1}$ ist sicher zu hoch, so dass in Tab. 5 ein berechneter Wert eingesetzt wurde, der von den bekannten Kraftkonstanten für die C–J-, $C\equiv C$ - und C–H-Bindungen ausgeht.

Tabelle 5. Wellenzahlen der Streck-schwingungen der Monohalogenacetylene (M) und der entsprechenden Radikal-Kationen (M^+).

Alle Werte in cm^{-1}

	X		$M(^1\Sigma^+)$	$M^+ (^2\Pi_Q(1))$	$M^+ (^2\Pi_Q(2))$
I	F	$\tilde{\nu}(C\equiv C)$	2250 [9] [10]	2180	
		$\tilde{\nu}(C-F)$	1060 [9] [10]	1210	
II	Cl	$\tilde{\nu}(C\equiv C)$	2110 [9]	2040	
		$\tilde{\nu}(C-Cl)$	760 [9]	900	560
III	Br	$\tilde{\nu}(C\equiv C)$	2090 [9]	1880	
		$\tilde{\nu}(C-Br)$	620 [9]	640	560
IV	J	$\tilde{\nu}(C\equiv C)$	2080 [10]	1850	
		$\tilde{\nu}(C-J)$	490 ^{a)}	560	420

a) Siehe Text.

Aus (1) und dem Orbital-Schema der Fig. 2 geht hervor, dass das Radikal-Kation M^+ im Zustand $^2\Pi_Q(1)$ (Bande 1) relativ zur neutralen Molekel M im elektronischen Grundzustand $^1\Sigma^+$ eine geschwächte $C\equiv C$ -Dreifachbindung und eine verstärkte C–X-Bindung besitzen sollte. Wir erwarten demnach, dass, bezogen auf die für M beobach-

teten Wellenzahlen, im Radikal-Kation $M^+[^2\Pi_{\sigma}(1)]$ die Grössen $\tilde{\nu}(C\equiv C)$ bei tieferen und $\tilde{\nu}(C-X)$ bei höheren Werten liegen werden. Im Gegensatz dazu ist die C-X-Bindung von M^+ im Zustand $^2\Pi_{\sigma}(2)$ (2. Bande) relativ zu M geschwächt, so dass hier $\tilde{\nu}(C-X)$ bei kleineren Wellenzahlen als für M beobachtet werden sollte. Alle drei Voraussagen werden, wie Tab. 5 zeigt, eindeutig bestätigt. Daraus folgt, dass die relativen Vorzeichen der Basisorbitale $n p_{\lambda}(X)$ und $2\pi_{\lambda}(C\equiv C)$ in (1) bzw. in Fig. 2 richtig sind.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das eingangs postulierte einfache ZDO-Modell die Verhältnisse, wie sie bei der π -Ionisation der Monohalogenacetylene angetroffen werden, semiquantitativ korrekt widerspiegelt.

B) σ -Banden. Es können kaum Zweifel darüber bestehen, dass die Banden 3 und 4 in den PE.-Spektren der Monohalogenacetylene einer σ -Ionisation entsprechen, bei welcher die Elektronen Orbitalen vom Typus $\sigma(3)$ und $\sigma(4)$ entstammen. Darauf deutet das Fehlen jeglicher SBK.-bedingter Aufspaltung hin, die selbst im Falle des Spektrums von IV, d.h. mit $X=J$, nicht beobachtet werden kann. Es sei vorweg genommen, dass eine vernünftige Parametrisierung erst im Zusammenhang mit den in späteren Arbeiten zu beschreibenden PE.-Spektren der Halogen-methylacetylene, Monohalogen- und Dihalogen-diacetylene und verwandter Verbindungen möglich sein wird.

