

173. Das Absorptionsspektrum des Radialens

von E. Weltin, F. Gerson, J. N. Murrell¹⁾ und E. Heilbronner

(6. VI. 61)

Von HOPFF & WICK ist ein Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{24}$ beschrieben worden²⁾, für den auf Grund seiner Darstellung und seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften die Struktur eines Hexaäthylidencyclohexans (I), d. h. des höchstsymmetrischen Hexamethylderivates des noch unbekanntes Kohlenwasserstoffs *Radialen*³⁾ (II) angenommen wird.

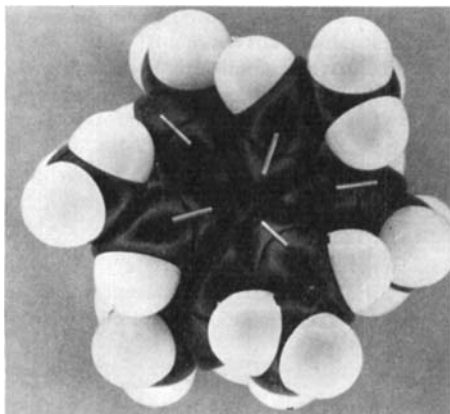
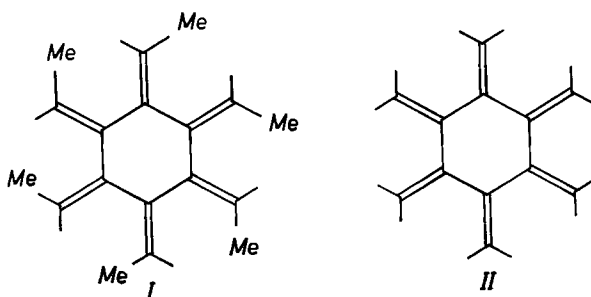


Fig. 1

STUART-BRIEGLER-Kalottenmodell des Hexamethyl-radialens

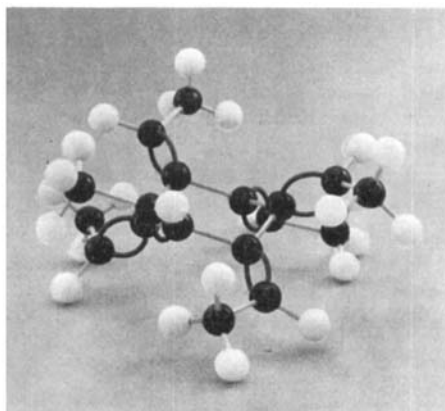


Fig. 2

Stereomodel der Sesselform des Hexamethyl-radialens

¹⁾ Department of Chemistry, The University of Sheffield, Sheffield.

²⁾ H. HOPFF & A. K. WICK, *Helv.* **44**, 19 (1961). Vgl. auch *Helv.* **43**, 1473 (1960). Wir danken Herrn Prof. Dr. H. HOPFF und Dr. A. K. WICK dafür, dass sie uns ihre Resultate vor deren Veröffentlichung zur Verfügung gestellt haben.

³⁾ Der Name *Radialen* wurde für den Kohlenwasserstoff II von Prof. J. R. PLATT vorgeschlagen.

Ein STUART-BRIEGLEB-Kalottenmodell von I zeigt, dass diese Molekel nicht eben gebaut sein kann. Die höchst symmetrische, mit den sterischen Bedürfnissen vereinbare Struktur, in welcher der zentrale Sechsring in der Sesselform vorliegt, ist in Fig. 1 und 2 dargestellt.

Wir beziehen uns in der Folge unter Vernachlässigung des Einflusses der sechs Methylgruppen auf das π -Elektronensystem des Radialens (II), dem sowohl unter der Annahme einer ebenen oder einer den Fig. 1 und 2 entsprechenden Sesselstruktur eine höhere Symmetrie zukommt als der Molekel I.

Struktur	Symmetrie des Kohlenwasserstoffs	
	I	II
eben	C_{6h} ($6/m$)	D_{6h} ($6/mmm$)
sesselförmig	S_6 (3)	D_{3d} ($3 m$)

Die eigentlichen Berechnungen wurden zunächst für ein π -Elektronensystem-Modell der vollen Symmetrie D_{6h} ausgeführt und die Reduktion auf die niedrigere Symmetrie C_{6h} bzw. D_{3d} erst später qualitativ berücksichtigt, da sie sich nur auf die Auswahlregeln und die Übergangintegrale auswirkt, während die Eigenwerte davon im wesentlichen nicht berührt werden (siehe weiter unten). Alle Abstände zwischen gebundenen Zentren wurden gleich 1,39 Å und sämtliche Bindungswinkel – wie es die Symmetrie D_{6h} verlangt – mit 120° angenommen.

I. Einelektronen-MO's. – Wir bezeichnen die dem zentralen Ring angehörigen, normierten $2p_z$ -AO's mit φ_μ ($\mu = 0$ bis 5), die radial endständigen $2p_z$ -AO's mit ϑ_ν ($\nu = 0$ bis 5). Alle Berechnungen wurden unter der Annahme ausgeführt, dass die Overlap-Integrale zwischen allen, auch den gebundenen AO's Null sind ($S_{\rho\sigma} = \delta_{\rho\sigma}$, «zero differential overlap»). Entsprechend den Symmetrien D_{6h} (eben) bzw. D_{3d} (sesselförmig) der Molekel II lassen sich die φ_μ und ϑ_ν zu normierten, orthogonalen Linearkombinationen Φ_j und Θ_j zusammenfassen, die den irreduziblen Darstellungen der genannten Gruppen zugeordnet sind.

$$\Phi_j = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{\mu=0}^5 \varphi_\mu \exp \frac{2\pi i}{6} \mu j \quad \Theta_j = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{\nu=0}^5 \vartheta_\nu \exp \frac{2\pi i}{6} \nu j \quad (1)$$

$j =$	0	1	2	3	4	5
D_{6h}	A_{2u}	E_{1g}	E_{2u}	B_{2g}	E_{2u}	E_{1g}
D_{3d}	A_{2u}	E_g	E_u	A_{1g}	E_u	E_g

Gesucht sind die ebenfalls den irreduziblen Darstellungen zugeordneten Linearkombinationen (2) und ihre entsprechenden Eigenwerte E_j .

$$\psi_j = A_j \Phi_j + B_j \Theta_j \quad (2)$$

1. *Nach dem Verfahren von E. HÜCKEL*⁴⁾. Unter den üblichen Voraussetzungen der HÜCKEL'schen Näherung (konstantes COULOMB-Integral α für alle Zentren, konstantes Resonanz-Integral β für alle Bindungen) erhält man das in der Tab. 1, links zusammengefasste Bild für die zwölf Einelektronen-MO's ψ_j des π -Elektronensystems des ebenen Radialens. Quantenzahlen j mit negativem Vorzeichen beziehen sich auf die

⁴⁾ E. HÜCKEL, Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Kohlenwasserstoffe, Berlin 1936.

antibindenden MO's ψ_{-j} , die alle einen die Bindungen $\varphi_{\mu}-\vartheta_{\mu}$ schneidenden Knotenzylinder aufweisen. ψ_j und ψ_{-j} gehören zur gleichen, durch j definierten irreduziblen Darstellung, und die in ihnen enthaltenen Linearkombinationen Φ_j und Θ_j sind entsprechend (1) mit positivem j definiert.

