

## RÉSUMÉ.

On décrit la synthèse, en quatre étapes à partir de l'acide dibromo-4,6-isophtalique, de dérivés di- et tétraméthylés du cis-fluorénacène ([indéno-2',1':2,3-fluorène]). Ce sont le diméthyl-3,6-cis-fluorénacène ou diméthyl-6,6'-[indéno-2',1':2,3-fluorène], le tétraméthyl-1,3,6,8-cis-fluorénacène ou tétraméthyl-6,8,4',6'-[indéno-2',1':2,3-fluorène] et le tétraméthyl-1,4,5,8-cis-fluorénacène ou tétraméthyl-5,8,4'7'-[indéno-2',1':2,3-fluorène].

Institut de chimie de l'Université de Fribourg (Suisse).

## 231. Untersuchungen in der Benzotropylium-Reihe.

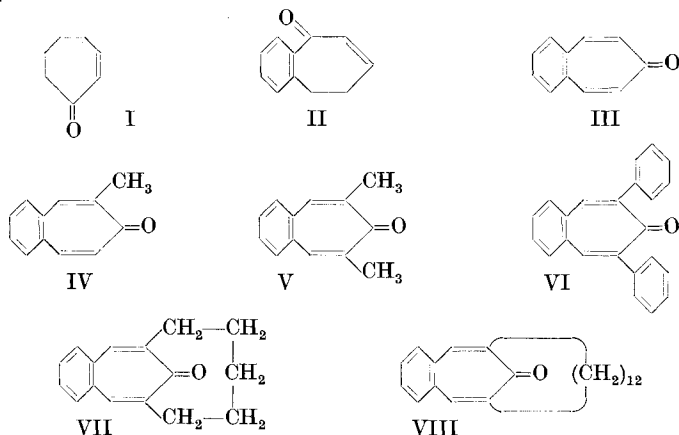
## V. Die Dipolmomente des 2,3-Benztropons, des 4,5-Benztropons und 2,7-disubstituierter 4,5-Benztropane

von T. Gäumann, R. W. Schmid und E. Heilbronner.

(4. X. 56.)

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Feinstruktur von Verbindungen aus der Benzotropylium-Reihe<sup>1)</sup>, durch die Messung der Dipolmomente von Benzotroponen zusätzliche Information über die Polarität solcher Systeme zu erhalten.

In der Tab. I sind die bereits bekannten Dipolmomente der Verbindungen I, IV, V und VI eingetragen. Neben den Momenten und Angaben über die Messmethodik wurde, sofern aus den Originalarbeiten ersichtlich, auch das Konzentrations-Gebiet angegeben, innerhalb dessen die Messungen ausgeführt wurden. Letztere Angabe ist in Anbetracht der deutlichen Konzentrationsabhängigkeit der gemessenen Momente (siehe Tab. II) von Interesse.



<sup>1)</sup> Teil IV: R. W. Schmid, Else Kloster-Jensen, E. Kováts & E. Heilbronner, Helv. 39, 806 (1956).

Die in der vorliegenden Arbeit bestimmten Dipolmomente der Verbindungen II, III, V, VII und VIII wurden in der Tab. II vereinigt. Bestimmungsmethode s. exper. Teil. Der mittlere Fehler der angegebenen Momente beträgt  $\pm 0,06$  D.

Tabelle I.

Verbindung	Nr.	Zit.	Meth. 2)	Lsgm. 3)	Konz. 4) w · 10 <sup>3</sup>	Temp. °C	Moment in D
Tropon . . . . .	I	5)	opt.	Bz.	2 ÷ 11	25 <sup>0</sup>	4,17 ± 0,03
		6)	opt.	Bz.		40 <sup>0</sup>	
2-Methyl-4,5-benzotropon . . . . .	IV	7)					4,25
2,7-Dimethyl-4,5-benzotropon . . . . .	V	7)			4 ÷ 14	25 <sup>0</sup>	3,7
		8)	opt.	Bz.			3,66 ± 0,03
2,7-Diphenyl-4,5-benzotropon . . . . .	VI	8)	opt.	Bz.	4 ÷ 14	25 <sup>0</sup>	3,69 ± 0,03

Tabelle II.