Zum besseren Verständnis des oberen Teils des Korrelationsdiagramms der Fig. 3 gehen wir davon aus, dass im Fall IV ($X=J$) die Bande 3 dem Orbital $\sigma(3)$, die Bande 4 dem Orbital $\sigma(4)$ (vgl. (1) mit $c \gg d$) zugeordnet werden muss. Von Baker & Turner [3] wurde gezeigt, dass im Fall des Acetyls die erste σ -Bande ($I = 16,4$ eV) dem symmetrischen Orbital σ_g , die zweite ($I = 18,4$ eV) dem antisymmetrischen Orbital σ_u zuzuordnen ist. Da σ_u aus Symmetriegründen keine Wechselwirkung mit dem bei tieferen Orbitalenergien liegenden symmetrischen $\sigma_g(C-C)$ -Orbital aufweisen kann, sondern nur durch ein partielles Zumischen des antibindenden, antisymmetrischen $\sigma_u^*(C-C)$ -Orbitals eine geringfügige Depression erleidet, darf angenommen werden, dass das ungestörte Basisorbital $\sigma(C-H)$ bei $A_{CH} = \langle \sigma(C-H) | \mathcal{H} | \sigma(C-H) \rangle \approx -18$ eV zu liegen kommt. Andererseits wurde in einer vorhergehenden Arbeit [2] gefunden, dass die fünfte Bande im PE.-Spektrum des Dijodacetyls ($^2\Sigma_u^+$) bei $I = 15,5$ eV auftritt. Eine analoge Überlegung wie oben liefert den Wert von ca. -15 eV für die Lage $A_{n(J)} = \langle n(J) | \mathcal{H} | n(J) \rangle$ des ungestörten Basisorbitals $n(J)$. Damit wird die Zuordnung von $\sigma(3)$ und $\sigma(4)$ mit $c \gg d$ zu den Banden 3 und 4 im PE.-Spektrum von IV erklärt.

Ersetzt man $X = J$ sukzessive durch $X = Br, Cl, F$, so wird man erwarten, dass sich A_{CH} um einen nur geringen Betrag nach negativeren Werten verschiebt (Weiterleitung des σ -induktiven Effekts des Halogenatoms), während $A_{n(X)}$ linear mit einer Steigung vom Betrag Eins als Funktion von $I(X)$, d.h. dem Ionisationspotential der freien Halogenatome X , absinkt. Somit dürfte $A_{n(F)}$ in etwa bei $A_{n(F)} = A_{n(J)} - (I(F) - I(J)) = -15 - (17,4 - 10,4) = -22$ eV zu liegen kommen. Die Leitlinien für A_{CH} und $A_{n(X)}$ schneiden sich somit im Intervall zwischen Br und Cl (vgl. Fig. 3). Die im PE.-Spektrum von I mit der zweiten π -Bande zusammenfallende Bande 3 ist somit einem Ionisationsprozess zuzuordnen, bei welchem das Elektron praktisch der C-H- σ -Bindung entstammt.

Experimentelles²⁾. – 1. *Darstellung der Monohalogenacetylene.* Die unter Schutzgas-Atmosphäre dargestellten Verbindungen wurden alle massenspektrometrisch [11] rein erhalten.

Fluoracetylen (I) wurde nach *Viehe & Franchimont* [12] aus 3 g 1,2-Dibrom-1-fluor-äthylen unter Helium-Atmosphäre dargestellt und gas-chromatographisch gereinigt.

Chloracetylen (II) wurde aus 4,5 g Quecksilber(II)-chloracetylid nach *Bashford, Emelée & Briscoe* [13] unter Helium-Atmosphäre dargestellt und folgendermassen gereinigt: Das Rohprodukt wurde in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Vakuum-Kühlfalle aufgefangen, die man anschliessend auf 10^{-2} Torr evakuierte. Bei -80° liess man das Rohprodukt in ein Volumen von 1 Liter expandieren, kondensierte es dann wieder bei -180° und pumpte erneut bis 10^{-2} Torr ab. Dieser Vorgang wurde noch zweimal wiederholt. Anschliessend destillierte man die Verbindung bei einer Badtemperatur von -115° durch eine auf -140° gehaltene Falle in eine weitere mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle, in der sich nach ca. 2 Std. die Hauptmenge kondensiert hatte. Es wurde so ca. 1,5 ml Chloracetylen als bei -80° wasserklare Flüssigkeit erhalten, deren Dampfdruckkurve zwischen -65° und -35° mit den Literaturangaben [13] gut übereinstimmte.

