

Günter Häfelinger¹⁾ und Andrew Streitwieser, Jr.

Lichtabsorptionsspektren von Carbanionen, III^{2,3)}

Berechnungen nach dem Hückelschen LCAO-MO-Verfahren und Bandenzuordnungen

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen und dem Department of Chemistry, University of California, Berkeley, USA

(Eingegangen am 4. März 1968)

■

Einfache HMO-Berechnungen ohne Berücksichtigung der Überlappungsintegrale ergeben mit der nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelten empirischen Beziehung $\Delta E = (20270 \cdot \Delta m + 2520)/\text{cm}$ eine gute Übereinstimmung zwischen den Wellenzahlen der längstwelligsten und soweit beobachtbar auch der kürzerwelligsten Absorptionsmaxima der Cäsiumsalze von Carbanionen in Cyclohexylamin und den entsprechenden HMO-Übergangsenergien. — Bei den Carbanionen mit C_{2v} -Symmetrie wird jeweils eine Bande großer Intensität beobachtet, wenn der berechnete Übergang in Richtung der längsten Molekülachse polarisiert ist, und eine Bande mit geringer Intensität, wenn er in der kurzen Molekülachse polarisiert ist. — Eine Verdrillung um die Bindung zum Carbeniat-Zentrum bei ungeraden alternierenden Carbanionen hat im Gegensatz zur experimentellen Beobachtung nach der HMO-Berechnung keine Auswirkung auf die Lage des längstwelligsten Absorptionsmaximums. Eine Verdrillung um die Bindung eines *p*-Phenyl-Substituenten ergibt dagegen in Übereinstimmung mit dem Experiment eine hypsochrome Verschiebung.

■

Die Lichtabsorptionsspektren von Carbanionen zeigen eine starke Abhängigkeit vom Gegenion^{4,5)} und vom Lösungsmittel^{4–7)} (s. Tab. 1), da in den zur Erzeugung beständiger Lösungen der Carbanionen benötigten Lösungsmitteln geringer Acidität die Salze nicht als freie solvatisierte Ionen, sondern als Ionenpaare vorliegen^{4,7,8)}.

1) Als NATO-Stipendiat in Berkeley, Kalifornien.

2) II. Mittel.: G. Häfelinger und A. Streitwieser, Jr., Chem. Ber. 101, 672 (1968).

3) I. Mittel.: G. Häfelinger und A. Streitwieser, Jr., Chem. Ber. 101, 657 (1968).

4) T. E. Hogen-Esch und J. Smid, J. Amer. chem. Soc. 88, 307 (1966).



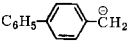


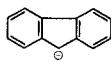
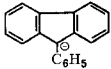

5) A. Streitwieser, Jr. und J. I. Brauman, J. Amer. chem. Soc. 85, 2633 (1963).

6) R. Waack und M. A. Doran, J. physic. Chem. 67, 148 (1963).

7) R. Waack, M. A. Doran und P. E. Stevenson, J. Amer. chem. Soc. 88, 2109 (1966).

8) J. F. Garst, D. Walmsley, C. Hewitt, W. R. Richards und E. R. Zabolotny, J. Amer. chem. Soc. 86, 412 (1964).

Tab. 1. Experimentelle Werte der Absorptionsmaxima von Carbanionen

Carbanion	Kation	Lösungs- mittel	λ_{\max} [m μ]	ϵ_{\max}	$f^{(a)}$	Literatur	
1 	Li	THF	315	4 570		9)	
	Na	THF	375 ^{b)} 310–320	3 000		10) 9, 10)	
2 	Li	THF	330	9 550		9)	
	Na	THF	355	12 000	0.29	11, 2)	
	Cs	CHA	485 470 } —	1 500 qualit.	0.03	2)	
3 	Cs	CHA	474 ~435	21 400 ~3 000	0.30	2) vgl. S. 2793	
4 	e)	Äther	434	22 000		12)d)	
	K	NH ₃	440	40 000		13)	
	Cs	CHA	443	47 100	0.56	3)	
5 	Li	THF	425	9 300		9)	
	Na	Äther	500 393	18 600 3 700		14)d)	
	e)	e)	478 410	5 800 7 500		12)d)	
	K	NH ₃	475 —	15 000 —		13)	
	Cs	CHA	495 422 488	25 000 13 600 28 000	0.2 0.48	3)	
	6 	Li	THF	349	9 600		4)e)
		Na	THF	356	10 800		
K		THF	362	—			
Cs		THF	364	12 000			
(C ₄ H ₉) ₄ N		THF	368	—			
Li		Dioxan	346	—		4)e)	
Li		Toluol	348	—			
Li		DME ^{d)}	373	—			
Li		Pyridin	373	—			
Li		DMSO	373	—			
K		NH ₃	367	8 000		13)	
Li		CHA	—	—		15)	
				452 477 510	1 080 1 300 827		
Cs		CHA		367 425 452 476 508	10 450 560 950 1 200 820	0.08 0.02	3)
7 		Li	CHA	—	—		16)
				452 487 520	1 950 2 280 1 690		
	Cs	CHA		371 398 455 484 516	19 700 23 200 1 730 2 140 1 670	0.26 0.18 0.035	17)
8 	Li	CHA	371	1 263		18)	
	Cs	CHA	372	1 140	0.023	17)	

a) Oszillatorenstärke, vgl. I. c.³⁾. — b) Von *Waack* und *Doran*⁹⁾ einem Polymerisationsprodukt zugeschrieben. — c) Nicht angegeben. — d) Vermutlich keine quantitative Erzeugung des Anions. — e) Keine Zahlenwerte für die langwelligen Banden angegeben. — f) 1,2-Dimethoxy-äthan.

