

47. Untersuchungen in der Benzotropylum-Reihe.

XIV¹⁾. Identifizierung der Carbonylbande in den IR.-Spektren des Tropons und seiner Benzologenvon H. Götz²⁾, E. Heilbronner²⁾, A. R. Katritzky³⁾ und R. A. Jones³⁾

(23. XII. 60)

Von BELLAMY und seinen Mitarbeitern ist die Lösungsmittelabhängigkeit einer Reihe von IR.-Absorptionsbanden untersucht worden^{4) 5)}. Er konnte zeigen, dass die Carbonylbande, die der Streckschwingung der CO-Gruppe entspricht, in charakteristischer Art beeinflusst wird:

a) Mit zunehmender Polarität bzw. zunehmender Bereitschaft zur Wasserstoffbrücken-Bildung des Lösungsmittels verschiebt sich die Lage $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ der Carbonylbande nach niedrigeren Wellenzahlen.

b) Der Umfang der beobachtbaren Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ innerhalb einer vorgegebenen Reihe von Lösungsmitteln wächst mit zunehmender Polarität der Carbonylgruppe.

c) In einem ungesättigten oder aromatischen Keton (Aldehyd) ist die Bandenlage $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ der Carbonyl-Streckschwingung ganz allgemein viel deutlicher lösungsmittelabhängig als die Lage $\tilde{\nu}_{\text{CC}}$ der Streckschwingung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung.

Man kann unter Verwendung dieser Gesetzmässigkeiten die betreffenden Banden eines IR.-Spektrums den erwähnten Schwingungstypen zuordnen, wie dies beispielsweise für Pyridone⁵⁾ oder analog für Pyrone⁶⁾ bereits geschehen ist.

In der vorliegenden Arbeit wird die erwähnte Methode auf die folgenden Verbindungen angewendet: Tropon (I)⁷⁾, 2,7-Dialkyl-4,5-benzotropone (II(R) mit R = Methyl bzw. Äthyl)⁸⁾, 2,7-Dimethyl-4,5-(2',3'-naphto)-tropon (III)⁹⁾, 2,3:4,5-Dibenzotropone (IV)⁹⁾ und 2,7-Polymethylen-4,5-benzotropone (V(n) mit $n = 5, 6, 7, 9, 12$ und 13)¹⁰⁾.

Die IR.-Spektren der zuletzt genannten Verbindungen V(n) weisen im Gebiet von 1700 bis 1600 cm^{-1} je zwei Absorptionsbanden auf, von denen die eine, unabhängig vom Parameter n bei ca. 1620 cm^{-1} zu liegen kommt, während sich die andere von ca. 1720 cm^{-1} bis hinunter auf ca.

1) Teil XIII: G. NAVILLE, HANSRUEDI STRAUSS & E. HEILBRONNER, *Helv.* 43, 1243 (1960).

2) Organisch-chemisches Laboratorium, Eidg. Technische Hochschule, Zürich.

3) Department of Organic Chemistry, University Chemical Laboratory, Cambridge, England.

4) L. J. BELLAMY & R. L. WILLIAMS, *Proc. Roy. Soc.* 255A, 22 (1960) sowie die dort angegebenen Literaturzitate.

5) L. J. BELLAMY & P. E. ROGASCH, *Spectrochim. Acta* 16, 30 (1960).

6) A. R. KATRITZKY & R. A. JONES, *Spectrochim. Acta* 1960, im Druck.

7) Wir danken Herrn Prof. Dr. A. DREIDING (Chemisches Institut der Universität Zürich), uns eine Probe Tropon zur Verfügung gestellt zu haben.

8) DORIS MEUCHE, HANSRUEDI STRAUSS & E. HEILBRONNER, *Helv.* 41, 2220 (1958).

9) G. NAVILLE, HANSRUEDI STRAUSS & E. HEILBRONNER, *Helv.* 43, 1220 (1960).

10) ELSE KLOSTER-JENSEN, N. TARKÖY, A. ESCHENMOSER & E. HEILBRONNER, *Helv.* 39, 786 (1956).