Verbindung	Nr.	Lsgm. 3)	Konz. 4) w · 10 <sup>3</sup>	Moment in D (± 0,06 D)
2,3-Benzotropon . . . . .	II	Bz.	7 ÷ 27	3,61
4,5-Benzotropon . . . . .	III	Bz.	6 ÷ 20	4,70
2,7-Dimethyl-4,5-benzotropon . . . . .	V	Bz.	10 ÷ 60	3,84
		Bz.	4 ÷ 30	3,74
		Bz.	0,4 ÷ 10	3,66
		Ch.	7 ÷ 22	3,54
		T.	5 ÷ 34	3,21
2,7-Pentamethylen-4,5-benzotropon . . . . .	VII	Bz.	7 ÷ 62	3,09
2,7-Dodecamethylen-4,5-benzotropon . . . . .	VIII	Bz.	5 ÷ 65	3,46
		Bz.	1 ÷ 3	3,49
		Ch.	1 ÷ 5	3,23

2) Bestimmungsmethode. (Vgl. *Landolt-Börnstein*, Zahlenwerte und Funktionen, 6. Auflage, I. Band, 3. Teil, Molekeln II, Berlin 1951, Seite 386).

3) Lsgm. = Lösungsmittel: Bz. = Benzol, Ch. = Cyclohexan, T. = Tetrachlorkohlenstoff.

4) Konz. = Konzentrationsbereich. Alle Konzentrationen in Gewichtsbrüchen w.

5) *Y. Kurita, S. Seto, T. Nozoe & M. Kubo*, Bull. chem. Soc. Japan **26**, 272 (1953).

6) *A. Di Giacomo & C. P. Smyth*, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4411 (1952).

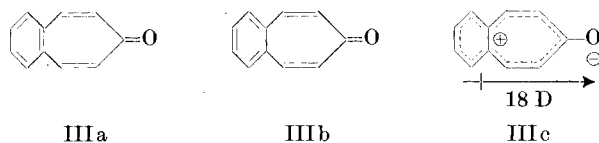
7) *M. E. Vol'pin & A. F. Plate*, Doklady Akad. Nauk. SSSR, **70**, 843 (1950); Chem. Abstr. **44**, 6846 (1950). Experimentelle Einzelheiten sind nicht bekannt.

8) *J. B. Bentley, K. B. Everard, R. J. B. Marsden & L. E. Sutton*, J. chem. Soc. **1949**, 2957.

## Diskussion der Resultate.

Das 4,5-Benzotropion (III) weist mit 4,70 D erwartungsgemäss ein Dipolmoment jener Grössenordnung auf, wie es sich aus den bereits bekannten Momenten des 2,7-Dimethyl-4,5-benzotropions (V,  $\mu = 3,7$  D) und des 2-Methyl-4,5-benzotropions (IV,  $\mu = 4,3$  D) extrapolieren lässt. (Vgl. Tab. I.)

Dieses hohe Moment der Verbindung III und ihrer Derivate kann in der Sprache der Resonanz-Theorie durch das verhältnismässig hohe Gewicht der Sammelstruktur IIIc, relativ zu den Gewichten der kovalenten Strukturen IIIa und IIIb zum Ausdruck gebracht werden. Denkt man sich die Sammelstruktur IIIc als aus 14 klassischen,



ionischen Grenzstrukturen gleichen Gewichts zusammengesetzt<sup>9)</sup>, so käme ihr ein Dipolmoment von ca. 18 D zu. Ihr Beitrag zur Beschreibung des Grundzustandes der Molekel III würde somit rund 20 bis 25% betragen, eine Zahl, die auch dem Beitrag der entsprechenden Sammelstrukturen zur Beschreibung der Dipolmomente des Tropions (I) und des 2,3-Benzotropions (II) entsprechen würde. (Vgl. Tab. III, Kolonne 3 und 4.)