In diesen Lösungsmitteln mit geringen Dielektrizitätskonstanten treten nach *Hogen-Esch* und *Smid*⁴⁾ in Abhängigkeit vom Kation zwei verschiedene Ionenpaare, das Kontakt-Ionenpaar und das durch eine Solvathülle getrennte Ionenpaar, auf. Beide unterscheiden sich in der Lage des Absorptionsmaximums und können einzeln oder in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht beobachtet werden. Nach *Waack* et al.⁷⁾ wird die Lichtabsorption des Kontakt-Ionenpaares zusätzlich durch eine Wechselwirkung zwischen Carbanion und Kation beeinflusst. Durch eine Koordination des Kations als Lewis-Säure an das π -Konjugationssystem des Carbanions wird die Energie von dessen Grundzustand erniedrigt. Das Ausmaß der dadurch bewirkten hypsochromen Verschiebung hängt aber von der gleichzeitigen Bindung von Lösungsmittelmolekülen an das Kation ab. Dieser Effekt ist am größten beim Lithium-Kation und nimmt mit zunehmendem Ionenradius ab. Cäsiumsalze von Carbanionen in THF⁴⁾ und in Cyclohexylamin (CHA)³⁾ sind nun Prototypen des wenig durch Koordination gestörten Kontakt-Ionenpaares. Z. B. liegt das Absorptionsmaximum des Kontakt-Ionenpaares des Fluorenylcäsiums mit 364 m μ bereits sehr nahe der Absorption von 373 m μ des durch eine Solvathülle getrennten Ionenpaares des Fluorenylcäsiums. Dagegen absorbiert das Kontakt-Ionenpaar Fluorenyllithium bei 349 m μ ⁴⁾. Die Extrapolation ergibt für das freie solvatisierte Fluorenyl-Anion ein Absorptionsmaximum bei 374 m μ ⁴⁾.

Wir betrachten daher die Spektren der Cäsiumsalze von Carbanionen in CHA^{2,3)} (s. Tab. 1) als gute Näherungen für die freien Carbanionen, deren Absorptionen etwas längerwellig zu erwarten wären. Außerdem schaltet die Messung der Spektren unter einheitlichen Bedingungen³⁾ die komplizierten Ionenpaar-Gleichgewichte aus, falls diese sich nicht noch als spezifisch strukturabhängig erweisen sollten.

1. LCAO-MO-Berechnungen nach Hückel

Die Absorptionsbanden der Carbanionen (s. Tab. 1) besitzen Extinktionswerte im Maximum von 10^3 bis 10^4 und Oszillatorenstärken von 0.1 bis 0.6, so daß sie erlaubten π - π^* -Singulettübergängen zuzuordnen sind^{19a)}.

Die Lage des Maximums der längstwelligsten π - π^* -Bande entspricht beim einfachen Hückelschen Molekülorbitalverfahren (HMO-Verfahren) der Anregungsenergie des π -Elektronenübergangs vom höchsten besetzten Molekülorbital (MO) mit der Energie

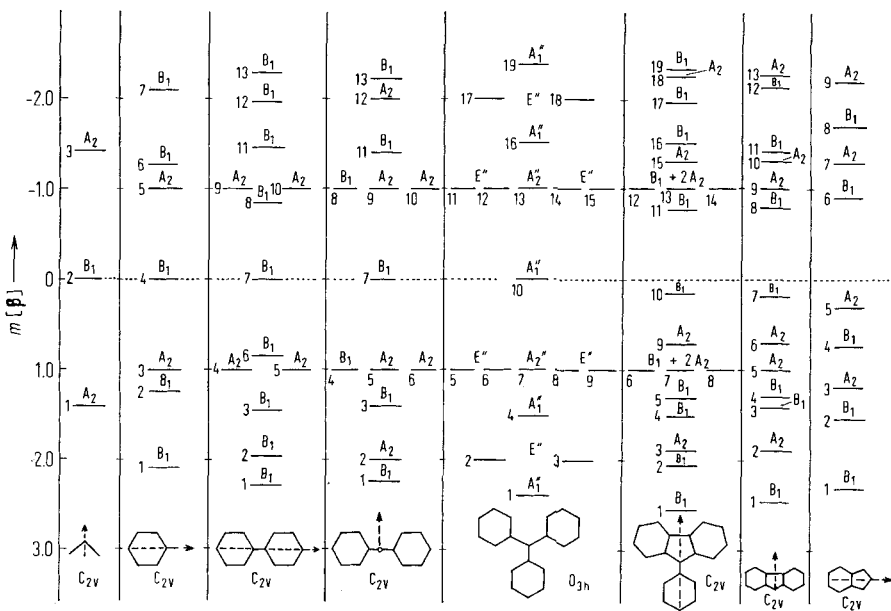
- 9) *R. Waack* und *M. A. Doran*, J. Amer. chem. Soc. **85**, 1651 (1963).
- 10) *K. Kuwata*, Bull. chem. Soc. Japan **33**, 1091 (1960).
- 11) *R. Asami*, *M. Levy* und *M. Swarc*, J. chem. Soc. [London] **1962**, 361.
- 12) *S. F. Mason*, Quart. Rev. **15**, 336 (1961).
- 13) *V. Astaf'ev* und *A. I. Shantenshtein*, Optics and Spectroscopy (English Edition) **6**, 410 (1959).
- 14) *L. C. Anderson*, J. Amer. chem. Soc. **57**, 1673 (1935).
- 15) *A. Streitwieser, Jr.*, *J. I. Brauman*, *J. H. Hammons* und *A. H. Pudjaatmaka*, J. Amer. chem. Soc. **87**, 384 (1965).
- 16) *A. Streitwieser, Jr.* und *J. I. Brauman*, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2633 (1963).
- 17) *A. Streitwieser, Jr.*, *E. Cuiffarin* und *J. H. Hammons*, J. Amer. chem. Soc. **89**, 63 (1967).
- 18) *A. Streitwieser, Jr.*, *J. H. Hammons*, *E. Cuiffarin* und *J. I. Brauman*, J. Amer. chem. Soc. **89**, 59 (1967).
- 19) *H. A. Staab*, Einführung in die theoretische organische Chemie, 2. Aufl., a) S. 299, b) S. 326, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1968.

$\epsilon_i = \alpha + m_i\beta$ zum ersten unbesetzten MO (mit $\epsilon_j = \alpha + m_j\beta$) und berechnet sich nach Beziehung (1)^{20a)}.

$$\Delta E = (m_j - m_i)\beta = \Delta m \cdot \beta \quad (1)$$

Bei ungeraden alternierenden Kohlenwasserstoff-Konjugationssystemen sind sowohl nach HMO^{20b)} als auch nach halbempirischen SCF-Berechnungen²¹⁾ nach *Pariser, Parr* und *Pople* die bindenden und antibindenden MO jeweils paarweise symmetrisch um ein nichtbindendes MO (NBMO) angeordnet.