1600 cm^{-1} verschiebt wenn die Werte von n die Zahlen 4, 5, . . . 13 durchlaufen¹⁰). Verschiedene Indizien schienen bereits früher daraufhin zu weisen, dass die bei ca. 1620 cm^{-1} stationäre Bande einer C=C-Streckschwingung entspricht und somit für hohe Werte von n die Frequenz der Carbonylschwingung kleiner als jene dieser C=C-Schwingung wird ($\tilde{\nu}_{\text{CO}} < \tilde{\nu}_{\text{CC}}$ für $n = 12, 13$)^{9) 10)}. Die beiden Kurven $\tilde{\nu}_{\text{CO}}(n)$ und $\tilde{\nu}_{\text{CC}}(n)$ kreuzen sich demzufolge im Bereich $n = 7$ bis 10. (Vgl. Fig. 8 des Teils III dieser Reihe¹⁰). Damit wäre aber auch in den Verbindungen I, II(R) und III die bei 1600 cm^{-1} liegende Bande als Carbonylbande zu identifizieren, während die höherfrequente bei 1630 cm^{-1} einer C=C-Streckschwingung zugeordnet werden müsste.

Da uns diese Zuordnung als nicht zwingend erschien, wurde die eingangs erwähnte Methode herangezogen um zu einem eindeutigen Entscheid zu gelangen.

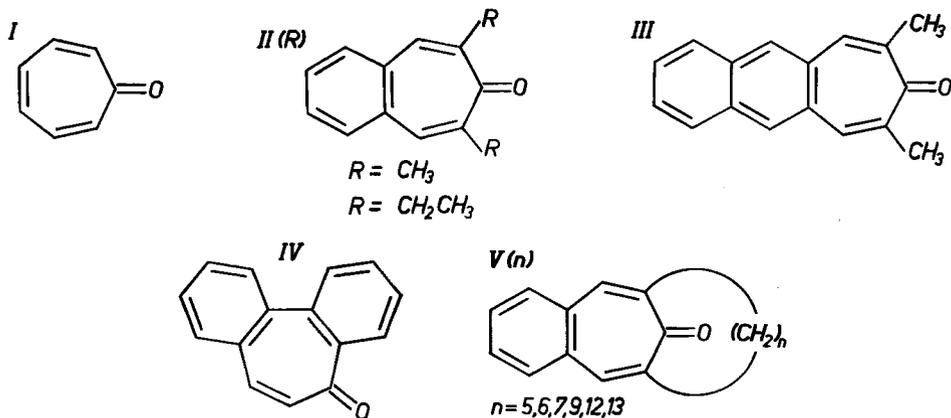


Tabelle 1. IR.-Absorptionsbanden von 2,7-Polymethylen-4,5-benzotroponen im Gebiet der Carbonylschwingungen.

Aufgenommen an 0,1 M-Lösungen. Schichtdicke 0,2 mm, CaF_2 Prisma, ϵ_A auf $\pm 25\%$ genau. (Alle Angaben in cm^{-1})

Verbindung	Lösungsmittel: Tetrachloräthylen				Lösungsmittel: Chloroform				$\Delta\tilde{\nu}$		
	$\tilde{\nu}$	ϵ_A	$\tilde{\nu}$	ϵ_A	$\tilde{\nu}$	ϵ_A	$\tilde{\nu}$	ϵ_A	Höher frequent	Niedriger frequent	
V(n) $n = 5$	1693	550	1627	50	1685	550	1625	50	8	2	
6	1666	400	?		1657	350	1620	50	9	—	
7	1640	600	1618*	100	1633	500	1613	150	7	5	
9	1621	400	1613*	350	1618	350	1608	350	3	5	
12	1620	200	1601	350	1617	200	1592	400	3	9	
13	1620	350	1603	500	1619	200	1597	300	1	6	
⋮										⋮	
II (CH_3)	1618	1628	100	150	1601	700	1618	150	1590	550	11
II (C_2H_5)	1621	250	1598	450	1620	200	1588	450	1	10	

* Schulterstellen. Kursive Angaben beziehen sich auf Banden die von einer Nachbarbande stark überlappt werden.

