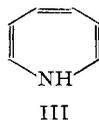
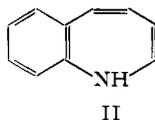
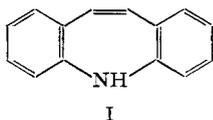


235. MO-theoretische Berechnungen über Iminostilben und verwandte Verbindungen

von R. W. Schmid

(17. VIII. 62)

Iminostilben [5*H*-Dibenz[b,f]azepin (I)], welches den Grundkörper des psychovegetativen Harmonans Insidon®¹⁾ (4-[3-(5*H*-Dibenzo[b,f]azepin-5-yl)-propyl]-1-(2-hydroxy-äthyl)-piperazin-dihydrochlorid) darstellt, wurde erstmals in einer Patentschrift beschrieben²⁾:



Seither wurde über die Darstellung sowie über spektroskopische Daten des Iminostilbens von HUISGEN, LASCHTUVKA & BAYERLEIN³⁾, BERGMANN & RABINOVITZ⁴⁾, CRAIG *et al.*⁵⁾ sowie von SCHINDLER & BLATTNER⁶⁾ berichtet. HUISGEN warf dabei auch die Frage nach der Mesomeriestabilisierung des 7gliedrigen Ringes des Iminostilbens auf. Es schien deshalb von Interesse, einige MO-theoretische Berechnungen über das Iminostilben sowie über die bis jetzt nicht bekannten Verbindungen 2,3-Benzazepin (II) und Azepin (III) durchzuführen und die erhaltenen Daten in bezug auf die «Aromatizität» des 7-Ringes zu diskutieren. Zum Vergleich wurde auch das Carbazol in die Berechnungen miteinbezogen, da das Iminostilben als das Vinyloge des ersteren aufgefasst werden kann.

1. *Berechnung MO-theoretischer Grössen.* Die Berechnungen wurden mit Hilfe des einfachen HÜCKEL'schen LCAO-MO-Modells unter Vernachlässigung der Overlap-Integrale⁷⁾ durchgeführt.

Als Parameter für die COULOMB-Integrale der $2p_z$ -AO's der Kohlenstoffatome wurde α , für diejenigen des Stickstoffatoms $\alpha + \beta$ verwendet. Sowohl für die C-C- als auch für die C-N-Bindungen wurde der Parameter β als Resonanzintegral eingesetzt.

Die berechneten Grössen, welche in den Tabellen 1, 2, 4, 6 und 7 und den Figuren 1, 2, 5 und 6 zusammengefasst sind, sind wie folgt definiert:
 c_{jr} , Koeffizienten der Linearkombinationen ϕ_j

$$\phi_j = \sum_{r=1}^n c_{jr} \chi_r; \quad \sum_{r=1}^n c_{jr}^2 = 1$$

1) Geschützte Marke der J. R. GEIGY AG.

2) J. R. GEIGY AG., Belg. Patent 562 302, 12. 11. 1957.

3) R. HUISGEN, E. LASCHTUVKA & F. BAYERLEIN, Chem. Ber. 93, 392 (1960).

4) E. D. BERGMANN & M. RABINOVITZ, J. org. Chemistry 25, 827 (1960).

5) P. N. CRAIG, B. M. LESTER, A. J. SAGGIOMO, C. KAISER & C. L. ZIRKLE, J. org. Chemistry 26, 135 (1961).

6) W. SCHINDLER & H. BLATTNER, Helv. 44, 753 (1961).

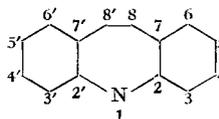
7) Siehe z. B. C. SANDORFY, Die Elektronenspektren in der theoretischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1961.

$E_j = \alpha - w_j \beta$, Eigenwerte der Linearkombinationen ϕ_j ,
 wobei n = Anzahl der Atomic Orbitals χ_r , die das Molecular Orbital ϕ_j bilden.
 q_r , Ladungsdichte; p_{rs} , Bindungsordnung; F_r , Freie Valenzen

$$q_r = \sum_{j=1}^n b_j c_{jr}^2 \quad p_{rs} = \sum_{j=1}^n b_j c_{jr} c_{js}$$

$$F_r = \sqrt{3} - \sum_s p_{rs} \quad (\chi_s \text{ an } \chi_r \text{ gebunden})$$