2. *Nach dem SCF-Verfahren*⁵⁾. Ausgehend von dem HÜCKEL'schen Modell der Tab. 1, links, wurde nach der von POPLE vorgeschlagenen Näherung des Self-consistent-field-Verfahrens (SCF)⁶⁾ die Wechselwirkung zwischen den π -Elektronen in Rechnung gesetzt. In Übereinstimmung mit der bereits weiter oben erwähnten Vereinfachung, dass $S_{\rho\sigma} = \delta_{\rho\sigma}$ ist, trifft man für die Matrixelemente $F_{\rho\sigma}$ (vgl. (3)) der SCF Säkular-determinante die Annahme, dass $(\rho\lambda | G | \sigma x) = 0$ ist, ausser wenn $\rho = \sigma$ und $\lambda = x$. In diesem Falle setzt man $(\rho\lambda | G | \rho\lambda) = R_{\rho\lambda}^{-1}$, wobei $R_{\rho\lambda}$ den interatomaren Abstand der Zentren ρ und λ bedeutet. Für $H_{\rho\sigma}$ zwischen gebundenen AO's wurde der Wert $-49,1$ kcal/Mol⁶⁾ entsprechend 17175 cm⁻¹ gewählt.

$$\left. \begin{aligned} F_{\rho\sigma} &= H_{\rho\sigma} + \sum_{\lambda} \sum_{x} P_{\lambda x} \left\{ (\rho\lambda | G | \sigma x) - \frac{1}{2} (\rho\lambda | G | x\sigma) \right\}; \\ H_{\rho\sigma} &= \int \xi_{\rho}(1) H^c \xi_{\sigma}(1) d\tau_1; \\ (\rho\lambda | G | \sigma x) &= \iint \xi_{\rho}(1) \xi_{\lambda}(2) \frac{1}{r_{12}} \xi_{\sigma}(1) \xi_x(2) d\tau_1 d\tau_2; \\ P_{\lambda x} &= 2 \sum_{j=0}^5 c_{j\lambda} c_{jx}. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Das Resultat der SCF-Rechnung, zu dem diese nach 9 Iterationsschritten (mit einer zwischengeschalteten graphischen Extrapolation nach der 4. Runde) konvergiert, ist ebenfalls in Tab. 1, rechts, angegeben.

Tabelle 1. Schema der HÜCKEL-LCAO-MO's und der SCF-LCAO-MO's des Radialens

	Term-Schema	HÜCKEL'sche Näherung		Symmetrie-typus		SCF-Näherung				
		Eigen-werte $W_j = \frac{E_j - \alpha}{\beta}$	Eigen-funktionen $A_j \quad B_j$		D_{6h}	D_{3d}	Eigenwerte $E_j - F_{\mu\mu}$ in $\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}$ in cm^{-1}		Eigenfunktionen $A_j \quad B_j$	
Antibindende LCAO-MO's	-3	2,4142	0,9239	-0,3827	B_{2g}	A_{1g}	249,9	87420	0,8750	-0,4841
	-4 -2	1,6180	0,8507	-0,5257	E_{2u}	E_u	202,1	70690	0,8059	-0,5920
	-5 -1	0,6180	0,5257	-0,8507	E_{1g}	E_g	135,7	47470	0,5920	-0,8059
	-0	0,4142	0,3827	-0,9239	A_{2u}	A_{2u}	119,1	41660	0,4841	-0,8750
Bindende LCAO-MO's	3	-0,4142	0,3827	0,9239	B_{2g}	A_{1g}	-119,1	-41660	0,4841	0,8750
	4 2	-0,6180	0,5257	0,8507	E_{2u}	E_u	-135,7	-47470	0,5920	0,8059
	5 1	-1,6180	0,8507	0,5257	E_{1g}	E_g	-202,1	-70690	0,8059	0,5920
	0	-2,4142	0,9239	0,3827	A_{2u}	A_{2u}	-249,9	-87420	0,8750	0,4841

⁵⁾ Vgl. R. DAUDEL, R. LEFEBVRE & C. MOSER, Quantum Chemistry, Methods and Applications, New York 1959.

⁶⁾ J. A. POPLE, Trans. Faraday Soc. 49, 1375 (1953).

Wie für alle alternierenden Kohlenwasserstoffe⁷⁾ gilt, dass die π -Elektronendichten q_p sämtlicher 12 Zentren im Grundzustand des Systems – sowohl in der Näherung nach HÜCKEL als auch nach dem SCF-Verfahren nach POPLE – den Wert $q_p = 1$ annehmen. Für die Bindungsordnungen $p_{\rho\sigma}$ findet man:

	nach HÜCKEL	nach SCF (POPLE)
$p_{\varphi\varphi}$	0,385	0,277
$p_{\varphi\theta}$	0,832	0,919

Hierin bedeuten $p_{\varphi\varphi}$ die Bindungsordnungen zwischen zwei konsekutiven AO's φ_μ des zentralen Rings und $p_{\varphi\theta}$ diejenigen einer radialen Bindung zwischen zwei AO's φ_μ und θ_μ von gleichem Index.

Wie ersichtlich, zeichnet sich der Grundzustand durch eine bedeutende Lokalisierung der radialen Doppelbindungen aus, die, im HÜCKEL'schen Modell schon deutlich erkennbar, sich im SCF-Modell bei der Einführung der Elektronenwechselwirkung noch verschärft. Die niedrige Bindungsordnung zwischen den AO's φ_μ des zentralen Rings deutet darauf hin, dass die betreffenden Bindungen leicht verdrehbar sind und demzufolge der Übergang vom Modell D_{6h} zum Modell D_{3d} ohne wesentlichen Verlust an Delokalisierungsenergie vor sich geht. Verwendet man die von COULSON angegebene Kurve der Abhängigkeit des interatomaren Abstandes von der Bindungsordnung⁸⁾, so lassen sich die folgenden Voraussagen über die Bindungslängen gewinnen: $R_{\varphi\varphi} = 1,45 \text{ \AA}$, $R_{\varphi\theta} = 1,37 \text{ \AA}$. Im vorliegenden Fall ist allerdings zu erwarten, dass insbesondere $R_{\varphi\varphi}$ kleiner als angegeben ausfällt, da die COULSON'sche Kurve für $p_{\rho\sigma} = 0$ durch den Punkt $R = 1,54 \text{ \AA}$ läuft, der einer σ -Bindung zwischen zwei sp^3 - und nicht zwischen zwei sp^2 -Hybriden entspricht (vgl. dazu DEWAR & SCHMEISING⁹⁾).