Daraus folgt, daß bei ungeraden alternierenden Kohlenwasserstoff-Ionen die Carbanionen dieselben Lichtabsorptionsspektren zeigen sollten wie die entsprechenden Carbenium-Kationen; denn bei ersteren erfolgt der längstwellige π - π^* -Übergang durch die Anregung eines π -Elektrons vom höchsten besetzten MO, dem NBMO, zum ersten unbesetzten antibindenden MO. Beim entsprechenden Carbenium-Kation wird das π -Elektron vom letzten besetzten bindenden MO in das NBMO angeregt. Beide Übergangsenergien sind jedoch gleich groß.



[C 87/68.1]

Abbildung 1. π -Elektronenenergieniveaus (in Einheiten von β) und Symmetrien der MO planarer Carbanionen-Modelle nach einfachen HMO-Berechnungen^{22,23)}. (Die veröffentlichten LCAO-MO-Eigenfunktionen der entarteten Energieniveaus des Triphenylmethyl⁻²²⁾ und des 9-Phenyl-fluorenyl-Systems²³⁾ sind Linearkombinationen der entsprechenden symmetrieorientierten MO-Eigenfunktionen)

²⁰⁾ A. Streitwieser, Jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, a) S. 207ff.; b) S. 226ff.; c) S. 105; d) S. 205; e) S. 229; f) S. 213; g) S. 215ff., J. Wiley & Sons, New York 1961.

²¹⁾ H. C. Longuet-Higgins und J. A. Pople, *Proc. phys. Soc. Sect. A* **68**, 591 (1955).

²²⁾ C. A. Coulson und A. Streitwieser, Jr., *Dictionary of π -Electron Calculations*, Pergamon Press, New York 1966.

²³⁾ A. Streitwieser, Jr. und J. I. Brauman, *Supplemental Tables of Molecular Orbital Calculations*, Pergamon Press, New York 1966.

Eine theoretische Untersuchung der Carbanionenspektren gilt daher zwangsläufig auch für die Spektren der entsprechenden Carbenium-Ionen.

In Abbild. 1 sind die nach dem einfachen HMO-Verfahren berechneten^{22,23)} π -Energieniveaus der MO für planare Modelle der im folgenden betrachteten Carbanionen graphisch dargestellt. Bei der Berechnung wurden alle Bindungen als gleich lang und das Carbenium-Zentrum als sp^2 -hybridisiert angenommen. Es wurden alle $\alpha_{cc} = 0$, $\beta_{cc} = \beta$ für Nachbarn, und $\beta_{cc} = 0$ in allen anderen Fällen gesetzt sowie alle Überlappungsintegrale vernachlässigt.

2. Lage der Absorptionsmaxima

In Tab. 2 sind den experimentellen Absorptionsmaxima der Carbanionen und Carbenium-Kationen die berechneten HMO-Übergangsenergien für π - π^* -Übergänge, die kleiner als 1.5β sind, gegenübergestellt.

Die aus den Werten für die Carbanionen ermittelten empirischen β -Werte zeigen in Anbetracht der grob vereinfachenden Hückelschen Einelektronentheorie eine erstaunlich gute Konstanz (Mittelwert: $\beta = 22300 \pm 640/\text{cm}$). Nur beim Fluorenyl-Kation stimmen Berechnung und Experiment nicht überein.

Geringe Abweichungen zeigen das Benzyl-, Diphenylmethyl- und Triphenylmethyl-Anion (**2**, **4** und **5**) und die entsprechenden Carbenium-Kationen. Alle sechs Verbindungen besitzen nach der HMO-Berechnung dieselbe Übergangsenergie für den längstwelligen π - π^* -Übergang. Die beobachteten Spektren lassen jedoch deutliche Unterschiede sowohl in der Lage der Maxima als auch bei den Bandenintensitäten erkennen.

Zwischen der Carbanionenreihe und der Carbenium-Kationenreihe verlaufen die Intensitäten parallel, jedoch absorbieren die Kationen, wie bereits berichtet^{9,19b,24)}, bei etwas kürzeren Wellenlängen als die Carbanionen, was wahrscheinlich auf unterschiedliche effektive Elektronegativitäten zurückzuführen ist⁹⁾. Eine Ausnahme bildet in dieser Reihe das Diphenylmethyl-System mit gleicher Lage des Absorptionsmaximums beim Kation und beim Anion **4**.

Die experimentellen Unterschiede in der Lage der Absorptionsmaxima der Carbanionen **2**, **4** und **5** können im wesentlichen vier Ursachen haben:

- 1) Eine Störung der Planarität des π -Konjugationssystems (insbesondere zwischen Verbindung **4** und **5**);
- 2) Gegenseitige Abstoßung der π -Elektronen;
- 3) Die Konfigurationswechselwirkung der angeregten Zustände, die besonders bei den energetisch 3fach bzw. 5fach entarteten Übergängen der Verbindungen **4** und **5** einen großen Einfluß haben sollte;
- 4) Unterschiedliche Kationen-Anionen-Wechselwirkung im Kontakt-Ionenpaar in Abhängigkeit von der Struktur des Carbanions.

Von diesen Effekten kann nur der erste im Rahmen der Hückelschen MO-Theorie behandelt werden. Der Einfluß des zweiten und dritten wird in der folgenden Mitteilung²⁵⁾ mittels halbempirischer SCF-Berechnungen untersucht, während der vierte experimentell noch nicht nachgewiesen ist.

²⁴⁾ J. Rosenbaum und M. C. R. Symons, J. chem. Soc. [London] **1961**, 1.

²⁵⁾ G. Häfeling und A. Streitwieser, Jr., IV. Mitteil., in Vorbereitung.