Berechnet man nach der üblichen MO-Theorie in ihrer einfachsten *Hückel*'schen Näherung den  $\pi$ -Elektronen-Anteil am Dipolmoment der Verbindungen I, II und III, so findet man – entsprechend der in der Theorie enthaltenen, starken Überbetonung des polaren Charakters solcher Verbindungen – die in Tab. III, Kolonne 5 angegebenen Momente, die sich erwartungsgemäss als um den üblichen Faktor von etwa 3 zu gross erweisen<sup>10)</sup>. Die berechnete und die beobachtete Sequenz in den Momenten stimmt hingegen, wie aus den Koeffizienten der Kolonne 6 der Tab. III hervorgeht ( $f(\text{MO}) = \mu(\text{MO})/\mu$ ), gut

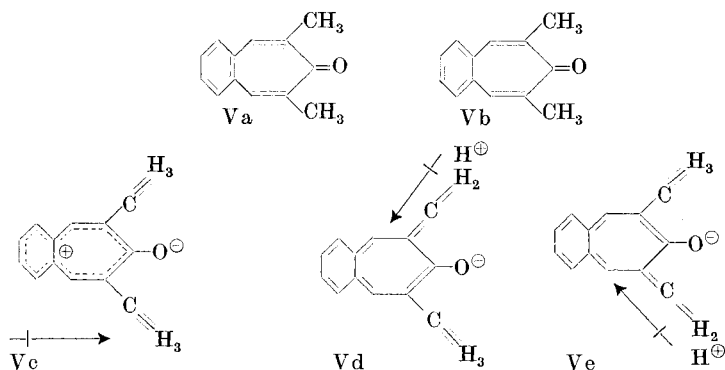
<sup>9)</sup> Für das extrem polarisierte 4,5-Benzotropion mit einer vollen negativen Ladung am Carbonylsauerstoff, lassen sich 14 klassische Grenzstrukturen schreiben. Ihre Überlagerung mit dem jeweils gleichen Gewicht von  $1/14$  pro Grenzstruktur, ergibt für die Sammelstruktur IIIc die folgende Ladungsverteilung:



<sup>10)</sup> Vgl. B. Pullman & A. Pullman, Les Théories Electroniques de la Chimie Organique, Paris 1952, S. 391.

miteinander überein<sup>11)</sup>. Da aber auch die rein qualitative Abschätzung der zu erwartenden Momente – unter der Annahme eines konstanten Beitrages von rund 20 bis 25% einer Sammelstruktur vom Typ IIIc zur Beschreibung des Grundzustandes – zu einer für II und III im wesentlichen richtigen Voraussage führt, kann der Schluss gezogen werden, dass der Unterschied im Dipolmoment dieser beiden Verbindungen fast ausschliesslich auf die verschiedene Geometrie von II und III zurückzuführen ist. Diese Folgerung, nämlich dass das Gewicht der Sammelstrukturen von II und III etwa das gleiche ist, würde sowohl der chemischen Erfahrung als auch der theoretischen Voraussage<sup>12)</sup> entsprechen.

Entgegen dem üblichen Dipolbeitrag von  $-0,37$  D<sup>13)</sup>, den eine Methylgruppe relativ zum Moment einer C<sub>aromatisch</sub>-H-Bindung aufweist, erhält man aus den zu vergleichenden Werten von  $\mu = 4,70$  D für III und  $\mu = 3,74$  D für V ein Partialmoment von  $-0,77$  D pro Methylgruppe<sup>14)</sup>. Eine analoge Rechnung, gestützt auf die Momente der Verbindungen III ( $\mu = 4,70$  D) und IV ( $\mu = 3,74$  D), liefert das Partialmoment von  $-0,80$  D pro Methylgruppe. Der hohe Wert dieses Partialmomentes erklärt sich durch die bedeutende Anregung der Hyperkonjugation der Methylgruppen durch das positive Benzropylium-System der Verbindungen IV und V, wodurch – wie in den folgenden Formeln symbolisiert – ein Teil des ursprünglichen Momentes der Verbindung III kompensiert wird.