Tabelle 1. Iminostilben



$W_\pi = 16\alpha + 21,6746\beta, \quad DE = 5,6746\beta$										
j	w_j	Symm. ^{a)}	$c_{jr}^{b)}$							
			r = 1	2	3	4	5	6	7	8
10	+1,00000	A	0	+0,3536	-0,3536	0	+0,3536	-0,3536	0	0
9	+0,50428	A	0	+0,2738	+0,0791	-0,3137	+0,0791	+0,2738	-0,2172	-0,4381
8	-0,13150	S	+0,4770	-0,2071	-0,2311	+0,1767	+0,2543	-0,1433	-0,2731	+0,3145
7	-0,72965	S	+0,2661	-0,0360	-0,3699	-0,2339	+0,1992	+0,3793	+0,0775	-0,2867
6	-1,00000	A	0	+0,3536	+0,3536	0	-0,3536	-0,3536	0	0
5	-1,15538	A	0	+0,1355	-0,2353	-0,4074	-0,2353	+0,1355	+0,3918	+0,1818
4	-1,49225	S	+0,1237	+0,0305	-0,2445	-0,3953	-0,3454	-0,1201	+0,1662	+0,3376
3	-1,71854	S	+0,5247	+0,1885	+0,0580	-0,0887	-0,2105	-0,2731	-0,2588	-0,3601
2	-2,06408	A	0	+0,2907	+0,2655	+0,2572	+0,2655	+0,2907	+0,3346	+0,1092
1	-2,54591	S	+0,5108	+0,3948	+0,2035	+0,1233	+0,1103	+0,1576	+0,2909	+0,1882

a) S = symmetrisch, A = antisymmetrisch, bezogen auf eine durch den Stickstoff gehende, senkrecht zur Molekelebene stehende Spiegelebene.
 b) Für die AO's 2' bis 8' sind die Koeffizienten von symmetrischen Orbitalen identisch mit denjenigen der ungestrichenen AO's; bei antisymmetrischen Orbitalen sind die Koeffizienten der gestrichenen AO's mit umgekehrten Vorzeichen zu versehen.

W_π, π -Elektronenenergien und DE, Delokalisierungsenergien

$$W_\pi = \sum_{j=1}^n b_j E_j = (n+1)\alpha - \beta \sum_{j=1}^n b_j w_j$$

$$DE = W_\pi - (n+1)(\alpha + \beta)$$

b_j ist die Besetzungszahl der MO's, wobei die $n+1$ Elektronen der heterocyclischen Molekeln auf die untersten Niveaus so verteilt wurden, dass je 2 Elektronen den gleichen Eigenwert haben.

$A_r^\oplus, A_r^\ominus, A_r^\circ$, Atomlokalisierungsenergien in β -Einheiten

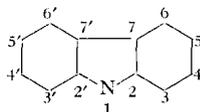
$$A_r^\oplus = W_\pi - W_{\pi, n+1}^{(r)}$$

$$A_r^\ominus = W_\pi - W_{\pi, n-1}^{(r)}$$

$$A_r^\circ = W_\pi - W_{\pi, n}^{(r)}$$

wobei $W_{\pi, z}^{(r)}$ die π -Elektronenenergie des um das AO_r verminderten Restsystems darstellt, welches für nukleophile, elektrophile bzw. Radikalsubstitution mit $n+1, n-1$ bzw. n Elektronen besetzt ist.

Tabelle 2. Carbazol



$W_{\pi} = 14\alpha + 19,3977\beta$, $DE = 5,3977\beta$									
j	w_j	Symm. a)	Koeffizienten c_{jr} b)						
			r = 1	2	3	4	5	6	7
9	+1,00000	A	0	+0,3536	-0,3536	0	+0,3536	-0,3536	0
8	+0,79263	S	+0,1298	-0,1164	-0,3219	+0,3716	+0,0274	-0,3934	+0,2844
7	-0,51146	S	+0,5174	-0,1264	-0,3659	-0,0607	+0,3348	+0,2320	-0,2161
6	-0,70462	A	0	+0,2992	-0,1402	-0,3980	-0,1402	+0,2992	+0,3510
5	-1,00000	A	0	+0,3536	+0,3536	0	-0,3536	-0,3536	0
4	-1,30813	S	+0,0785	+0,0121	+0,3273	+0,4160	+0,2169	-0,1322	-0,3899
3	-1,66158	S	+0,5496	+0,1818	-0,0132	-0,2036	-0,3254	-0,3368	-0,2343
2	-1,89122	A	0	+0,2679	+0,3214	+0,3399	+0,3214	+0,2679	+0,1853
1	-2,62182	S	+0,4893	+0,3968	+0,1963	+0,1180	+0,1130	+0,1784	+0,3546

a) b) Vgl. Fussnoten zu Tabelle 1.