1. – Zunächst wurden die IR.-Spektren von Lösungen der Tropone II(R) und V(n) in Tetrachloräthylen und in Chloroform im Bereich 1550 cm^{-1} bis 1750 cm^{-1} bestimmt (siehe Tab. 1). Für $n = 5, 6$ und 7 weist die jeweils bei höheren Wellenzahlen liegende Bande eine Verschiebung $\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}$ (Tetrachloräthylen) - $\tilde{\nu}$ (Chloroform) von 7 bis 9 cm^{-1} auf, während sich die niedrigerfrequente Bande bei ca. 1620 cm^{-1} um deutlich kleinere Beträge verschiebt. Hingegen zeigen in den Verbindungen V(12) und V(13) sowie in II(CH₃) und II(C₂H₅) die bei niedrigeren Wellenzahlen liegenden Banden die für Carbonylbanden typischen grossen Verschiebungen, während die nun höherfrequenten Banden bei 1620 cm^{-1} die kleinere Lösungsmittelabhängigkeit aufweisen.

Für $n = 9$ lassen sich die experimentellen Ergebnisse wegen der Nähe der beiden Banden nur schwer auswerten. Es besteht ferner die Möglichkeit, dass diesen beiden Banden Schwingungen zugeordnet sind, in denen die sonst relativ rein beobachtbaren C=O und C=C-Schwingungen stark koppeln¹¹⁾. (Vgl. auch weiter unten, Abschnitt 2.)

Diese Resultate bestätigen bereits recht eindeutig die früher gemachte Annahme, dass sich in der Reihe V(n) die Carbonylfrequenzen $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ und die C=C-Doppelbindungsfrequenzen $\tilde{\nu}_{\text{CC}}$ im Bereich um $n = 8$ kreuzen¹⁰⁾. Demzufolge muss in den Verbindungen V(12) und V(13) sowie in II(CH₃) und II(C₂H₅) die unterhalb 1600 cm^{-1} liegende Bande der Carbonylschwingung zugeordnet werden.

2. – Schliesslich wurden die IR.-Spektren der sieben Verbindungen I, II(CH₃), III, IV, V(5), V(7), und V(9) in einer Reihe von Lösungsmitteln zunehmender Polarität bestimmt und die Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ der interessierenden Banden gegen die bekannten Wellenzahlen $\tilde{\nu}_{\text{CO}}^0$ der Carbonylbande des Acetons¹²⁾ (gelöst in den gleichen Lösungsmitteln) aufgetragen. Die Regressionskoeffizienten b der so erhaltenen linearen Regressionen sind zusammen mit ihren Standardabweichungen SE(b) in der Tab. 2 angegeben.

Wie aus ihnen deutlich ersichtlich ist, weisen in den Verbindungen I, II(CH₃) und III die jeweils bei niedrigeren Frequenzen liegenden Banden den höheren Regressionskoeffizienten auf, womit sie eindeutig als Carbonylbanden identifiziert werden können. Für V(5), V(7) und V(9) bestätigen die Ergebnisse der Tab. 2 die Angaben der Tab. 1.

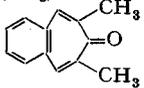
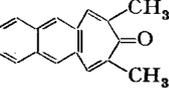
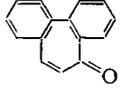
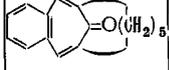
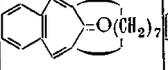
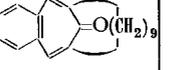
Abgesehen davon ist aber auch die absolute Grösse des Regressionskoeffizienten b ein Hinweis auf das Ausmass der Konjugation zwischen der Carbonylgruppe und dem restlichen π -Elektronensystem. Diese Konjugation nimmt in der Reihe IV, III \approx II(R), I zu, wofür rein elektronische Faktoren ausschlaggebend sind (siehe Bemerkung B). Der Wert von $0,98$ des Regressionskoeffizienten b der Carbonylschwingung von V(5) zeigt, dass es sich in dieser Verbindung um eine praktisch unkonjugierte Carbonylgruppe handelt.