<sup>11)</sup> Für den Anteil der sowohl im MO-Modell als auch in der Resonanz-Formulierung nicht berücksichtigten polaren  $\sigma$ -Bindung der Carbonylgruppe wurden keine Korrekturen angebracht. Somit sind die in Tab. III angegebenen Werte für  $g$  (S. Str.) und  $f(\text{MO})$  um einen kleinen Betrag verfälscht.

<sup>12)</sup> E. Heilbronner & A. Eschenmoser, *Helv.* **36**, 1101 (1953).

<sup>13)</sup> C. P. Smyth, *Dielectric Behaviour and Structure*, New York, Toronto, London 1955, S. 314.

<sup>14)</sup> Diesen Berechnungen wurde die im Anhang angegebene Geometrie des Benzropylium-Systems zu Grunde gelegt. Ausserdem wurde angenommen, dass die Achse der Methylgruppe jeweils auf der Verlängerung der Winkelhalbierenden des Winkels  $\widehat{\text{C-C-C}}$  liege.

Zum Vergleich sei erwähnt, dass im 4-Methyl-tropolon<sup>15</sup>) ( $\mu = 3,88$  D) der Dipolbeitrag der Methylgruppe, relativ zum Moment des Tropolons<sup>5</sup>) ( $\mu = 3,53$  D), — 0,56 D beträgt, während ihr im 5-Methyl-tropolon<sup>15</sup>) ( $\mu = 3,94$  D) nur ein Partialmoment von — 0,41 D zukommt. Dieses Grössenverhältnis der Partialmomente steht mit jener Ladungsverteilung im Tropolonring im Einklang, die sich für die beiden Stellungen aus dem Verlauf der elektrophilen Substitutionsreaktionen folgern lässt.

Die Tatsache, dass der Ersatz der Methylgruppen in V durch Phenylgruppen (VI) keine wesentliche Änderung des Dipolmomentes nach sich zieht (V:  $\mu = 3,74$  D, VI:  $\mu = 3,69$  D), findet ihr Analogon auch bei einfacheren Carbonylverbindungen. So ist z. B. der Übergang vom Aceton<sup>16</sup>) ( $\mu = 2,76$  D) zum Benzophenon<sup>17</sup>) ( $\mu = 2,93$  D) ebenfalls nur von einer geringfügigen Änderung des Dipolmomentes begleitet. Dies könnte darauf zurückgeführt werden, dass in den phenylsubstituierten Verbindungen der Ausfall desjenigen Beitrages, den die polaren  $\sigma$ -Bindungen C<sub>trigonal</sub>-C<sub>tetragonal</sub> in den alkylsubstituierten Verbindungen liefern, durch einen entsprechend grösseren Konjugationseffekt der Phenylgruppen kompensiert wird.

Tabelle III.

1	2	3	4	5	6
Verbindung	$\mu$ in D	$\mu$ (S. Str.) in D	g (S. Str.) = $\mu/\mu$ (S. Str.) in Prozent	$\mu$ (MO) in D	f (MO) = $\mu$ (MO)/ $\mu$
I	4,17	13,9	30%	10,1	2,42
II	3,61	14,0	26%	9,2	2,55
III	4,70	18,0	26%	11,1	2,36

Das Dipolmoment des 2,7-Dodecamethylen-4,5-benzotropions (VIII), welches wie V ein koplanares Benzropylium-System enthält, zeigt mit 3,47 D ein beträchtlich höheres Moment als das 2,7-Pentamethylen-4,5-benzotropion ( $\mu = 3,09$  D), in welchem die für das Benzropylium-System charakteristischen Mesomeriemöglichkeiten (Einschluss der Sammelstruktur IIIc) infolge der sterischen Hinderung der Koplanarität des Siebenringes durch die Polymethylenkette verunmöglicht werden. (Vgl. dazu: Fig. 1 und Formeln VIII(4)a, VIII(4)b des Teils III der vorliegenden Reihe<sup>18</sup>.) Das Moment der Verbindung VII entspricht genau demjenigen, das für Cycloheptanon ( $\mu = 3,04$  D)<sup>19</sup>) gefunden wurde.