2. *Elektronischer Grundzustand des Iminostilbens.* Das auffälligste Resultat der Berechnungen ist wohl die ungleichmässige Verteilung der Bindungsordnungen im heterocyclischen Siebenring des Iminostilbens (Fig. 1). So ist die Bindungsordnung der Doppelbindung 8–8' (Numerierung siehe Tab. 1) mehr als doppelt so gross wie diejenige der Bindungen 7–8 und 7'–8'; die Bindungsordnungen der mit den Benzolringen gemeinsamen Bindungen sind ebenfalls wesentlich höher als diejenigen der benachbarten Bindungen 1–2 und 7–8 (bzw. 1–2' und 7'–8'). Im Gegensatz zum

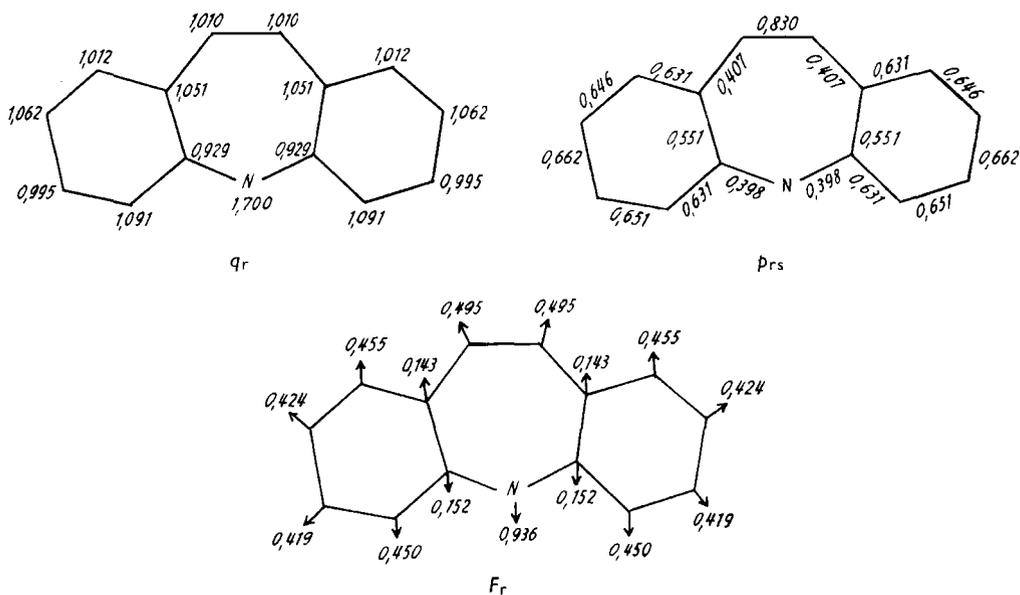


Fig. 1. Iminostilben

Siebenring weisen die Benzolringe eine viel gleichmässigerere Verteilung der Bindungsordnungen auf.

Die Ladungsdichten q_r sind nicht auf allen Kohlenstoffatomen gleich 1, wie dies bei alternierenden Kohlenwasserstoffen der Fall ist. Das Elektronenpaar des Iminostickstoffs, dessen q_r beim Fehlen jeglicher Konjugation 2 betragen würde, ist zum Teil in das übrige π -Elektronensystem delokalisiert, und zwar insbesondere auf die zum Stickstoff *o*- und *p*-ständigen Kohlenstoffatome der Benzolringe (Fig. 1). Diese Delokalisierung ist jedoch geringer als etwa beim analogen Modell des Carbazols (Fig. 2) oder Pyrrols, was daraus hervorgeht, dass die Ladungsdichte auf dem Stickstoff beim Iminostilben viel höher ist als bei den anderen Verbindungen⁸⁾.