Tab. 2. Experimentelle und berechnete Lage der Absorptionsmaxima von Carbanionen und den entsprechenden Carbenium-Kationen (Übergangsenergien kleiner als 1.5 β)

Verbindung	Gegenion	Carbanion ^{a)} λ_{\max} [cm ⁻¹]	HMO-Berechnung			Carbenium-Kation			Lit.
			β für Carbanion [cm ⁻¹]	Übergangsenergie Δm [β]	β für Kation [cm ⁻¹]	λ_{\max} [cm ⁻¹]	λ_{\max} [m μ]	ϵ_{\max}	
Alternierend:									
1 Allyl-	Li	31 750	22 450	1.414	25 900	36 630	273	4 700	24)
2 Benzyl-	Cs	21 280	21 280	1.000	(25 640)	(25 640)	(390) ^{b)}	(1 400)	26)
	Na	28 170	22 370	1.259	(24 360)	(30 670)	(326) ^{b)}	(11 000)	
3 <i>p</i> -Phenylbenzyl-	Cs	21 100	24 500	0.844					
		23 000 — ^{c)}	23 000 —	1.000 1.458					
4 Diphenylmethyl-	Cs	22 570	22 570	1.000 ^{d)}	22 730	22 730	440	38 000	26)
		— ^{c)}	—	1.414	24 220	34 250	292	2 900	
5 Triphenylmethyl-	Cs	20 490 23 700 } 22 100	22 100	1.000 ^{e)}	24 060	{ 23 310 24 810	429 403	38 700 38 700	26)
Nichtalternierend:									
				Übergangsenergie Δm					
				Anion [β]	Kation [β]				
8 Indenyl-(1)-	Cs	26 880	22 460	1.197	0.434 0.899 1.250				
6 Fluorenyl-(9)-	Cs	21 010 ^{f)}	21 160	0.993	0.524 ^{g)}	15 270	655 ^{f)}	1 200	27)
		27 250	23 070	1.181	0.819 ^{h)}	20 660	484	800	
		— ^{c)}	—	1.499	1.112 1.233 1.516 } 1.499	30 300	330	4 160	
7 9-Phenylfluorenyl-(9)-	Cs	20 660 ^{f)}	22 290	0.927 ²³⁾	0.563 ²³⁾				
		25 130 26 950 } 22 820	22 820	1.141 ^{d)}	0.859 1.167 1.375				
		—				—	1.490	1.490	
Mittelwert (ohne 3):			22 300 \pm 640						

^{a)} Vgl. Tab. 1 wegen der Angabe des Lösungsmittels und der Werte für λ_{\max} in m μ .

^{b)} Wert für das Cumyl-Kation. Das Maximum einer Lösung von Benzhydrof in konz. Schwefelsäure bei 470 m μ wurde von Olah et al.²⁶⁾ einem Polymerisationsprodukt zugeschrieben.

^{c)} Bereich in Cyclohexylamin nicht zugänglich.

^{d)} Dreifach entarteter Übergang.

^{e)} Fünffach entarteter Übergang.

^{f)} Hauptmaximum.

^{g)} Daraus berechnetes β = 29 140/cm, aus dem O—O-Übergang bei 800 m μ folgt β = 23 800/cm.

^{h)} Daraus berechnetes β = 25 290/cm.

26) G. A. Olah, C. U. Pittman, Jr., R. Waack und M. Doran, J. Amer. chem. Soc. **88**, 1488 (1966).

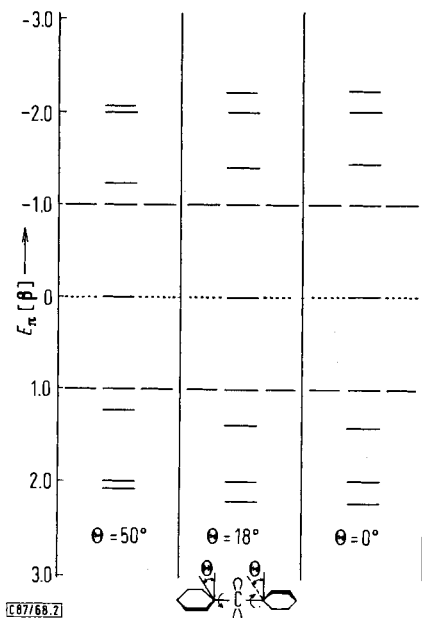
27) N. C. Deno, J. J. Jaruzelski und A. Schriesheim, J. org. Chemistry **19**, 155 (1954).

a) Verdrillung um die Bindungen zum Carbeniat-Zentrum

Experimentell wurde beim Chromophor des Diphenylmethyl-Anions eine bathochrome Verschiebung mit zunehmender Verdrillung um die Bindungen zwischen den Phenylringen und dem Carbeniat-Zentrum beobachtet³⁾, während andererseits bei den Carbenium-Kationen die hypsochrome Verschiebung beim Übergang vom Diphenylmethyl-Kation zum Triphenylmethyl-Kation auf eine stärkere Verdrillung des Triphenylmethyl-Kations zurückgeführt wurde²⁸⁾.

Die Ergebnisse einer HMO-Berechnung für das Diphenylmethyl-Anion mit gestörter Planarität sind in Abbild. 2 dargestellt. Dabei wurde nach Beziehung (2)^{20c)} eine Verdrillung zwischen dem p-Orbital des Carbeniat-Kohlenstoffatoms und den π -Systemen der beiden Phenylringe um 18 bzw. 50° angenommen.

$$\beta_{\Theta} = \beta \cdot \cos \Theta \quad (2)$$



Abbild. 2. Einfluß der Verdrillung auf die Lage der Energieniveaus des Diphenylmethyl-Anions²⁹⁾

Durch die Verdrillung rücken die Energieniveaus der bindenden und antibindenden MO symmetrisch gegen die Grenzwerte $\pm 2.0\beta$ und $\pm 1.0\beta$, die die Energieniveaus des Benzols darstellen. Die Energie der für die längstwellige Absorptionsbande verantwortlichen MO, das NBMO und die dreifach entarteten energieärmsten antibindenden MO werden jedoch durch die Verdrillung nicht beeinflusst.

²⁸⁾ H. Jaffé und M. Orchin, Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy, 1. Aufl., S. 458, J. Wiley & Sons, New York 1962.