Bromacetylen (III) wurde nach *Bashford, Emelée & Briscoe* [13] aus 1,2-Dibromäthylen in zwei Ansätzen von je 5 g in Wasserstoff-Atmosphäre dargestellt. Das vereinigte, in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle aufgefangene Rohprodukt wurde bei 10^{-2} Torr fraktioniert. Die erste Fraktion (4,34 g) liess man bei 0° auf ein Volumen von 1 Liter expandieren. Nach der Kondensation bei -80° wurde wiederum auf 10^{-2} Torr abgepumpt und das Produkt durch eine auf -105° bis -115° gehaltene Falle in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle destilliert, in der sich die Hauptmenge kondensierte. Aus diesem Produkt wurden nun bei $-80^{\circ}/10^{-2}$ Torr die leichtflüchtigeren Verunreinigungen weitgehend abgesaugt. Der Druck über dem Rückstand sank dabei von anfangs 258 Torr allmählich bis auf 3 Torr. Der verbleibende, bei 0° gemessene Dampfdruck stimmt mit den Angaben der Literatur [13] überein. Es wurden so 1,59 g reines Bromacetylen erhalten, das bei -80° eine farblose kristalline Substanz darstellte.

Jodacetylen (IV) [10] [14] haben wir durch Jodierung von Acetylen in flüssigem Ammoniak dargestellt. 15,0 g Jod wurden portionsweise unter mechanischem Rühren in 80 ml flüssigem Ammoniak bei -40° gelöst. Das mittels konz. Schwefelsäure und einer Kühlfalle bei -80° vorgereinigte Acetylen wurde *rasch* durch die tiefgrüne Lösung bis zu ihrer vollständigen Entfärbung geblasen (etwa 3 Std.).

Nach Abdampfen des grössten Teils des Ammoniaks durch eine Cellophan-Membran wurde der Rückstand (ca. 20 ml) langsam mit 50 ml destilliertem Wasser unter Rühren im Reaktionsgefäss versetzt und zweimal mit je 60 ml Äther durch kräftiges Rühren extrahiert. Die vereinigten, über Magnesiumsulfat getrockneten Ätherauszüge wurden bei $-50^{\circ}/10$ Torr fraktioniert. Das gesuchte Produkt reicherte sich hauptsächlich in der letzten Fraktion (10–12 ml) an, die durch langsame Erhöhung der Badtemperatur von -40 auf 20° und einstündiges Stehenlassen gesammelt wurde. (Das Hauptreaktionsprodukt, Dijodacetylen [15] (Dampfdruck $20^{\circ}/0,2$ Torr), verblieb im Rückstand.) Die letzte Fraktion wurde in Mengen von 500 μ l gas-chromatographiert (siehe unten). Das bei -180° in einer Spiral-Falle aufgefangene Jodacetylen (250 mg, entsprechend 1,5% Ausbeute), das noch etwa 10% Äther enthielt, wurde unter Vakuum in 2 ml Heptan gelöst und in Mengen von 200–300 μ l erneut gas-chromatographiert. Das so erhaltene Jodacetylen (148 mg) kristallisierte in Form feiner, transparenter Nadeln vom Smp. $-14,0$ bis $-13,5^{\circ}$ (unkorr., im evakuierten Rohr); Dampfdruck: 66 Torr bei 0° C.

Nach Umkristallisieren des Rückstandes erhielt man reines Dijodacetylen in etwa 50-proz. Ausbeute.

Die Gas-Chromatographie des Jodacetylen erfolgte im Heliumstrom mittels einer 4 m langen Säule (innerer Durchmesser 6 mm, 25% Apiezon-L auf Chromosorb W, HMDS 60–80 mesh) (Kolonnen-Temp. 55° , Detektor-Temp. 80° , Temp. des Einlass- und Auslass-Systems 60°). Die Retentionszeit betrug 10 Min.

2. *Die Aufnahme der Photoelektron-Spektren* erfolgte auf einem modifizierten Instrument der Firma *Perkin-Elmer Ltd.* (Beaconsfield, England), das im wesentlichen nach den Angaben von *Turner* [16] gebaut war.

²⁾ Herrn E. Iversen möchten wir für seine Mithilfe bei der Darstellung der Verbindungen herzlichst danken.