Berechnet man für die von uns untersuchten Verbindungen II, III, V, VII und VIII sowie für Tropon (I) die Molekularrefraktionen

<sup>15</sup>) Y. Kurita, T. Mizuno, T. Mukai & M. Kubo, Bull. chem. Soc. Japan **26**, 192 (1953).

<sup>16</sup>) K. L. Wolf & W. J. Gross, Z. physikal. Chem. B **14**, 305 (1931).

<sup>17</sup>) C. Cherrier, C. r. heb. séances Acad. Sci. **225**, 1306 (1947).

<sup>18</sup>) Else Kloster-Jensen, N. Tarköy, A. Eschenmoser & E. Heilbronner, Helv. **39**, 786 (1956).

<sup>19</sup>) Hs. H. Günthard & T. Gäumann, Helv. **34**, 39 (1951).

$[R]_D$  aus den experimentellen Daten, und vergleicht man sie mit jenen Werten, die sich aus den Atompolarisationen respektive den Bindungspolarisationen additiv errechnen lassen (siehe Tab. IV), so erhält man die für das Tropylium und das Benzotropylium-System charakteristischen Inkremente  $\Delta[R]_D$ . Auch hier weist die sterisch stark gehinderte Verbindung VII mit einem, gegenüber den sterisch nicht eingeschränkten, koplanaren Verbindungen II, III, V und VIII deutlich tieferen Inkrement  $\Delta[R]_D$ , die erwartete Abweichung auf. (Zum Vergleich: Exaltationen  $\Delta[R]_z$  für  $C_6H_5-CH=CH_2 + 1,20$  und für  $C_6H_5-CH=CH-CH=CH_2 + 3,66$ .) Somit stützen sowohl die Dipolmoment-Daten als auch die Refraktionen die in den beiden vorhergehenden Arbeiten dieser Reihe gezogenen Schlüsse<sup>1)18)</sup> bezüglich der Geometrie der Verbindungen VII und VIII verglichen mit jener der Verbindungen III und V.

Tabelle IV.

Verbindung	Nr.	$[R]_D^{20}$ gemessen	$[R]_D^{20}$ berechnet		$\Delta[R]_D^{20}$ = $[R]_D, \text{gem.} - [R]_D, \text{ber.}$	
			A <sup>21)</sup>	B <sup>22)</sup>	A <sup>21)</sup>	B <sup>22)</sup>
2,3-Benzotropon . . . . .	II	53,0 ± 0,3	46,4	49,2	6,6 ± 0,3	3,8 ± 0,3
4,5-Benzotropon . . . . .	III	53,5 ± 0,6	46,4	49,2	7,1 ± 0,6	4,3 ± 0,6
2,7-Dimethyl-4,5-benzotropon . . . . .	V	62,5 ± 0,4	55,6	58,5	6,9 ± 0,4	4,0 ± 0,4
2,7-Pentamethylen-4,5-benzotropon . . . . .	VII	70,9 ± 0,8	67,3	65,2	3,6 ± 0,8	2,1 ± 0,8
2,7-Dodecamethylen-4,5-benzotropon . . . . .	VIII	106,5 ± 0,8	99,8	102,9	6,7 ± 0,8	3,6 ± 0,8
Tropon . . . . .	I	33,9 <sup>23)</sup>	31,0	32,4	2,9	1,5
Tropolon . . . . .		37,5 <sup>24)</sup>	32,7	34,0	4,8	3,5

### Experimenteller Teil.

Die Messungen wurden mittels einer bereits früher beschriebenen Apparatur<sup>19)25)</sup> nach der Kapazitäts-Dichte-Methode durchgeführt. Die Berechnung der Dipolmomente erfolgte nach der Methode von G. Hedestrand<sup>26)</sup> in der von R. J. W. Le Fèvre & P. Russel<sup>27)</sup> vorgeschlagenen Erweiterung auf Gewichtsbrüche. Die wesentlichen Messdaten und die

<sup>20)</sup> Alle Werte in  $\text{cm}^3/\text{Mol}$ . Die Werte für II, III, V, VII und VIII beziehen sich auf Messungen in Benzol.