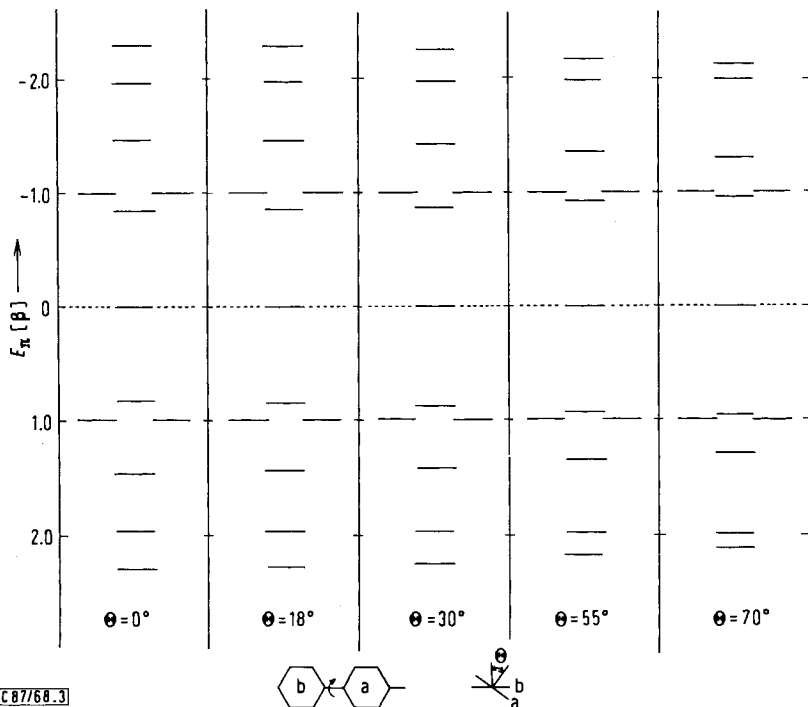
²⁹⁾ Die Berechnungen wurden mit einem HMO-Programm von J. I. Brauman am Rechenzentrum der University of California in Berkeley durchgeführt.

Dasselbe Verhalten wird für das Benzyl- und Triphenylmethyl-Anion berechnet und wurde von *Mason* und *Grinter*³⁰⁾ für die entsprechenden Carbenium-Kationen durch qualitative Symmetriebetrachtungen abgeleitet.

Die HMO-Berechnung kann somit keine Erklärung für die experimentell beobachtete Variation der Lage des längstwelligsten Maximums der Verbindungen **2**, **4** und **5** geben. Ebenfalls nicht erklärt wird durch die HMO-Berechnung das Auftreten von zwei Banden beim längstwelligsten Übergang des Triphenylmethyl-Chromophors und beim kurzwelligen Übergang des 9-Phenyl-fluorenyl-(9)-Anions^{2,3)}.

b) Verdrillung um die Bindung zum *p*-Phenyl-Substituenten

Die Ergebnisse von HMO-Berechnungen*) für das *p*-Phenyl-benzyl-Anion (**3**) unter der Annahme verschiedener Verdrillungswinkel θ um die Bindung zum Phenyl-Substituenten nach Gleichung (2) sind in Abbild. 3 graphisch dargestellt.



Abbild. 3. Auswirkung der Verdrillung um die Bindung zum *p*-Phenyl-Substituenten auf die Lage der Energieniveaus des *p*-Phenyl-benzyl-Anions

*) Die Berechnungen wurden mit dem HMO-Programm von *J. I. Brauman* am Rechenzentrum der Universität Tübingen durchgeführt.

³⁰⁾ *S. F. Mason* und *R. Grinter* in *G. W. Gray*, *Steric Effekte in Conjugated Systems*, S. 52, Academic Press, New York 1958.

Die Verdrillung bewirkt eine Erhöhung der Energie des ersten unbesetzten MO, während das besetzte NBMO unbeeinflusst bleibt. Damit ergibt die Berechnung eine hypsochrome Verschiebung als Folge der Verdrillung bei 3. Aus der geringen Intensität der längstwelligeren Bande wurde bereits auf eine Verdrillung geschlossen²⁾. Die hypsochrome Verschiebung als Folge der Störung der Planarität ergibt einen zu hohen β -Wert für 3 in Tab. 2. Mit Hilfe der in Tab. 3 dargestellten Beziehung zwischen Verdrillungswinkel Θ und berechneter Lage des Absorptionsmaximums kann aus dem experimentellen Wert von 21 100/cm unter Zugrundelegung des durch Mittelung erhaltenen $\beta = 22300 \pm 640/\text{cm}$ ein Verdrillungswinkel von $65 \pm 15^\circ$ abgeleitet werden.

Dieser Wert darf in seiner Genauigkeit nicht überbewertet werden, da die HMO-Berechnung die spektroskopische Auswirkung der zweifellos verlängerten Bindung zwischen den Phenylringen nicht berücksichtigt. Die Berechnung zeigt jedoch, daß der Phenyl-Substituent trotz der Verdrillung am absorbierenden π -Konjugationssystem beteiligt ist. Unter Zugrundelegung der nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelten Formel (5) (s. S. 2797) ergibt sich aus der beobachteten Absorption eine Verdrillung um $50 \pm 15^\circ$.

Tab. 3. Zusammenhang zwischen Verdrillungswinkel Θ und Wellenzahl der längstwelligeren Bande des *p*-Phenyl-benzyl-Anions

Verdrillungs- winkel Θ in Grad	HMO-Übergangs- energie Δm [β]	berechnete Lage des mit $\beta = 22300/\text{cm}$ [cm^{-1}]	Absorptionsmax. nach (5) [cm^{-1}]
0	0.8436	18810	19630
18	0.8524	19010	19800
30	0.8681	19370	20120
40	0.8871	19780	20510
50	0.9109	20310	20990
55	0.9244	20610	21260
60	0.9385	20930	21550
70	0.9670	21560	22130
80	0.9904	22090	22600
90	1.0000	22300	22800

Die Berechnung ergibt noch einen zweiten, doppelt entarteten Übergang bei 1.000β . Das beobachtete Spektrum²⁾ (s. Abbild. 4) zeigt eine deutliche Asymmetrie der Bande im kurzwelligen Teil. In Abbild. 4 wurde der langwellige Zweig der Bande um eine Achse bei $473\text{ m}\mu$ geklappt (---) und die Differenz zwischen diesem und dem beobachteten Spektrum (—) gebildet (- · - · -). Es zeigt sich eine schwache Bande mit einem Maximum bei ca. $435\text{ m}\mu$ mit $\epsilon_{\text{max}} = 3000$, die dem berechneten Übergang entsprechen sollte.