II. Elektronisch angeregte Zustände. – 1. *Auf Grund der SCF-MO's.* Im elektronischen Grundzustand χ_0 sind die MO's ψ_0 bis ψ_5 mit je zwei Elektronen antiparallelen Spins besetzt. (In (4) durch unmarkierte (Spin α) oder durch einen Querstrich markierte (Spin β) MO's gekennzeichnet.)

$$\chi_0 = \frac{1}{\sqrt{12!}} \left\| \left\| \psi_0 \bar{\psi}_0 \psi_1 \bar{\psi}_1 \psi_2 \bar{\psi}_2 \psi_3 \bar{\psi}_3 \psi_4 \bar{\psi}_4 \psi_5 \bar{\psi}_5 \right\| \right\| \quad (4)$$

Der durch Promotion eines Elektrons aus dem bindenden MO ψ_r in das antibindende MO ψ_{-s} erzeugte angeregte Zustand χ_r^s ist entsprechend (5) definiert.

$$\chi_r^s = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{12!}} \left\| \left\| \psi_0 \cdots \bar{\psi}_{r-1} \psi_r \psi_{r+1} \cdots \bar{\psi}_5 \bar{\psi}_{-s} \right\| \right\| - \frac{1}{\sqrt{12!}} \left\| \left\| \psi_0 \cdots \bar{\psi}_{r-1} \bar{\psi}_r \psi_{r+1} \cdots \bar{\psi}_5 \psi_{-s} \right\| \right\| \right\} \quad (5)$$

In Anbetracht der speziellen Struktur des Eigenwertschemas des π -Elektronensystems von II sind in der Folge bei der Berechnung der Konfigurationswechselwirkung mindestens die 9 niedrigsten reinen angeregten Zustände zu berücksichtigen. Sie sind in der Tab. 2 zusammen mit Angaben über ihre Symmetrie aufgeführt.

⁷⁾ C. A. COULSON & G. S. RUSHBROOKE, Proc. Cambridge Phil. Soc. 36, 193 (1940).

⁸⁾ C. A. COULSON, Proc. Royal Soc. (London) A 207, 91 (1951); J. M. ROBERTSON, *ibid.* 207, 101 (1951); C. A. COULSON, J. phys. Chem. 56, 311 (1952).

⁹⁾ M. J. S. DEWAR & H. N. SCHMEISING, A Re-evaluation of Conjugation and Hyperconjugation: The Effects of Changes in Hybridisation on Carbon Bonds; in: Conference on Hyperconjugation (V. J. SHINER & E. CAMPAIGNE, Editors), London 1959.

Tabelle 2. Reine angeregte Zustände χ_r^{-s}

Zustand χ_r^{-s}	Symmetrie D_{6h} $\Gamma(\psi_r) \times \Gamma(\psi_s) = \Gamma(\chi_r^{-s})$	Symmetrie D_{3d} $\Gamma(\psi_r) \times \Gamma(\psi_s) = \Gamma(\chi_r^{-s})$	
χ_0	A_{1g}	A_{1g}	Grundzustand
χ_3^{-0}	$B_{2g} \times A_{2u} = B_{1u}$	$A_{1g} \times A_{2u} = A_{2u}$	einfach
χ_3^{-1} χ_3^{-5} χ_4^{-0} χ_4^{-1} χ_2^{-0}	$B_{2g} \times E_{1g} = E_{2g}$ $E_{2u} \times A_{2u} = E_{2g}$	$A_{1g} \times E_g = E_g$ $E_u \times A_{2u} = E_g$	vierfach entartet
χ_4^{-5} χ_4^{-1} χ_4^{-5} χ_2^{-0} χ_2^{-1}	$E_{2u} \times E_{1g} = B_{1u} + B_{2u} + E_{1u}$	$E_u \times E_g = A_{1u} + A_{2u} + E_u$	vierfach entartet

Die Matrixelemente (6) für die Konfigurationswechselwirkungen wurden nach den Angaben von POPLE berechnet¹⁰⁾, wobei für die Zweizentrenintegrale $(\rho\sigma | G | \rho\sigma) = \gamma_{\rho\sigma}$ im Falle von γ_{11} , γ_{12} und γ_{13} die von PARISER & PARR¹¹⁾ vorgeschlagenen Werte Verwendung fanden, während für die höheren Glieder $\gamma_{1\rho}$ nach dem $R_{1\rho}^{-1}$ Ansatz⁶⁾ berechnet wurden.

$$\text{Diagonal-Terme: } (\chi_r^{-s} | \mathbf{H} | \chi_r^{-s}) - (\chi_0 | \mathbf{H} | \chi_0); \quad (6)$$

$$\text{Kreuzterme: } (\chi_r^{-s} | \mathbf{H} | \chi_i^{-u}).$$

Tabelle 3. Angeregte Zustände des π -Elektronensystems des Radialens

Schema	Eigenwerte	Eigenfunktionen	D_{6h}		D_{3d}	
=====	63 900 cm ⁻¹	$1/\sqrt{2} (\chi_4^{-0} - \chi_3^{-5}); 1/\sqrt{2} (\chi_2^{-0} - \chi_3^{-1})$	E_{2g}	+) verb.	E_g	+) verb.
=====	60 700 cm ⁻¹	$\chi_2^{-1}; \chi_4^{-5}$	E_{1u}	x, y	E_u	x, y
-----	56 700 cm ⁻¹	$0,709 \chi_3^{-0} - 0,499 (\chi_2^{-5} + \chi_4^{-1})$	B_{1u}	verb.	A_{2u}	z
-----	48 800 cm ⁻¹	$1/\sqrt{2} (\chi_2^{-5} - \chi_4^{-1})$	B_{2u}	verb.	A_{1u}	verb.
=====	45 300 cm ⁻¹	$1/\sqrt{2} (\chi_4^{-0} + \chi_3^{-5}); 1/\sqrt{2} (\chi_2^{-0} + \chi_3^{-1})$	E_{2g}	verb.	E_g	verb.
-----	42 800 cm ⁻¹	$0,705 \chi_3^{-0} + 0,502 (\chi_2^{-5} + \chi_4^{-1})$	B_{1u}	verb.	A_{2u}	z
-----		χ_0	A_{1g}		A_{1g}	

+) Auswahlregeln: verb. = verbotener Übergang,
 z = erlaubter Übergang parallel zur z -Achse polarisiert,
 x, y = erlaubter Übergang parallel zur x - oder y -Achse polarisiert.