Die Molekeln werden durch Photonen aus einer offenen He-Gasentladung ($584 \text{ \AA} = 21,21 \text{ eV}$) ionisiert. Die Photoelektronen werden in einem elektrostatischen Sektorfeld entsprechend ihrer kinetischen Energie abgelenkt (Fokussierungswinkel des Analysators $\pi/\sqrt{2}$, Radius 5,0 cm, Auflösung 0,02 eV bei 5,46 eV kinetischer Energie). Die Ordinate der PE.-Spektren entspricht der Zählrate der Photoelektronen in arbiträren Einheiten. Der Intensitätsabfall nach höheren Ionisationspotentialen ist teilweise apparativ bedingt. Alle Ionisationspotentiale wurden anhand der Signale eines Ar/Xe-Gemisches als internem Standard geeicht.

Die vorliegende Arbeit ist Teil des Projekts Nr. 2.120.69 SR des *Schweizerischen Nationalfonds*. Den Firmen *J. R. Geigy SA* und *Ciba AG* (Basel) danken wir für ihre Unterstützung.

Schliesslich dankt *J. Haink* der *Duisberg-Stiftung* für die Gewährung eines Stipendiums und *Else Kloster-Jensen* der *Universität Oslo* für den ihr zugestandenen Urlaub.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *J. A. Hashmall & E. Heilbronner*, *Angew. Chem.* **82**, 320 (1970).
- [2] *E. Heilbronner, V. Hornung & Else Kloster-Jensen*, *Helv.* **53**, 331 (1970).
- [3] *C. Baker & D. W. Turner*, *Chem. Commun.* **1967**, 797; *Proc. Roy. Soc. A* **308**, 19 (1968).
- [4] *E. Heilbronner, V. Hornung & K. A. Muszkat*, *Helv.* **53**, 347 (1970).
- [5] *T. Koopmans*, *Physica* **1**, 104 (1934); *W. G. Richards*, *J. Mass. Spectrom. and Ion Physics* **2**, 419 (1969).
- [6] *C. E. Moore (-Sitterley)*, «Atomic Energy Levels», U.S. Bureau of Standards, Circular 467, Vol. 1 bis 3 (1949, 1952, 1958).
- [7] *E. Heilbronner & H. Bock*, «Das HMO-Modell und seine Anwendung», Band I, Seite 200, Band II, Seite 178, Verlag Chemie, Weinheim 1969, 1970.
- [8] *D. C. Frost, C. A. McDowell & D. A. Vroom*, *J. chem. Physics* **46**, 4255 (1967); *W. C. Price*, *ibid.* **4**, 539, 547 (1936).
- [9] *G. R. Hunt & M. K. Wilson*, *J. chem. Physics* **34**, 1301 (1961).
- [10] *J. K. Brown & J. K. Taylor*, *Proc. chem. Soc.* **1967**, 13.
- [11] *Else Kloster-Jensen, C. Pascual & J. Vogt*, in Vorbereitung.
- [12] *H. G. Viehe & E. Franchimont*, *Chem. Ber.* **95**, 319 (1962).
- [13] *L. A. Bashford, H. J. Emeléus & H. V. A. Briscoe*, *J. chem. Soc.* **1938**, 1358.
- [14] *Else Kloster-Jensen*, *Tetrahedron Letters* **1969**, 5323.
- [15] *T. H. Vaughn & J. A. Nieuwland*, *J. Amer. chem. Soc.* **54**, 787 (1932).
- [16] *D. W. Turner*, *Proc. Roy. Soc. A* **307**, 15 (1968).

125. Sur l'acylation des méthylfluorènes IV [1]

Benzoylation du méthyl-4-fluorène

par **Louis Chardonens, Roland Dousse et Ernő Horwath**

Institut de chimie inorganique et analytique de l'Université de Fribourg

(11 V 70)

Summary. Benzoylation of 4-methylfluorene according to *Friedel-Crafts* in carbon disulfide with aluminium chloride yielded two benzoyl derivatives: 5-methyl-2-benzoyl-fluorene (II) (major product), and 4-methyl-2-benzoyl-fluorene (III). By oxidation II and III gave the corresponding 9-oxo-derivatives, the structure of the last compounds being proved by an independent way.

Dans les publications antérieures de cette série, il a été montré que la benzoylation du méthyl-1-fluorène selon *Friedel-Crafts* en milieu de sulfure de carbone se fait en position 2 [2]; celle du méthyl-2-fluorène, en position 7 [3]; et celle du méthyl-3-