Der kleinere Regressionskoeffizient in V(7) mit dem Betrag $0,79$ dürfte auf die bereits oben erwähnte Kombination der C=C- und C=O-Schwingungen zurückzuführen sein, wofür auch die Tatsache spricht, dass in V(9) die beiden einander nahe stehenden Banden praktisch gleiche und sehr kleine b -Werte aufweisen ($0,58$ und $0,50$).

Zusammenfassend lässt sich somit sagen, dass im IR.-Spektrum des Tropon (I), der 2,7-Dialkyl-4,5-benzotropone (II(R)), der 2,7-Polymethylen-4,5-benzotropone (V(n)) mit mehr als 9 Methylengruppen ($n = 9$) und des 2,7-Dimethyl-4,5-(2',3'-naphto)-tropone (III) die niedrigerfrequente IR.-Bande des Bereiches 1650 cm^{-1} bis 1580 cm^{-1} der Carbonylschwingung zugeordnet ist.

¹¹⁾ Dies setzt voraus, dass beide Schwingungen zum gleichen Symmetrietypus gehören.

Tabelle 2. Lösungsmittelabhängigkeit der Lage der IR.-Absorptionsbanden einiger Tropone im Gebiet der Carbonylschwingung (Alle Angaben in cm^{-1})

Verbindungen	Aceton $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$	I 	II (CH ₃) 	III 
Lösungsmittel				
Hexan	1726	1647m 1637* 1597s	1630 1617* 1606s	unlöslich
Tetrachloräthylen	1722	1646m 1633* 1597s	1628 1618 1601s	1625m 1601s
Benzol	1718	1645m 1635m 1591s	1626 1618 1597s	1623m 1597s
Acetonitril	1716	1650* 1634m 1583s	1619 1593s	1623m 1594s
Chloroform	1713	1650* 1635m 1577s	1618 1590s	1619m 1590s
1,1,2,2-Tetrabromäthan	1709	— 1633m 1572s	1616 1585s	1619m 1585s
Steigung <i>b</i>	1	-0,27 0,14 1,66	— — 1,24	0,51 1,25
Standardabweichung <i>SE</i> (<i>b</i>)	—	0,23 0,10 0,23	— — 0,04	0,11 0,04
Verbindungen	IV 	V (5) 	V (7) 	V (9) 
Lösungsmittel				
Hexan	1661s 1621* 1596m 1572w	1700s (a)	1643s ?	1626s ?
Tetrachloräthylen	1657s 1652s 1625* 1596m 1574w	1693s 1627w	1640s 1618*	1621s 1613*
Benzol	1652s 1625* 1595m 1574w	1691s (a)	1638s ?	1622s 1612*
Acetonitril	1650s 1625* 1594m 1571w	1688s (a)	1634s 1613*	1620 1608*
Chloroform	1649s 1619* 1594m 1574w	1685s 1625w	1633s 1613*	1618 1608
1,1,2,2-Tetrabromäthan	1644s 1620* 1592m 1571w	1683s 1624w	1630s 1611*	1615* 1607
Steigung <i>b</i>	0,98 — 0,23 —	0,98 —	0,78	0,58 0,50
Standardabweichung <i>SE</i> (<i>b</i>)	0,10 — 0,04 —	0,10 —	0,06	0,09 0,13
Intensitäten: s = stark, m = mittel, w = schwach.				
(a): Lösung zu verdünnt um die entsprechende Bande beobachten zu können.				
*: Schulterstelle.				
Kursive Angaben: Bande von der Nachbarbande stark überlappt.				