<sup>21)</sup> Berechnet aus den Atompolarisationen. F. Eisenlohr, Spektrochemie organischer Verbindungen, Stuttgart 1912.

<sup>22)</sup> Berechnet aus den Bindungspolarisationen. Vgl. C. K. Ingold, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, Ithaca, New York 1953, S. 121.

<sup>23)</sup> W. von E. Doering & F. L. Detert, J. Amer. chem. Soc. **73**, 876 (1951).

<sup>24)</sup> T. Shiratori & S. Kinumaki. Persönliche Mitteilung an Y. Kurita, S. Seto, T. Nozoe & M. Kubo, Bull. chem. Soc. Japan, **26**, 272 (1953).

<sup>25)</sup> Hs. H. Günthard & T. Gäumann, Helv. **33**, 1985 (1950).

<sup>26)</sup> G. Hedestrand, Z. physikal. Chem. **32**, 428 (1929).

<sup>27)</sup> R. J. W. Le Fèvre & P. Russel, J. chem. Soc. **1937**, 1805.

aus ihnen errechneten Resultate sind nachstehend zusammengefasst, wobei die folgenden Abkürzungen Verwendung fanden:

- M = Molekulargewicht,  
 $[R]_D$  = Molekularrefraktion bezogen auf die Natrium D Linie, in  $\text{cm}^3/\text{Mol}^{28}$ ,  
 w = Gewichtsbruch,  
 $d_{12}$  = Dichte der Lösung in  $\text{g cm}^{-3}$ ,  
 $\epsilon_{12}$  = Dielektrizitätskonstante der Lösung,  
 $P_1$  = Gesamtpolarisierbarkeit in  $\text{cm}^3/\text{Mol}$ ,  
 $\mu$  = Dipolmoment in Debye-Einheiten (1 D =  $4,8 \cdot 10^{-18}$  esE. cm).

Alle Messungen wurden bei  $25^0 \pm 0,05^0$  ausgeführt. Die mittleren Fehler in den Dipolmomenten betragen  $\pm 0,06$  D. Betreffend die für die Lösungsmittel verwendeten Abkürzungen, vgl. Fussnote 3).

Die untersuchten Verbindungen wurden in den vorhergehenden Abhandlungen dieser Reihe beschrieben. (II<sup>29</sup>); III, IV, V, VII, VIII<sup>18</sup>).

II: 2,3-Benzotropen,  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}$ ; M = 156,17;  $[R]_D = 53,0 \pm 0,3$  (Bz.); Lösungsmittel: Benzol.

$w \cdot 10^3$	0	7,41	11,49	13,22	19,37	22,06	27,44	
$d_{12}$	0,8722	0,8734	0,8738	0,8752	0,8765	0,8769	0,8780	
$\epsilon_{12}$	2,2820	2,3547	2,3914	2,4134	2,4678	2,4920	2,5468	
								$P_1 = 319,6$
								$\mu = 3,61$

III: 4,5-Benzotropen,  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}$ ; M = 156,17;  $[R]_D = 53,5 \pm 0,6$  (Bz.); Lösungsmittel: Benzol.

$w \cdot 10^3$	0	6,45	9,22	11,80	13,82	15,74	19,69	
$d_{12}$	0,8722	0,8731	0,8737	0,8748	0,8752	0,8759	0,8771	
$\epsilon_{12}$	2,2820	2,3857	2,4296	2,4731	2,5039	2,5344	2,6026	
								$P_1 = 506,1$
								$\mu = 4,70$

V: 2,7-Dimethyl-4,5-benzotropen,  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}$ ; M = 184,32;  $[R]_D = 62,5 \pm 0,4$  (Bz.); Lösungsmittel: Benzol.