Die hier als planar betrachteten Carbanionen gehören alle bis auf das Triphenylmethyl-Anion (D_{3h}) der Punktgruppe C_{2v} an. Bei diesen Systemen sind alle π - π^* -Übergänge³³⁾ erlaubt und jeweils parallel oder senkrecht zur C_2 -Achse polarisiert.

Tab. 4. Symmetrien, Polarisationsrichtung und Intensitäten der π - π^* -Übergänge

Anion	Punktgruppe	Übergang ^{a)}		Übergangsenergie Δm [β]	Symm.-klasse ³³⁾	Polarisation zur C_2 -Achse		beobachtete Intensität		
		Anion	Kation			zur längsten Molekülachse	zur kürzesten Molekülachse	Carbanion ^{b)} ϵ_{\max}	Carbenium-Kation ^{c)} ϵ_{\max}	
Allyl-	C_{2v}	2→3	1→2	1.414	B_2	\perp		4 570	4 700	
Benzyl-	C_{2v}	4→5	3→4	1.000	B_2	\perp	\perp	1 500	0.03	1 400 ^{d)}
		4→6	2→4	1.259	A_1			12 000	0.29	11 000 ^{d)}
<i>p</i> -Phenylbenzyl-	C_{2v}	7→8	6→7	0.844	A_1			21 400	0.30	
		7→9	4→7	1.000	B_2	\perp	\perp	3 000		
		7→10	5→7	1.000	B_2	\perp	\perp			
		7→11	3→7	1.458	A_1					
Diphenylmethyl-	C_{2v}	7→8	4→7	1.000	A_1		\perp			
		7→9	5→7	1.000	B_2	\perp		47 100	0.56	38 000
		7→10	6→7	1.000	B_2	\perp				
		7→11	3→7	1.414	A_1		\perp			2 900
Triphenylmethyl-	D_{3h}	10→11	5→10	1.000	E''	verboten	u. \perp	28 000	0.48	38 700
		10→12	6→10		A_2''		—	—	—	
		10→13	7→10	1.000	E''		u. \perp			
		10→14	8→10	1.000						
		10→15	9→10						13 600	0.2
Indenyl(1)-	C_{2v}	5→6		1.197	B_2	\perp	\perp	1 140	0.023	
Fluorenyl(9)-Anion:	C_{2v}	7→8		0.993	A_1		\perp	1 200	0.02	
		7→9		1.181	B_2	\perp		10 450	0.08	
		7→10		1.499	B_2	\perp				
		Kation :	6→7	0.524	B_2	\perp				1 200
		5→7	0.819	B_2	\perp				800	
		4→7	1.112	A_1		\perp				
9-Phenylfluorenyl(9)-	C_{2v}	10→11		0.927	A_1		} ^{e)} {	2 140	0.035	
		10→12			B_2	\perp		23 200	0.18	
		10→13	1.141		A_1			19 700	0.26	
		10→14		A_1						
		9→11	1.490	B_2	\perp					

a) Vgl. Abbild. 1. b) Vgl. Tab. 1. c) Vgl. Tab. 2. d) Cumyl-Kation. e) Die Molekülachsen || und \perp zur C_2 -Achse sind gleich lang.

In Tab. 4 sind die Polarisationsrichtung und die experimentell beobachtete Intensität der π - π^* -Übergänge der Carbanionen und der Carbenium-Kationen angegeben. Es ist ersichtlich, daß eine Bande mit hoher Intensität auftritt, wenn der Übergang parallel zur längsten Molekülachse polarisiert ist und eine Bande mit geringer Intensität, wenn der Übergang in Richtung der kurzen Molekülachse polarisiert ist.

³³⁾ Die Symmetrieklasse der Übergänge ist bestimmt durch das direkte Produkt der irreduziblen Darstellungen der Symmetrieklasse des MO_1 aus dem ein Elektron entfernt wurde, und des MO , das das Elektron aufnimmt. Die Symmetrieklassen der HMO sind in Abbild. 1 eingetragen.

Diese Regel steht in Einklang mit Messungen in der Polymethinreihe^{19b}), nach denen die Intensität des längstwelligeren, längspolarisierten π - π^* -Überganges proportional der Länge des π -Konjugationssystems ist.

Eine Ausnahme von der Regel scheint beim 9-Phenyl-fluorenyl-(9)-cäsium (7) vorzuliegen. Die Ausdehnung des π -Elektronensystems ist parallel und senkrecht zur C_2 -Achse gleich groß. Die parallel zur C_2 -Achse polarisierte längstwellige Bande zeigt aber eine geringere Intensität als die beiden kurzwelligen Banden, die einem aufgespaltenen dreifach entarteten Übergang entsprechen. Die Intensität der längstwelligen Bande ist jedoch doppelt so groß wie bei Fluorenyl-(9)-cäsium. Da bei 7 der 9-Phenylsubstituent um die Bindung zum Carbeniat-Zentrum verdrillt ist²⁾, kann deshalb die beobachtete Intensität der längstwelligen Bande zu gering sein.

Beim Fluorenyl-Kation bestehen Schwierigkeiten bei der Zuordnung der beobachteten Bande bei 330 $m\mu$. Die starke Intensität spräche für den 6 \rightarrow 8-Übergang, die Lage des Maximums würde jedoch besser mit dem 3 \rightarrow 7-Übergang übereinstimmen. Die Zuordnung bleibt daher der folgenden Mitteilung²⁵⁾ überlassen.

Die Symmetrieklasse des längstwelligen Überganges des *p*-Phenyl-benzylcäsiums (3) bei 474 $m\mu$ zeigt, daß diese Bande der bathochrom verschobenen intensiven Bande des Benzyl-Anions (2) bei 355 $m\mu$ entspricht. Die schwache langwellige Absorptionsbande von 2 bei 470 $m\mu$ tritt bei 3 um 435 $m\mu$ auf (vgl. Abbild. 4).