3. — Abschliessend seien einige Bemerkungen angefügt:

A. In der Tab. 3 sind die in dieser Arbeit bestimmten Carbonylfrequenzen $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ und einige charakteristische Gruppenfrequenzen der Carbonylgruppe¹²⁾ denjenigen Bindungsordnungen $p_{\mu\nu}$ gegenübergestellt, die sich nach der MO-Theorie im HÜCKELschen Verfahren¹³⁾ für ein isokonjugiertes Modell¹⁴⁾ des betreffenden π -Elektronen-

¹²⁾ L. J. BELLAMY, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, London 1954, Seite 114.

¹³⁾ E. HÜCKEL, *Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen*, Berlin 1938.

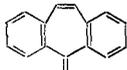
¹⁴⁾ Vgl. B. PULLMAN & A. PULLMAN, *Les Théories Electroniques de la Chimie Organique*, Paris 1952, Seite 266.

systems berechnen lassen (vgl. Anhang). Es ist zwar bekannt, dass die Zusammenhänge zwischen der π -Elektronenstruktur ungesättigter und aromatischer Ketone und ihrer Frequenz $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ der Carbonylstreckschwingung nicht auf so einfache Art durch die Bindungsordnung dieser Gruppe erfasst werden – insbesondere wenn man nur in isokonjugierter Näherung rechnet – hingegen eignet sich $p_{\mu\nu}$ für einen rein qualitativen Vergleich recht gut. Je niedriger $p_{\mu\nu}$ derjenigen endständigen Doppelbindung wird, die im Modell der Carbonylgruppe des Ketons entspricht, um so niedrigerfrequent sollte $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ tatsächlich sein. Ausserdem nimmt die durch den Regressionskoeffizienten b ausgedrückte Polarisierbarkeit zu. Beides ist, wie Tab. 3 zeigt der Fall.

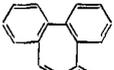
Tabelle 3. Vergleich der Carbonylfrequenzen $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ mit den Bindungsordnungen $p_{\mu\nu}$ der Modelle isokonjugierter Näherung

Verbindung	$p_{\mu\nu}$	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$	Lsm. ^{a)}	b
Gesättigte Ketone		1705–1725 ¹²⁾	dil.	
Aceton	1,000 ^{b)}	1713	CHCl ₃	(1,00)
Aryl-Ketone		1680–1700 ¹²⁾	dil.	
Acetophenon	0,911 ^{c)}	1683 ⁴⁾	CHCl ₃	1,00 ⁴⁾
α,β -ungesättigte Ketone	0,894 ^{d)}	1665–1685 ¹²⁾	dil.	
Diaryl-Ketone		1655–1670 ¹²⁾	dil.	
Benzophenon	0,843 ^{e)}	1658 ¹⁵⁾	CHCl ₃	1,12 ¹⁵⁾
2,3; 6,7-Dibenztropon	0,824 ^{f)}	(1660)	?	
2,3; 4,5-Dibenztropon	0,805 ^{g)}	1649	CHCl ₃	0,98
2,7-Dimethyl-4,5-(2',3'-naphto)-tropon	0,781 ^{h)}	1590	CHCl ₃	1,25
2,3-Dimethyl-4,5-benztropon	0,779 ⁱ⁾	1590	CHCl ₃	1,24
Tropon	0,756 ^{j)}	1577	CHCl ₃	1,66

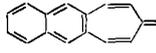
a) Lösungsmittel: Die Bezeichnung «dil.» bezieht sich nach BELLAMY¹²⁾ auf eine verdünnte Lösung in einem nicht näher spezifizierten Lösungsmittel.
 Die Bindungsordnungen beziehen sich auf folgende isokonjugierte Modelle: b) Äthylen; c) Styrol; d) Butadien; e) 1,1-Diphenyläthylen; f) VI; g) VII; h) VIII; i) IX; j) Heptalfulven.