¹⁰⁾ J. A. POPLE, Proc. physic. Soc. A 68, 81 (1955).

¹¹⁾ R. PARISER & R. G. PARR, J. chem. Physics 21, 767 (1953).

Die resultierenden Zustände, ihre Energien bezüglich derjenigen des Grundzustandes χ_0 und ihre Symmetrien sind im Schema der Tab. 3 zusammengefasst. Unter der Voraussetzung der Symmetrie D_{6h} gelten die folgenden Auswahlregeln: Erlaubt sind $A_{1g} \leftrightarrow E_{1u}$, verboten $A_{1g} \leftrightarrow B_{1u}$, $A_{1g} \leftrightarrow E_{2g}$ und $A_{1g} \leftrightarrow B_{2u}$. Geht das System in die Sesselform über, d. h. nimmt die Symmetrie D_{6h} bis auf D_{3d} ab, so lauten die neuen Regeln: Erlaubt $A_{1g} \leftrightarrow E_u$ und $A_{1g} \leftrightarrow A_{2u}$, verboten $A_{1g} \leftrightarrow E_g$ und $A_{1g} \leftrightarrow A_{1u}$.

2. *In der Näherung locker gekoppelter Doppelbindungen.* Wie die Berechnungen des Abschnitts I sowohl in der Näherung nach HÜCKEL als auch nach der SCF-Methode gezeigt haben, ist die Bindungsordnung $p_{\varphi\varphi}$ der Ringbindungen des π -Elektronensystems von I bzw. II so niedrig, dass man die betreffenden Molekeln in guter Näherung als aus praktisch isolierten Doppelbindungen zusammengesetzt betrachten kann. Es ist von Interesse zu untersuchen, wieweit diese Näherung auch für die Beschreibung der angeregten elektronischen Zustände zutrifft.

Auch dann, wenn zwei Molekelfragmente R und S nicht miteinander konjugieren, tritt eine Wechselwirkung zwischen den elektronisch angeregten Zuständen Θ_s von S und Θ_r von R auf. Die betreffenden Matrixelemente werden durch die rein elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen denjenigen Übergangsdichten (Übergangsmomenten) bestimmt, die mit den lokalen Anregungen $\Theta_0 \rightarrow \Theta_r$ und $\Theta_0 \rightarrow \Theta_s$ verknüpft sind¹²⁾.

Die Laufzahl der einzelnen Doppelbindungen des Systems II sei μ ($\mu = 0$ bis 5). Ausserdem definieren wir den Zustand Θ_μ als denjenigen, in dem sich die Doppelbindung μ im ersten angeregten Zustand, alle anderen fünf im Grundzustand befinden. Berücksichtigt man wie weiter oben die Symmetrie des Systems, so lassen sich die in Tab. 4 angegebenen, den irreduziblen Darstellungen des Systems entsprechenden angeregten Zustände ableiten. Die Grössen $H_{\mu\nu}$ stellen die Wechselwirkungsterme zwischen den Übergangsdichten der Doppelbindungen μ und ν dar.

Die Oszillatorenstärke f des π - π^* -Überganges alkylsubstituierter Äthylene beträgt ungefähr $f = 0,3^{13})^{14)}$. Die entsprechende Bande setzt bei 52000 cm^{-1} ein und erreicht bei rund 56000 cm^{-1} ihr Maximum mit einem ϵ -Wert von 10000. Aus der Oszillatorenstärke f lässt sich der Übergangsdipol nach der Formel (7) berechnen.

$$f = 4,704 \cdot 10^{29} \tilde{\nu} \mu^2. \quad (7)$$

In dieser ist $\tilde{\nu}$ die Wellenzahl in cm^{-1} der betreffenden Absorptionsbande und μ das Übergangsmoment in elektrostatischen Einheiten. Nach (7) findet man für Äthylen den Wert $\mu^2 = 1,139 \cdot 10^{-35}$ (el.-st.Eht. cm)².

Die Matrixelemente $H_{\mu\nu}$ der Tab. 4 werden korrekterweise aus den Übergangsdichten der einzelnen Teilsysteme berechnet. Man kann sie aber in guter Näherung aus den Dipol-Dipolwechselwirkungen von Punktdipolen, die im Zentrum einer jeden Äthylenbindung lokalisiert zu denken sind, erhalten, wenn man für die Grösse der Dipole den aus den f -Werten erhaltenen Betrag einsetzt. Bezogen auf die Molekel II

¹²⁾ H. C. LONGUET-HIGGINS & J. N. MURRELL, Proc. physic. Soc. A 68, 601 (1955).

¹³⁾ J. R. PLATT, J. chem. Physics 18, 1168 (1950); J. R. PLATT, H. B. KLEVEN & W. C. PRICE, *ibid.* 17, 466 (1949).

¹⁴⁾ Oszillator-Stärke $f = 4,32 \cdot 10^{-9} \int \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$.

der vollen Symmetrie D_{6h} und einen interatomaren Abstand von 1,40 Å zwischen allen gebundenen Zentren erhält man auf diese Art:

$$\begin{aligned} H_{01} &= 0,867 \cdot 10^{35} \mu^2 = 0,96 \text{ ev} = 7740 \text{ cm}^{-1}; \\ H_{02} &= 0,231 \cdot 10^{35} \mu^2 = 0,26 \text{ ev} = 2100 \text{ cm}^{-1}; \\ H_{03} &= 0,090 \cdot 10^{35} \mu^2 = 0,10 \text{ ev} = 1530 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned} \quad (8)$$

Wie erwähnt, liegt das Maximum der Äthylenabsorption, das einem elektronischen Übergang ohne Änderung der Geometrie entspricht, bei 56000 cm^{-1} (6,94 ev). Die Energien der angeregten Zustände des π -Elektronensystems von II (vgl. Tab. 4, letzte Spalte) betragen demnach:

Tabelle 4. *Angeregte Zustände des π -Elektronensystems des Radialens in der Näherung locker gekoppelter Doppelbindungen*