Beim Diphenylmethylcäsium ist der längstwellige Übergang dreifach entartet. Da zwei davon mit hoher Intensität und einer mit geringer Intensität nach unserer Regel auftreten sollte, erscheint die ungewöhnlich hohe Intensität der Bande erklärt. Die Vorhersage, daß der kurzwellige Übergang mit geringer Intensität auftreten soll, wird durch das Spektrum des Diphenylmethyl-Kations bestätigt.

Beim Triphenylmethyl-Anion mit D_{3h} -Symmetrie ist von dem fünffach entarteten Übergang einer symmetrieverboten, die vier anderen bilden je zwei Gruppen von E'' -Symmetrie, die im beobachteten Spektrum aufgespalten sind. Beide Banden sind in der Ebene des Moleküls orientiert, d. h. unsere Regel ist nicht anwendbar. (Diese gruppentheoretische Aussage gilt auch für eine gleichmäßig verdrillte propellerartige Anordnung von D_3 -Symmetrie.)

4. Ermittlung des empirischen HMO-Parameters

Um aus HMO-Berechnungen zahlenmäßige Vorhersagen machen zu können, muß der empirische Parameter β bestimmt werden. Dieser besitzt je nach Problemstellung unterschiedliche Werte²⁰⁾, da durch die empirische Ermittlung von β die drastischen Vereinfachungen der Hückelschen Näherung weitgehend kompensiert werden können.

Für die Berechnung der Elektronenspektren der Carbanionen und Carbenium-Ionen sind unterschiedliche β -Werte ermittelt worden.

Bingel³⁴⁾ hat für eine HMO-Berechnung des Benzyl-Anions und Benzyl-Kations ein aus dem Benzolspektrum ermitteltes $\beta = 24250/cm$ verwendet. Die Kohlenwasserstoff-Ionen können jedoch infolge der veränderten Ladung der π -Elektronensysteme

³⁴⁾ W. Bingel, Z. Naturforsch. **10a**, 462 (1955).

(Elektronenüberschuß bei den Carbanionen und damit verstärkte Elektronenabstoßung sowie Elektronenmangel bei den Carbenium-Kationen) einen anderen Parameter erfordern als den der neutralen Kohlenwasserstoffe. *Heilbronner et al.*^{35,36} haben für die längstwelligsten Absorptionsbanden von Carbenium-Kationen der Tropylium-Reihe (nichtalternierend) $\beta = 22370/\text{cm}$ ³⁵) bzw. $23000/\text{cm}$ ³⁶) und die Beziehung $\Delta E = (23850 \Delta m + 1750)/\text{cm}$ ermittelt.

Streitwieser^{20e)} zeigte, daß sowohl Carbanionen als auch Carbenium-Kationen eine Proportionalität zwischen berechneter HMO-Übergangsenergie und der Wellenzahl des längstwelligsten Überganges mit der Beziehung $\Delta E = (16500 \Delta m + 1750)/\text{cm}$ ergeben. In einer späteren Arbeit¹⁶⁾ wurde jedoch für einen kleinen Bereich ($\Delta m = 0.7$ bis 1.0) keine befriedigende Beziehung für die Spektren der Cäsiumsalze von Carbanionen in CHA beobachtet.

Die Konstanz der β -Werte in Tab. 2 (S. 2790) sowie die Zuordnungshilfe für die Spektren nach dem oben beschriebenen Verfahren ließen es sinnvoll erscheinen, in Anbetracht der unterschiedlichen Literaturwerte einen neuen β -Wert zu ermitteln.

In Tab. 5 sind experimentelle Spektrenwerte für Carbanionen und deren HMO-Übergangsenergien zusammengestellt, die die in Tab. 2 angegebenen Werte ergänzen. Die Werte der Tabellen 2 und 5 sind in Abbild. 5 graphisch dargestellt.

Die Ausgleichsgerade wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt³⁷⁾. Ihre Gleichung ist in (5) angegeben.

$$\Delta E = (20270 \cdot \Delta m + 2520)/\text{cm} \quad (5)$$

Wie bei vielen Beziehungen dieser Art, geht die Ausgleichsgerade nicht durch den Koordinatenursprung^{20f)}.

Bei Carbanionen, die Banden mit Schwingungsstruktur aufweisen (Anionen vom Fluorenyl-Typ), wurden nicht wie in I. c.¹⁶⁾ die theoretisch berechneten O—O-Übergänge, sondern die Franck-Condon-Übergänge, d. h. jeweils die Schwingungsbande mit höchster Intensität, ausgewählt, da bei Banden ohne Feinstruktur das Absorptionsmaximum dem Franck-Condon-Übergang entspricht. Somit ist die Kontinuität im Vergleich für viele Verbindungen gewahrt.

Die mittlere Abweichung der Beziehung (5) ($\sigma_{\Delta E}$) beträgt für 26 Werte der Abbild. 5 $930/\text{cm}$. Der Bereich, der den wahren Mittelwert der Ausgleichsgerade mit 99.73 proz. Wahrscheinlichkeit enthält, ist somit nach³⁸⁾ durch (6) gegeben.