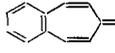
VI



VII



VIII



IX

Dass vom quantitativen Standpunkt aus gesehen, die $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Werte der Troponen, gemessen an jenen der anderen Ketone, bei etwas niedrigeren Frequenzen liegen als den $p_{\mu\nu}$ -Werten der isokonjugierten Modelle entsprechen würde, hat seinen Grund darin, dass (1) die π -Elektronendichte am endständigen Zentrum ν , das dem Sauerstoffatom der Molekel zugeordnet ist, in diesen nicht alternierenden Systemen Werte über Eins annimmt, während man in den alternierenden Systemen stets den Wert Eins findet, und (2) in den nicht alternierenden Modellen die Atomlokalisierungs-Energie A_{ν}^{\ominus} für dieses Zentrum kleiner als in den alternierenden Modellen ist. Demzufolge wirkt sich in den nicht alternierenden Modellen der Einfluss der nicht berücksichtigten, höheren effektiven Kernladungszahl am Zentrum des Sauerstoffatoms in einer zusätzlichen Schwächung der Carbonyl-Bindungsordnung relativ zu derjenigen in den alternierenden Systemen aus, in Übereinstimmung mit dem beobachteten starken Absinken der Carbonylfrequenz beim Übergang zu den Troponen.

¹⁵⁾ L. J. BELLAMY & R. L. WILLIAMS, Trans. Faraday Soc. 55, 14 (1959).

B. In Tab. 4 ist die Abhängigkeit der Frequenzen $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ und des pH-abhängigen Halbstufenpotentials $E_{\frac{1}{2}}^{(1)16}$ von der Ringgliederzahl n in den 2,7-Polymethylen-4,5-benzotroponen $V(n)$ angegeben. Die Zunahme von $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ und die Verschiebung von $E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$ nach negativeren Werten mit abnehmender Zahl n erklärt sich aus der von n abhängigen fortschreitenden Verbiegung der Molekel und der dadurch bedingten Abnahme der Konjugation¹⁰). Für $n = 5$ ist die Ketogruppe fast völlig isoliert, für $n > 10$ unter Einbezug ins Benzotropensystem voll konjugiert.

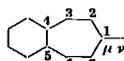
Tabelle 4. Abhängigkeit der Frequenz $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ (in Chloroform) und des Halbstufenpotentials $E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$ der ersten Stufe der polarographischen Reduktion der 2,7-Polymethylen-4,5-benzotroponen $V(n)$ von der Ringgliederzahl n

Die Halbstufenpotentiale wurden aus einer Reihe von Messungen, die zwischen den pH-Werten 2,5 und 12,5 in gepufferten Lösungen Äthanol/Wasser (50 Proz.) ausgeführt wurden, durch Extrapolation auf pH = 0 erhalten. Die Angaben beziehen sich auf eine normale Kalomelektrode (NCE). Fehler ca. 0,01 V.

Verbindung	V(5)	V(6)	V(7)	V(9)	V(12)	V(13)
$-E_{\frac{1}{2}}^{(1)16}$ in V gegen NCE	1,12	0,98	0,93	0,84	0,83	0,79
$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ in cm^{-1}	1685	1657	1633	1608	1592	1597

An DREIDING-Stereomodellen¹⁷) lässt sich abschätzen dass, die 1,2- und 1,7-Bindungen des Benzotropens ungefähr um einen Faktor $1^{1/2}$ stärker verdreht werden als die Bindungen 3,4 und 5,6, wenn man die Stellen 2 und 7 durch eine kurze Polymethylenkette ($n < 10$) überbrückt. Isokonjugierte MO-Modelle des 4,5-Benzotropens mit $\beta_{1,2} = \beta_{1,7} = \beta \cos \Theta$ und $\beta_{3,4} = \beta_{5,6} = \beta \cos (2\Theta/3)$ wurden für $\Theta = 0, 30, 45, 60$ und 90° berechnet ($\Theta =$ Verdrehungswinkel der Bindung 1,2) und die Bindungsordnung $p_{\mu\nu}(\Theta)$ ihrer exocyclischen Doppelbindung bestimmt. Ausserdem wurde die Atomlokalisierungsenergie $A_v^\ominus(\Theta)$, d. h. jene Energie die notwendig ist, um am Zentrum v zwei Elektronen zu lokalisieren, berechnet. Diese Grösse liefert ein Mass für das zu erwartende Halbstufenpotential $E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$ der pH-abhängigen Reduktion von Carbonylverbindungen¹⁸), im speziellen Fall von den in ihrer Koplanarität beeinträchtigten 2,7-Polymethylen-4,5-benzotroponen. Aus Tab. 5 ist ersichtlich, dass $p_{\mu\nu}(\Theta)$ und $A_v^\ominus(\Theta)$ in Funktion von Θ aufgetragen einander im wesentlichen parallel gehen. Ein solches Verhalten ist deshalb auch für $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ und $E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$ zu erwarten. Diese Vermutung findet sich bestätigt, wie aus den Daten der Tab. 4 hervorgeht.