Eigenfunktionen	Symmetrie		Energie
	D_{6h}	D_{3d}	
$\Psi_5 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\Theta_0 + \Theta_1 + \Theta_2 + \Theta_3 + \Theta_4 + \Theta_5)$	A_{1g}	A_{1g}	$2 H_{01} + 2 H_{02} + H_{03}$
$\Psi_4 = -\frac{1}{2} (\Theta_1 + \Theta_2 - \Theta_4 - \Theta_5)$	E_{1u}	E_u	$H_{01} - H_{02} - H_{03}$
$\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{12}} (2 \Theta_0 + \Theta_1 - \Theta_2 - 2 \Theta_3 - \Theta_4 + \Theta_5)$			
$\Psi_2 = \frac{1}{2} (\Theta_1 - \Theta_2 + \Theta_4 - \Theta_5)$	E_{2g}	E_g	$-H_{01} - H_{02} + H_{03}$
$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{12}} (2 \Theta_0 - \Theta_1 - \Theta_2 + 2 \Theta_3 - \Theta_4 - \Theta_5)$			
$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\Theta_0 - \Theta_1 + \Theta_2 - \Theta_3 + \Theta_4 - \Theta_5)$	B_{1u}	A_{2u}	$-2 H_{01} + 2 H_{02} - H_{03}$

$$\begin{aligned} E_5 &= 9,48 \text{ ev} = 77200 \text{ cm}^{-1}; \\ E_4 = E_3 &= 7,54 \text{ ev} = 60100 \text{ cm}^{-1}; \\ E_2 = E_1 &= 5,82 \text{ ev} = 47700 \text{ cm}^{-1}; \\ E_0 &= 5,44 \text{ ev} = 43200 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned} \quad (9)$$

Die so gefundenen Energien entsprechen recht genau denjenigen, die für die Zustände gleicher Symmetrie nach dem im vorangehenden Paragraphen beschriebenen Verfahren gefunden worden sind. Es gelten natürlich die gleichen Auswahlregeln wie vorher, d. h. dass in der Gruppe D_{6h} nur der Übergang vom Grundzustand A_{1g} in den angeregten Zustand E_{1u} erlaubt ist (60100 cm^{-1}). Geht das System in die Sesselform über, so dass sich die Symmetrie auf D_{3d} reduziert, so wird auch der Übergang zum niedrigstliegenden angeregten Zustand A_{2u} erlaubt (43200 cm^{-1}).

Die gleiche Behandlung des π -Elektronensystems des Radialens wurde unabhängig von Dr. D. S. McCLURE (Radio Corporation of America, Princeton N. J.) durchgeführt, dem wir für die Mitteilung seiner Ergebnisse bestens danken.

III. Vergleich mit dem Experiment. – In Fig. 3 ist das UV.-Absorptionsspektrum des Hexamethyl-radialens, gelöst in Cyclohexan, dargestellt¹⁵⁾. Die sich daraus ableitenden charakteristischen Daten sind:

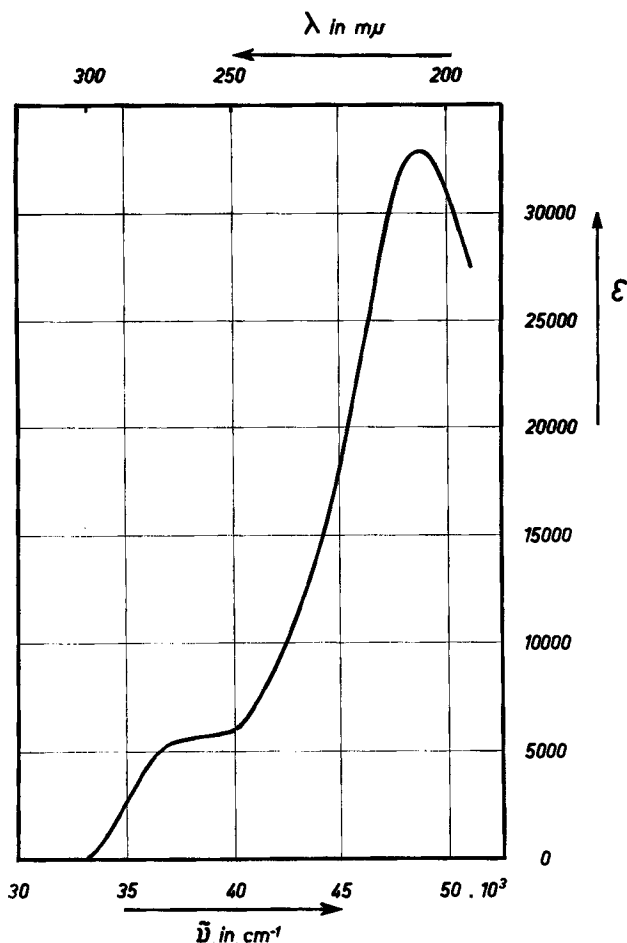


Fig. 3. Absorptionsspektrum des Hexamethyl-radialens
Lösungsmittel: Cyclohexan

Bande	λ_{max} in $m\mu$	$\tilde{\nu}_{max}$ in cm^{-1}	E in eV	ϵ_{max}	$f^{14)}$
A	260	38 500	4,77	5 700	0,14
(B ¹⁶⁾)	(235)	(42 500)	(5,3)	(4 000)	(0,08)
C	205	48 800	6,05	33 000	1,2

Nimmt man in erster Näherung an, dass sowohl die längstwellige Bande bei 260 $m\mu$ als auch die ausgeprägte, intensive Bande bei 205 $m\mu$ symmetrisch sind und durch

¹⁵⁾ Aufgenommen mittels eines BECKMAN-Spektrophotometers DK-2.

¹⁶⁾ Vgl. Fig. 4, sowie die weiter unten stehende Diskussion. Die Bande B kann nur durch Differenzbildung erkannt und ungefähr lokalisiert werden.

eine Kurve vom Typus der GAUSS'schen Fehlerfunktion approximiert werden dürfen, so kommt man zum Schluss, dass zwischen den beiden genannten mindestens noch eine weitere Bande niedriger Intensität liegen muss. Diese wurde in obenstehender Zusammenstellung als Bande *B* bezeichnet (vgl. Fig. 4). Lage und Intensität dieses zusätzlichen Maximums lassen sich zwar nur mit beträchtlicher Unsicherheit bestimmen, doch kann an der Existenz einer oder mehrerer Banden zwischen *A* und *C* kaum gezweifelt werden.