$w \cdot 10^3$	0	11,08	22,82	42,25	62,16			
$d_{12}$	0,8779	0,8801	0,8827	0,8854	0,8903			
$\epsilon_{12}$	2,2820	2,3732	2,4751	2,6451	2,8216			
								$P_1 = 364,0$
								$\mu = 3,84$

$[R]_D = 65,2 \pm 0,7$  (Ch.); Lösungsmittel: Cyclohexan.

$w \cdot 10^3$	0	7,20	9,81	12,08	15,83	19,18	22,36	
$d_{12}$	0,7730	0,7745	0,7751	0,7755	0,7764	0,7770	—	
$\epsilon_{12}$	2,0150	2,0605	2,0765	2,0919	2,1109	2,1328	2,1576	
								$P_1 = 321,4$
								$\mu = 3,54$

$[R]_D = 64,7 \pm 0,8$  (T.); Lösungsmittel: Tetrachlorkohlenstoff.

$w \cdot 10^3$	0	4,90	7,70	13,38	22,00	34,21		
$d_{12}$	1,5843	1,5810	—	1,5753	1,5703	1,5629		
$\epsilon_{12}$	2,2267	2,2977	2,3392	2,4255	2,5552	2,7433		
								$P_1 = 274,8$
								$\mu = 3,21$

<sup>28</sup>) Der angegebene Wert ist das Mittel aus jenen zuverlässigen Einzelwerten, die sich für die Molekularrefraktion aus den Brechungsindizes der untersuchten Lösungen und des reinen Lösungsmittels berechnen lassen.

<sup>29</sup>) H. H. Rennhard, E. Heilbronner & A. Eschenmoser, Chemistry & Ind. 1955, 415.

Lösungsmittel: Benzol.

$w \cdot 10^3$	0	4,46	5,80	8,07	12,14	29,86
$\epsilon_{12}$	2,2748	2,3115	2,3216	2,3405	2,3744	2,5231

$$P_1 = 348,1$$

$$\mu = 3,74$$

$w \cdot 10^3$	0	0,364	1,203	2,945	3,119	4,835	5,619	9,841
$\epsilon_{12}$	2,2740	2,2765	2,2829	2,2973	2,2986	2,3124	2,3176	2,3525

$$P_1 = 336,3$$

$$\mu = 3,66$$

VII: 2,7-Pentamethylen-4,5-benzotropon,  $C_{16}H_{16}O$ ;  $M = 224,29$ ; $[R]_D = 70,9 \pm 0,8$  (Bz.); Lösungsmittel: Benzol.

$w \cdot 10^3$	0	7,49	11,41	19,53	45,54	61,53
$d_{12}$	0,8779	0,8796	0,8803	0,8820	0,8875	0,8913
$\epsilon_{12}$	2,2820	2,3179	2,3360	2,3757	2,5037	2,5856

$$P_1 = 265,3$$

$$\mu = 3,09$$

VIII: 2,7-Dodecamethylen-4,5-benzotropon,  $C_{23}H_{30}O$ ;  $M = 322,47$ ; $[R]_D = 106,5 \pm 0,8$  (Bz.); Lösungsmittel: Benzol.

$w \cdot 10^3$	0	5,32	10,16	21,93	40,67	65,02
$d_{12}$	0,8779	0,8787	0,8794	0,8814	0,8843	0,8882
$\epsilon_{12}$	2,2820	2,3035	2,3236	2,3737	2,4541	2,5608

$$P_1 = 350,2$$

$$\mu = 3,46$$

Lösungsmittel: Benzol.

$w \cdot 10^3$	0	1,11	1,97	2,36	3,32
$\epsilon_{12}$	2,2770	2,2787	2,2823	2,2851	2,2881

$$P_1 = 351,9$$

$$\mu = 3,49$$

 $[R]_D = 101,8$  (Ch.). Lösungsmittel: Cyclohexan.