Tabelle 5. Isokonjugiertes Modell des 4,5-Benzotropon-Systems



$$\beta_{1,2} = \beta_{1,7} = \beta \cos \Theta, \quad \beta_{3,4} = \beta_{5,6} = \beta \cos 2\Theta/3$$

Θ	0	30	45	60	90
$p_{\mu\nu}(\Theta)$	0,779	0,825	0,877	0,935	1,000
$A_v^\ominus(\Theta)$	1,132	1,265	1,436	1,669	2,000

¹⁶) R. W. SCHMID & E. HEILBRONNER, Helv. 40, 950 (1957).

¹⁷) A. DREIDING, Helv. 42, 1339 (1959).

Anhang. Zur Berechnung von Bindungsordnungen HÜCKEL'scher MO-Modelle.

In vielen Fällen, wie z. B. in der vorliegenden Arbeit, wo nur eine einzige Bindungsordnung $p_{\mu\nu}$ eines jeden Modells gewünscht wird, ist es unzweckmässig sie auf dem üblichen Weg über den vollständigen Satz der Koeffizienten $c_{j\ell}$ der Linearkombinationen

$$\psi_j = \sum_{\ell=1}^n c_{j\ell} \Phi_{\ell} \tag{1}$$

zu berechnen. Eine beträchtliche Reduktion des numerischen Rechenaufwandes wird durch die Anwendung eines Verfahrens erzielt¹⁹⁾, das, für den vorliegenden Fall spezialisiert, hier kurz erläutert werden soll.

Zu berechnen sei die Bindungsordnung $p_{\mu\nu}$:

$$p_{\mu\nu} = \sum_{j=1}^n b_j c_{j\mu} c_{j\nu} \tag{2}$$

(b_j = Besetzungszahl des Niveaus j) der endständigen Doppelbindung $C = X$ eines HÜCKEL'schen Modells. (μ = Index des Kohlenstoffatoms, ν = Index des Atoms X).



Unter der Voraussetzung, dass $S_{\sigma\sigma} = \delta_{\sigma\sigma}$ ist und dass $\alpha_X = \alpha + k\beta$ sowie $\beta_{\mu\nu} = h\beta$ gesetzt werden darf, erhält man die Säkulardeterminante (4), in der $w = (\alpha - E)/\beta$ bedeutet.

$$\begin{vmatrix} w+k & h & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ h & w & 1 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & \text{---} & \text{---} & \text{---} & \text{---} & \text{---} \\ 0 & 1 & \text{---} & \text{---} & \text{---} & \text{---} & \text{---} \\ 0 & 0 & \text{---} & \text{---} & \text{---} & \text{---} & \text{---} \\ \vdots & \vdots & \text{---} & \text{---} & \text{---} & \text{---} & \text{---} \\ \vdots & \vdots & \text{---} & \text{---} & \text{---} & \text{---} & \text{---} \\ 0 & 0 & \text{---} & \text{---} & \text{---} & \text{---} & \text{---} \end{vmatrix} = 0 \tag{4}$$

Die Unterdeterminante **R** entspricht dem Teil **R** des MO-Modells (3), die gestrichelt umrandete Unterdeterminante **Q** dem Verband des Modells (3), der nach der Entfernung von X verbleibt. Diejenigen Polynome, die man durch Entwickeln der Determinante (4) und der Unterdeterminanten **Q** und **R** erhält, seien $P(w)$, $Q(w)$ und $R(w)$ genannt. Sie erfüllen die Bedingung (5):

$$P(w) = (w + k) Q(w) - h^2 R(w), \tag{5}$$

Die Wurzeln w_j von $P(w)$, dem charakteristischen Polynom des Systems (3), werden als bekannt angenommen: $P(w_j) = 0$.