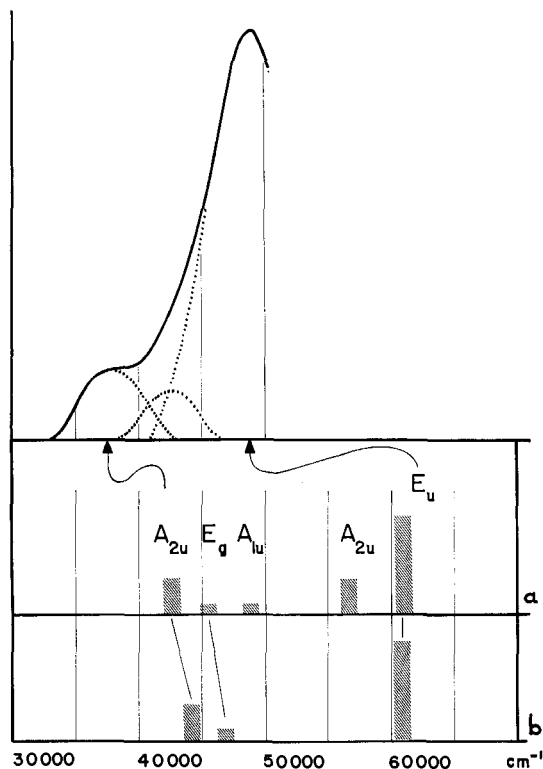


Fig. 4. Vergleich der experimentellen und theoretischen Ergebnisse
(Betreffend Aufteilung des Absorptionsspektrums in drei Teilbanden vgl. Text)

a) Nach dem Verfahren von POPLÉ, ausgehend von den SCF-MO's

b) Nach der Näherung locker gekoppelter Doppelbindungen

Diese Deutung des Spektrums des Hexamethyl-radialens wird durch die theoretischen Untersuchungen des Abschnitts II gestützt, indem die Resultate vom qualitativen Gesichtspunkt aus genau der oben beschriebenen Situation entsprechen. Diese Übereinstimmung ist um so signifikanter, als die Ergebnisse der Theorie im wesentlichen symmetriebedingt sind und nur in untergeordnetem Masse von der Wahl der Energie-Parameter abhängen.

Sowohl das SCF-MO-Modell als auch die Näherung der induktiv gekoppelten Doppelbindungen ergibt, dass unter der Voraussetzung der Symmetrie S_6 für das Hexamethyl-radialen (d. h. der Symmetrie D_{3d} für das unsubstituierte Radialen) dem intensiven x, y -polarisierten $\pi - \pi^*$ -Übergang $A_{1g} \rightarrow E_u$ ein längstwelliger er-

laubter Übergang vorgelagert ist, der parallel der dreizähligen z -Achse polarisiert ist ($A_{1g} \rightarrow A_{2u}$). Zwischen diese beiden Banden fallen nun Übergänge, von denen das SCF-MO-Modell drei erfasst (zwei verbotene $A_{1g} \leftrightarrow E_g$, $A_{1g} \leftrightarrow A_{1u}$ und einen erlaubten $A_{1g} \rightarrow A_{2u}$, letzterer ebenfalls entlang der z -Achse polarisiert), während die Näherung der locker gekoppelten Doppelbindungen nur den verbotenen Übergang $A_{1g} \leftrightarrow E_g$ liefert. Um auch die anderen beiden vom SCF-MO-Modell vorausgesagten Zustände dieses Intervalls zu erfassen, müsste die erwähnte Näherung durch die Einbeziehung von Ladungstransfer- bzw. Ladungsresonanz-Zuständen erweitert werden. Die strenge Gültigkeit der Auswahlregeln setzt voraus, dass wir es im Radialen und im Hexamethyl-radialen mit einem π -Elektronensystem der starren Symmetrie D_{3d} zu tun haben. In der eigentlichen Molekel werden natürlich verbotene Übergänge des Modells durch Wechselwirkung mit den Schwingungen aktiviert, und sie geben dann zu Banden niedriger Intensität Anlass. (Schwingungen vom Symmetriotypus E_u aktivieren z. B. den Übergang nach E_g , solche vom Typus A_{2g} oder E_g den Übergang nach A_{1u} .) Im Hexamethyl-radialen der Formel I ist entsprechend der Symmetrie S_6 nur der Übergang $A_g \leftrightarrow G_g$ verboten¹⁷⁾.

In Fig. 4 ist das empirisch in symmetrische Teilbanden aufgeteilte Absorptionsspektrum des Hexamethyl-radialens mit den «synthetischen» Spektren verglichen, die sich nach den beiden besprochenen Näherungsverfahren berechnen lassen. Die relativen Intensitäten der berechneten Bandenlagen wurden qualitativ in drei Kategorien eingestuft, die, durch zunehmende Höhe der Markierungsstreifen gekennzeichnet, folgenden Typen von Übergängen entsprechen:

1) Übergänge, die sowohl im D_{6h} -Modell als auch im D_{3d} -Modell des Radialens verboten sind (in Praxis möglicherweise durch Wechselwirkung mit Schwingungen aktiviert).

2) Übergänge, die im D_{6h} -Modell verboten, im D_{3d} -Modell aber, entlang der z -Achse polarisiert, erlaubt sind. Die Intensität dieser Banden wächst mit zunehmender Abweichung vom ebenen Modell.

3) Banden, die sowohl im D_{6h} - als auch im D_{3d} -Modell erlaubt sind. Dies sollten die intensivsten Banden sein. Ihre Intensität nimmt, im Gegensatz zu den vorher erwähnten Banden, mit zunehmender Abweichung der Molekel vom ebenen Modell ab.

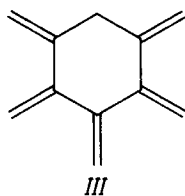
Vom quantitativen Gesichtspunkt aus betrachtet fällt zunächst auf, dass alle berechneten Übergänge zu kurzweilig zu liegen kommen. Dies ist zum Teil sicher darauf zurückzuführen, dass die sechs Methylgruppen, ähnlich wie in anderen Polyen-Systemen, eine bathochrome Verschiebung der einzelnen Banden bewirken. Schätzt man diesen Einfluss auf ca. 5 $m\mu$ pro Methylgruppe (in Anlehnung an die bekannten WOODWARD-Regeln¹⁸⁾), so ergibt sich, dass die beiden, den angeregten Zuständen A_{2u} und E_u zugeordneten Terme durch den Einfluss der sechs Methylgruppen von 43000 cm^{-1} und 61000 cm^{-1} auf 39000 cm^{-1} und 51000 cm^{-1} korrigiert werden. Diese Werte stimmen mit den experimentellen Resultaten so gut überein, als vernünftigerweise überhaupt erwartet werden darf.

¹⁷⁾ Es sei erwähnt, dass auch nicht periodische Deformationen des Systems (d. h. Abweichung der Symmetrie der Gleichgewichtslage der Zentren des π -Elektronensystems von D_{3d}) zu einer Aktivierung verbotener Übergänge führen. Zum gleichen Resultat führt eine niedriger symmetrische Anordnung der Methylgruppen in einem zu I isomeren Hexamethylradialen.

¹⁸⁾ R. B. WOODWARD, J. Amer. chem. Soc. 63, 1123 (1941); 64, 72, 76 (1942).