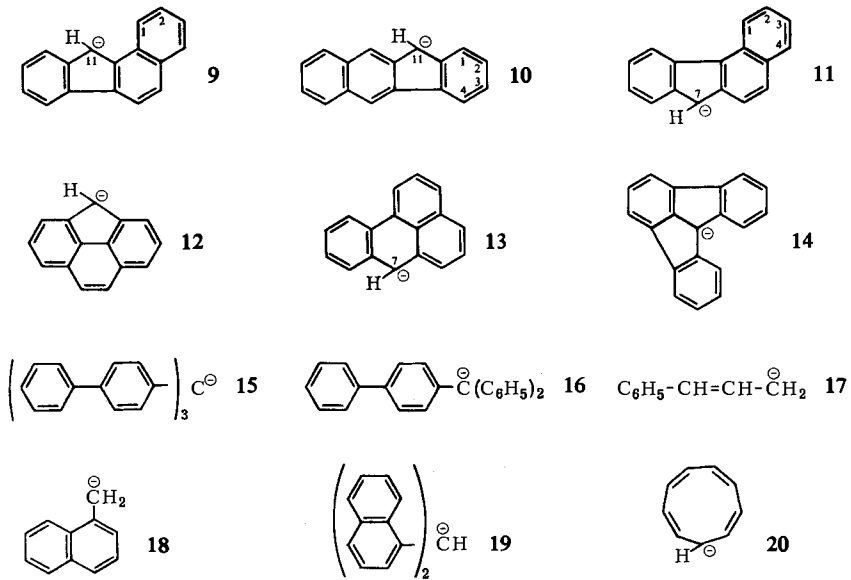
$$\frac{\sigma_{\Delta E}}{\sqrt{26}} \cdot 3.33 = 610/\text{cm} \quad (6)$$

³⁵⁾ *D. Meuche, H. Strauss und E. Heilbronner*, *Helv. chim. Acta* **41**, 57 (1958).

³⁶⁾ *G. Naville, H. Strauss und E. Heilbronner*, *Helv. chim. Acta* **43**, 1221 (1960).

³⁷⁾ Berechnung am Rechenzentrum der Universität Tübingen.

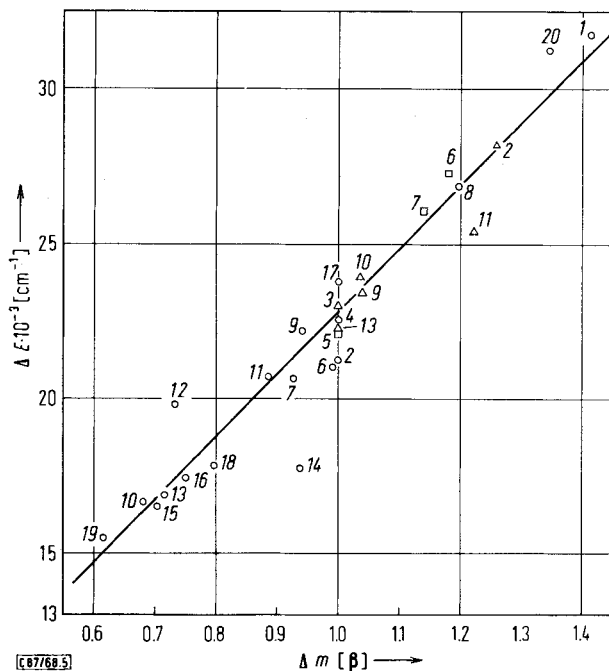
³⁸⁾ *S. Koller*, *Graphische Tafeln zur Beurteilung statistischer Zahlen*, S. 37, Verlag Steinkopff, Dresden 1943.



Tab. 5. Absorptionsmaxima für Carbanionen (Cäsiumsalze in Cyclohexylamin) und entsprechende HMO-Übergangsenergien

Nr.	Carbanion	λ_{\max} [m μ]	$\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$]	Übergangs- energie Δm [β]	Lit.
9	11H-Benzo[a]fluorenyl-(11)-	450	22220	0.9404	17)
		426	23470	1.042	
10	11H-Benzo[b]fluorenyl-(11)-	599	16690	0.6806	15)
		418	23920	1.037	
11	7H-Benzo[c]fluorenyl-(7)-	483	20700	0.886	17)
		394	25380	1.223	
12	4H-Cyclopenta[def]phenanthrenyl-(4)- („4,5-Methylen-phenanthrenyl-“)	505	19800	0.734	15)
13	7H-Benz[de]anthracenyl-(7)- („Benzanthrenyl-“)	592	16890	0.718	16,17)
		448	22320	1.000	
14	Fluoradenyl- ^{a,d)}	562	17790	0.940	16)
15	Tris-[p-biphenyl]-methyl- ^{a)}	605	16530	0.705	16)
16	Diphenyl-p-biphenyl-methyl-	573	17450	0.751	15)
17	Cinnamyl- ^{b)}	420	23810	1.000	13)
18	α -Naphthylmethyl- ^{b)}	560	17860	0.799	13)
19	Di- α -naphthyl-methyl- ^{b)}	645	15500	0.618	13)
20	Cyclononatetraenyl- ^{c)}	324	31250	1.347	39)

^{a)} Lithiumsalz in Cyclohexylamin. ^{b)} Kaliumsalz in flüssigem Ammoniak. ^{c)} Kaliumsalz in THF.
^{d)} Nicht berücksichtigt bei der Berechnung der Ausgleichsgeraden.



Abbild. 5. Zusammenhang zwischen HMO-Übergangsenergien (in β) und beobachteten Wellenzahlen der Absorptionsmaxima von Carbanionen

Zeichenerklärung: ○ = längstwelliger Übergang; △ = kürzestwelliger Übergang; □ = Mittelwert zweier Banden. Die Ziffern beziehen sich auf Tab. 2 und 5

Damit ergibt sich für die HMO-Berechnung von Carbanionenspektren die Beziehung (5) mit $\beta = (20270 \pm 610)/\text{cm}$. Diese Beziehung gilt für den längstwelligen und für den nächstfolgenden kürzerwelligen π - π^* -Übergang alternierender und nichtalternierender Carbanionen. Sie zeigt somit einen wesentlich weiteren Anwendungsbereich als entsprechende empirische Beziehungen neutraler ungesättigter Kohlenwasserstoffe, deren Lichtabsorptionsspektren mittels einfacher HMO-Berechnungen nur unter Anwendung verschiedener β -Werte für p-, α - und β -Banden gedeutet werden können^{20g)}.

Dem Deutschen Akademischen Austauschdienst wird herzlich für die Gewährung eines NATO-Forschungsstipendiums gedankt. Ebenfalls sei dem Rechenzentrum der Universität Tübingen für freie Rechenzeit gedankt.

Diese Arbeit wurde mit Mitteln der United States Air Force (AFOSR grant numbers 1002—66 und 68—1364) unterstützt.

[87/68]

³⁹⁾ T. J. Katz und P. J. Garratt, J. Amer. chem. Soc. 86, 5194 (1964).