¹⁹⁾ R. W. SCHMID & E. HEILBRONNER, *Helv.* 37, 1453, (1954); E. HEILBRONNER & R. W. SCHMID, *Helv.* 37, 2018 (1954).

Wir machen nun Gebrauch von der grundlegenden Beziehung (6) der HÜCKEL-schen MO-Theorie

$$\partial E_j / \partial \beta_{\mu\nu} = 2 c_{j\mu} c_{j\nu} \quad (6)$$

die, spezialisiert auf unseren Fall, die Form (7) annimmt:

$$dw_j / dh = - 2 c_{j\mu} c_{j\nu} \quad (7)$$

Da ausserdem aus (5) leicht abgeleitet werden kann, dass

$$dw_j / dh = 2 h R(w_j) / P'(w_j) \quad (8)$$

ist, worin $P'(w_j)$ den Wert der Ableitung von $P(w)$ an der Stelle w_j bedeutet, ergibt sich durch Einsetzen von (6) und (7) in (2) für die Bindungsordnung der Ausdruck (9).

$$\phi_{\mu\nu} = - \sum_{j=1}^n b_j R(w_j) / P'(w_j) \quad (9)$$

$R(w_j)$ lässt sich nach einem früher beschriebenen Verfahren¹⁹⁾, das in der Zwischenzeit weiter ausgebaut wurde²⁰⁾, leicht berechnen. Ausserdem liegt der Wert von $P'(w_j)$ immer dann bereits vor, wenn die Wurzeln w_j auf dem Weg über $P(w)$ in Anlehnung an die Methode von NEWTON-RAPHSON berechnet wurden. Selbst bei der Anwendung elektronischer Rechenautomaten ist die Berechnung einzelner Bindungsordnungen entsprechend der Formel (9) zeitsparender als nach der üblichen Methode.

Die in Tab. 3 und 5 angegebenen Bindungsordnungen $\phi_{\mu\nu}$ wurden in isokonjugierter Näherung, d. h. mit $X = C$ und $h = 1$ auf einem Rechenautomaten *IBM 650* berechnet.

Diese Arbeit wurde durch den SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Projekt Nr. 1918) unterstützt. Dem Leiter der Lochkartensektion der Post-, Telephon- und Telegraphenverwaltung, Herrn A. REBER danken wir für die Erlaubnis zur Benützung der *IBM 650* Rechenanlage und Herrn W. DÜRIG für seine Hilfe bei der Ausführung der Berechnungen. Ausserdem dankt R. A. JONES dem Department of Scientific and Industrial Research (Grossbritannien) für die Gewährung eines Stipendiums.

SUMMARY

The solvent dependence of the frequencies of infrared absorption bands in the 1700–1600 cm^{-1} region is used to identify the carbonyl stretching band of certain tropones. For tropone, 4, 5-benzotropone and 4, 5-(2', 3'-naphtho)-tropone the carbonyl stretching band is found to lie at lower frequencies (ca. 1600 cm^{-1}) than the carbon-carbon stretching frequencies. It is confirmed that whereas for 2, 7-polymethylene-4, 5-benzotropones the carbon-carbon stretching frequency lies at ca. 1620 cm^{-1} , the carbonyl frequency decreases from ca. 1700 to ca. 1600 cm^{-1} as the polymethylene chain increases in length, and occurs below the former for compounds with more than nine methylene groups.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich
Department of Organic Chemistry
University Chemical Laboratory
Cambridge, England

¹⁹⁾ E. HEILBRONNER, *Helv.* 36, 170 (1953).

²⁰⁾ Vgl. R. DAUDEL, R. LEFEBVRE & C. MOSER, *Quantum Chemistry*, New York, London 1959, Seite 539.