Die Zuordnung der einzelnen Teilbanden zu den berechneten Übergängen ist eigentlich nur für die längstwellige Bande völlig eindeutig (angeregter Zustand A_{2u}). Berechnet man aus dem beobachteten f -Wert dieser Bande den Verbiegungswinkel ω , um den die einzelnen Doppelbindungen aus der Ebene des D_{6h} -Modells herausgedreht sind, so erhält man $\omega = 15^\circ$, einen Wert der recht gut demjenigen entspricht, den man auf Grund des STUART-BRIEGLEB-Modells (Fig. 1) erwarten würde. Die intensive Bande bei $205 \text{ m}\mu$ muss aller Wahrscheinlichkeit nach mit dem Übergang nach E_u identifiziert werden; dafür spricht vor allem der hohe f -Wert von 1,2. Er deutet an, dass diese Bande keinesfalls einem im starren Modell verbotenen Übergang entspricht, der durch Wechselwirkung mit einer Schwingung aktiviert worden ist. Es bestünde allerdings die Möglichkeit, dass sie dem zweiten A_{2u} -Zustand zugeordnet werden muss, doch ist auch dies aus Intensitätsgründen recht unwahrscheinlich. Die in der angegebenen Zusammenstellung als B bezeichnete Bande (die in Anbetracht der hohen Unsicherheit einer Differenzbildung, wie sie in Fig. 4 angegeben ist, auch selbst wieder mehrere Teilbanden enthalten könnte) wird schliesslich einem – oder mehreren – der Zustände zugeordnet, die zwischen dem energetisch niedrigsten (A_{2u}) und dem entarteten Zustand E_u liegen.

IV. Absorptionsspektrum in Medien hoher Acidität. – Die Gesamt- π -Elektronenenergie von II und somit auch von I beträgt in der Näherung nach HÜCKEL $E_\pi(\text{II}) = 12\alpha + 14,601\beta$, diejenige des Restsystems III $E_\pi(\text{III}) = n\alpha + 13,137\beta$, wobei n die Zahl der das π -Elektronensystem von III besetzenden Elektronen bedeutet.



Die Atomlokalisierungsenergie A_ν^\ominus der Lokalisierung eines Elektronenpaares an einem der endständigen AO's ϑ_ν , hat somit den Wert $A_\nu^\ominus = 1,464\beta$. Mit analogen Atomlokalisierungsenergien A^\ominus anderer aromatischer und ungesättigter Systeme vergleicht sie sich wie folgt:

	A^\ominus ¹⁹⁾	
Styrol	1,70 β	
1, 1-Diphenyläthylen	1,52 β	
Azulen	1,92 β	
Anthracen	2,01 β	

¹⁹⁾ Atomlokalisierungsenergien: C. A. COULSON & R. DAUDEL, Dictionnaire des Grandeurs théoriques descriptives des molécules, Paris.

Aus diesem Vergleich geht hervor, dass bereits das Radialen (II) und entsprechend der hohen Alkylsubstitution in vermehrter Masse das Hexamethylradialen (I) relativ stark basische Kohlenwasserstoffe darstellen müssen, die sich – am Beispiel von I demonstriert – entsprechend der Gleichung a) in stark sauren Medien protonisieren.

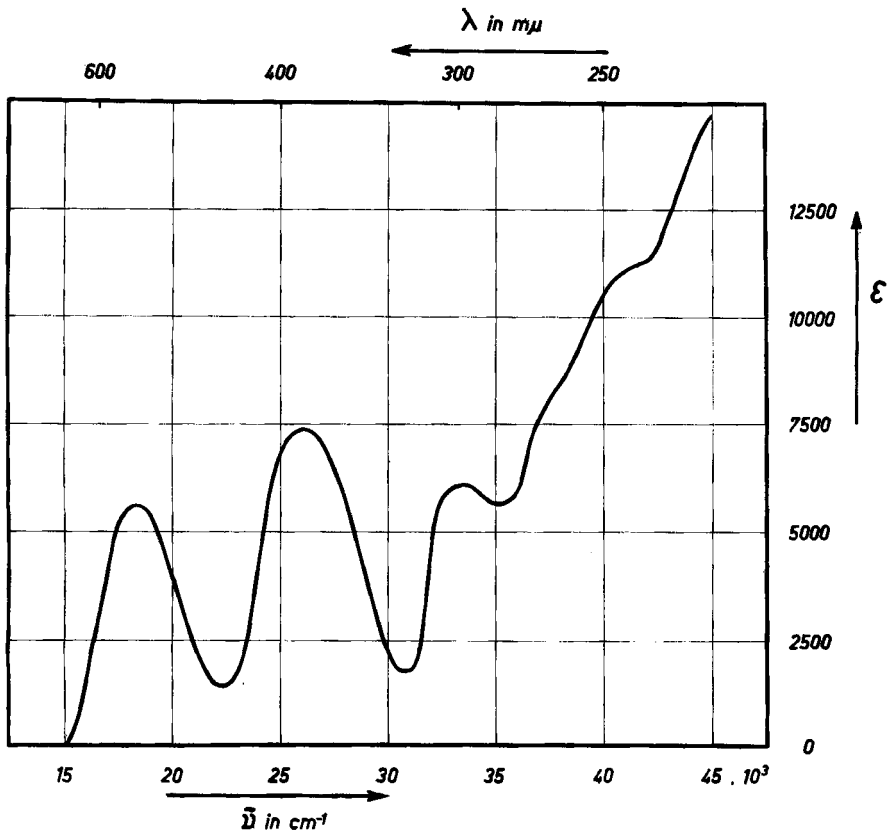
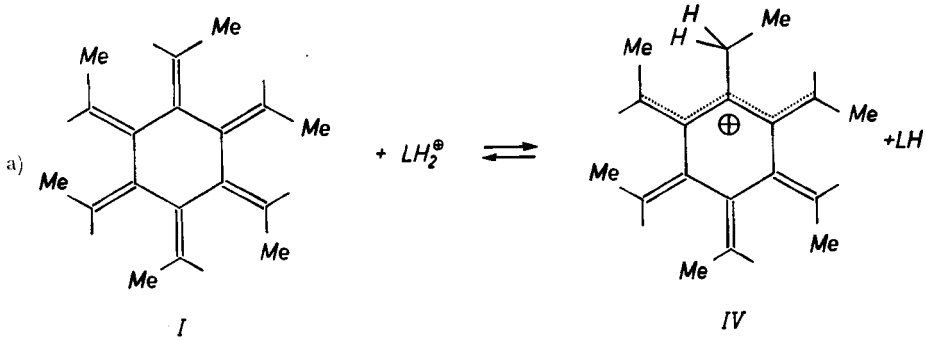


Fig. 5. *Absorptionsspektrum des Hexamethylradialens*
 Lösungsmittel: Perchlorsäure

In der Tat erfährt das Absorptionsspektrum von I, gelöst in Alkohol, Aceton, Dioxan oder Essigsäure dann eine drastische Veränderung, wenn die Acidität des Mediums durch Zugabe von Perchlorsäure (70-proz.) oder von Schwefelsäure auf einen H_0 -Wert von ca. -5 bis -7 erhöht wird²⁰). Das resultierende Spektrum der rotviolett gefärbten sauren Lösung des Hexamethylradialens, welches im genannten H_0 -Bereich weitgehend von der Art des Lösungsmittels und der verwendeten Säure unabhängig ist, ist in Fig. 5 dargestellt. Die entsprechenden charakteristischen Daten lauten:

*Spektrum des Hexamethylradialens in Feinsprit|Perchlorsäure
(70-proz.), Volumengehältnis 1 : 11,5*

λ_{max}	$\tilde{\nu}_{max}$	E in ev	ϵ_{max}
543 m μ	18 400 cm ⁻¹	2,28	5600
384	26 000	3,23	7400
297	33 700	4,17	6100
243	41 200	5,10	11 100

Elektronenspinresonanz-Messungen an den perchlorsauren Lösungen von I, denen das Spektrum der Fig. 5 zukommt, zeigen, dass das in diesen Lösungen vorliegende Teilchen diamagnetisch ist²¹). Ausserdem kann durch Messungen der Spektren bei variabler Acidität des Lösungsmittels und durch Isolierung des Grossteils der ursprünglich eingesetzten Verbindung I nach der sofortigen Neutralisation einer frisch bereiteten, stark sauren Lösung gezeigt werden, dass das Teilchen, welchem das Spektrum der Fig. 5 zuzuschreiben ist, mit I entsprechend der Gleichung a) im Gleichgewicht steht. Aus diesen Gründen kann für dieses Teilchen die Struktur der korrespondierenden Säure IV vorgeschlagen werden.

Die sauren Lösungen von I sind instabil, was an der sukzessiven Abnahme der Intensität der beiden langwelligen Banden bei 543 m μ und 384 m μ beobachtet werden kann. Dabei erweisen sich die schwefelsauren Lösungen oder Lösungen in Trifluoressigsäure als beträchtlich weniger stabil als die perchlorsauren Lösungen.

Ein Versuch, die Anwesenheit des postulierten Kations IV durch Messungen der magnetischen Protonenresonanz anhand von Lösungen in Fluorwasserstoffsäure, Fluorwasserstoffsäure gesättigt mit Bortrifluorid, Trifluoressigsäure oder einem Gemisch von Trifluoressigsäure, Bortrifluorid und Wasser im Temperaturintervall von -85° bis Zimmertemperatur zu beweisen, ergaben keine Spektren mit einer deutbaren, aufgelösten Struktur²²). Dies kann sowohl durch die Überschneidung der zahlreichen Protonen-Signale als auch durch die Unbeständigkeit des Hexamethylradialens in den genannten Lösungssystemen bedingt sein.

In Medien extrem hoher Acidität (H_0 unter -9) wie z. B. in Schwefelsäure-Monohydrat tritt eine neue, an ihrem Absorptionsspektrum erkennbare Form der Verbindung I auf. Das Spektrum zeichnet sich durch eine scharfe Bande bei 29 000 cm⁻¹ ($\epsilon \approx 10 000$) aus. Im H_0 -Bereich zwischen -7 und -9 scheint diese Form mit der als korrespondierende Säure von I formulierten Form IV im Gleichgewicht zu stehen (isobestische Punkte der Kurvenschar, die man bei der Variation der Acidität des

²⁰) Betreffend die H_0 -Funktion vgl.: J. C. D. BRAND, J. chem. Soc. 1950, 997; J. C. D. BRAND, W. C. HORNING & M. B. THORNLEY, *ibid.* 1952, 1374; vgl. auch: M. A. PAUL & F. A. LONG, Chem. Reviews 57, I (1957).

²¹) Private Mitteilung von Herrn Prof. Dr. W. S. KOSKI.

²²) Private Mitteilung von Dr. I. R. C. MACLEAN.

Mediums im genannten Bereich erhält). Untersuchungen zur Sicherung der vorgeschlagenen Struktur von IV und des sich aus ihm bildenden neuen Teilchens sind im Gange.

Wir danken folgenden Herren für ihre tatkräftige Mithilfe: Herrn Prof. Dr. H. HOPFF und Dr. A. K. WICK (Technisch-chemisches Laboratorium der ETH) für eine Probe Hexamethylradialene und die Mitteilung ihrer Ergebnisse vor deren Veröffentlichung, Herrn Dr. Ir. C. MACLEAN (KONINKLIJKE SHELL LABORATORIUM, Amsterdam) für die Aufnahme der Kernresonanzspektren in Medien hoher Acidität und Herrn Prof. Dr. W. S. KOSKI (Dept. of Chemistry, JOHNS HOPKINS UNIVERSITY, Baltimore) für die Elektronenspinresonanz-Messungen.

Die Arbeit wurde aus Mitteln des Schweizerischen Nationalfonds (Projekt 1925) unterstützt.

SUMMARY

HÜCKEL and SCF molecular orbitals have been evaluated for radialene, the parent hydrocarbon of hexamethyl-radialene (hexaethylidene-cyclohexane). The energies of the excited singlet states of this molecule have been calculated by the PARISER-PARR method and also by considering the molecule to be made up of six weakly coupled ethylene fragments. The results are compared with the observed spectrum of hexamethyl-radialene. Both theoretical treatments show that the first absorption band at 38500 cm^{-1} has symmetry B_{1u} (in D_{6h}) or A_{2u} (in D_{3d}) which corresponds to a forbidden transition for the planar structure, but is allowed in the puckered D_{3d} configuration. The more intense band at 48800 cm^{-1} is probably E_{1u} (in D_{6h}) or E_u (in D_{3d}) and is allowed in both the planar and the puckered configurations.

The atom localisation energy of radialene has been evaluated by the HÜCKEL theory and found to be $A_{\beta}^{\ominus} = 1,464\beta$. The absorption spectrum of the molecule hexamethyl-radialene in acid solution has been measured. Electronspin resonance shows that this is the spectrum of a diamagnetic system, – probably the protonated form of hexamethyl-radialene – rather than the spectrum of a radical ion.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

Department of Chemistry,
The University of Sheffield

174. Die absolute Konfiguration des Aglucons im Neohesperidin

von E. Hardegger und H. Braunschweiler

(12. VI. 61)

Neohesperidin und Hesperidin sind strukturell nahe verwandte Flavanon-heteroside. Beide Verbindungen enthalten als Aglucon Hesperetin. Die osidische Komponente des Hesperidins wurde als 6-L-Rhamnosido-D-glucose (Rutinose) erkannt. Sie ist im Hesperidin mit dem Phloroglucinteil des Hesperetins am C-Atom 7 β -heterosidisch verknüpft. Im Neohesperidin besteht der Zuckerteil ebenfalls aus einer L-Rhamnosido-D-glucose, die aber von Rutinose verschieden und noch nicht identifi-