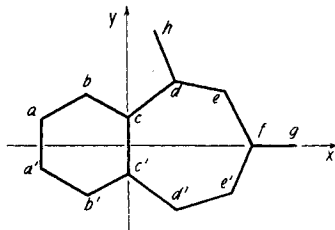
$w \cdot 10^3$	0	0,56	1,56	1,92	2,81	3,82	4,70
$\epsilon_{12}$	2,0187	2,0200	2,0236	2,0242	2,0267	2,0300	2,0328

$$P_1 = 315,2$$

$$\mu = 3,23$$

## Anhang.

Die in der Tab. III angegebenen Momente  $\mu$  (MO) der Verbindungen II und III, wurden unter Verwendung der von *R. D. Brown*<sup>30)</sup> vorgeschlagenen Parameter für die Carbonyl-Gruppe, nach der üblichen LCAO-MO-Theorie in ihrer *Hückel'schen* Näherung berechnet. In der folg. Tab. V sind die Ladungsdichten  $q_r$  und die Koordinaten  $x_r$  und  $y_r$  der AO's in den verwendeten Modellen angegeben. (Bezifferung entsprechend dem nachstehenden Schema.) Für alle C—C-Bindungen wurde ein Atomabstand von 1,40 Å und für die C=O-Bindung ein solcher von 1,29 Å angenommen. Sechsring und Siebenring wurden als regelmässig betrachtet, und die Achse der Carbonylgruppe liegt jeweils auf der Verlängerung der entsprechenden Winkelhalbierenden.



<sup>30)</sup> *R. D. Brown*, *J. chem. Soc.* **1951**, 2670.



Tabelle V.

Atom r	Koordinaten <sup>31)</sup>		Ladungsdichte $q_r$ in den Verbindungen		
	$x_r$	$y_r$	II		III
a a'	- 2,424	± 0,700	0,971	0,966	0,970
b b'	- 1,212	± 1,400	0,974	0,987	0,976
c c'	0,000	± 0,700	0,979	0,945	0,961
d d'	1,095	± 1,573	0,726	0,880	0,852
e c'	2,460	± 1,262	1,010	0,955	0,992
f	3,066	0,000	0,869		0,741
g	4,356	0,000			1,750
h	0,808	2,831	1,737		

T. Gäumann dankt dem Schweizerischen National-Fonds für die Unterstützung dieser Arbeit.

## SUMMARY.

The dipole moments of 2,3-benzotropone (II), 4,5-benzotropone (III) and of 2,7 dialkyl-substituted 4,5-benzotropones have been determined. The difference in dipole moment between II and III can be attributed to differences in geometry, rather than to varying amounts of polar character. Attention is drawn to the exceptional dipole contribution of alkyl groups in 2,7-dimethyl-4,5-benzotropone and 2,7-dodecylmethylene-4,5-benzotropone (VIII). Dipole as well as molecular refraction data confirm conclusions drawn in previous publications about the relative geometries of VIII and of 2,7-pentamethylene-4,5-benzotropone.

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

<sup>31)</sup> Alle Koordinaten sind in Å-Einheiten angegeben.

## 232. Stabilität und Kinetik bei Komplexbildungsreaktionen. VI<sup>1)</sup>. Über das Verhalten des N,N-Di-n-propyl-dithiocarbamat- Nickel Komplexes

von K. Bernauer, S. Fallab und H. Erlenmeyer.

(5. X. 56.)

Vom Nickelkomplex der N,N-Di-n-propyl-dithiocarbaminsäure ist durch die Untersuchungen von J. E. Johnson & N. E. Hall<sup>2)</sup> bekannt geworden, dass er in Aceton mit <sup>65</sup>Ni innerhalb von 60 Min. keine Austauschreaktion ergibt.

<sup>1)</sup> W. Regenass, S. Fallab & H. Erlenmeyer, Helv. **38**, 1448 (1955).

<sup>2)</sup> J. Amer. chem. Soc. **70**, 2344 (1948).