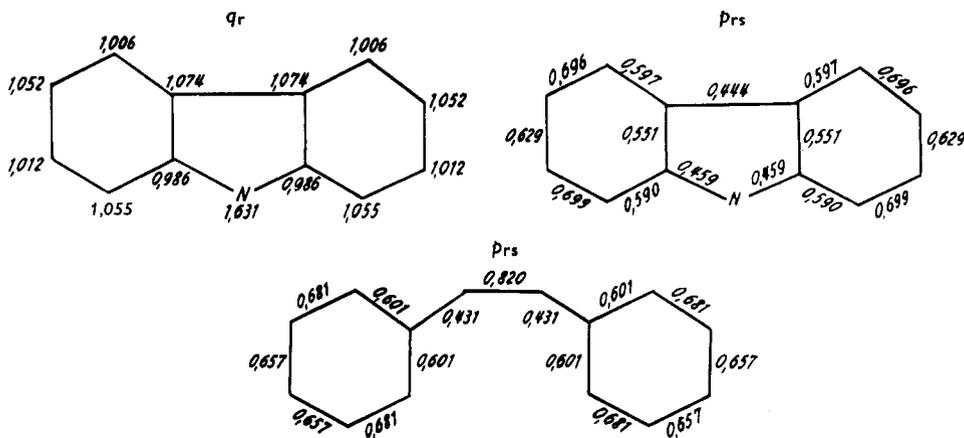


Fig. 2. Carbazol und *cis*-Stilben⁹⁾ 10)

Die gegenüber dem Modell des Carbazols geringere Beteiligung des Elektronenpaares des Stickstoffs an der Konjugation gibt sich auch in den Delokalisierungsenergien zu erkennen. So werden bei der formalen Bildung von Iminostilben aus *cis*-Stilben⁹⁾ ($DE = 4,8778 \beta^{10}$) und Iminostickstoff unter der Annahme von ungehinderter Konjugation nur $0,79 \beta$ an Delokalisierungsenergie gewonnen, während eine gleiche Berechnung für die formale Bildung von Carbazol aus Diphenyl ($DE = 4,3832 \beta^{10}$) und Iminostickstoff einen Gewinn von $1,02 \beta$ ergibt.

Für das π -Elektronensystem des Iminostilbens ergibt sich somit das Bild eines substituierten *cis*-Stilbens, dessen Teilsysteme (Doppelbindung und Benzolringe) stark lokalisiert sind und dessen Substituent, die Iminogruppe, sich an der Konjugation relativ wenig beteiligt und eine hohe π -Elektronendichte aufweist. Auf Grund dieser ungleichmässigen Verteilung der π -Elektronen dürfte dem 7-Ring nur ein geringer Grad von Aromatizität zukommen.

⁸⁾ q_N für Iminostilben, Carbazol und Pyrrol = 1,700, 1,631 und 1,518. Letzterer Wert aus unveröffentlichter Berechnung.

⁹⁾ Das hier verwendete LCAO-MO-Modell unterscheidet zwar nicht zwischen *cis*- und *trans*-Stilben. Aus Gründen der Anschaulichkeit wird jedoch das Molekül als das *cis*-Isomere formuliert.

¹⁰⁾ Aus C. A. COULSON & R. DAUDEL, Dictionnaire des grandeurs théoriques descriptives des molécules. Centre National de la recherche scientifique, Paris 1955.

Die nach den Berechnungen starke Lokalisierung von π -Elektronen auf der Doppelbindung 8–8' und auf dem Stickstoff kommt auch experimentell zum Ausdruck. So lagert die Doppelbindung leicht elementares Brom an und lässt sich ohne weiteres hydrieren⁶⁾. Ein Hinweis auf die relative π -Elektronendichte auf dem Stickstoff lässt sich anhand der N-H-Valenzschwingung erhalten. Nach MASON¹¹⁾¹²⁾ nimmt die Intensität einer solchen Schwingung bei aromatischen Aminen mit zunehmendem q_r auf dem Stickstoff ab. Daten für die N-H-Valenzschwingungen von Iminostilben und einigen anderen sekundären aromatischen Aminen sind in der Tab. 3 angeführt. Obwohl in diesen Beispielen neben der Ladungsdichte q_r auch Bindungswinkel und andere sterische Faktoren eine Rolle spielen dürften, bestätigen die gefundenen Intensitäten die oben gezogenen Folgerungen.

Tabelle 3. N-H-Valenzschwingungen in CCl_4

Substanz	λ in μ	Integrale Intensität $A \cdot 10^{-3}$ Liter cm^{-2} Mol $^{-1}$ (log 10)
Indol	2,865	5,7 ^{a)}
Carbazol	2,876	4,8 ^{a)}
Diphenylamin	2,912	1,9 ^{a)}
	2,911	1,8 ^{b)}
Iminodibenzyl	2,920	1,3 ^{b)}
N-Äthylanilin	2,922	1,2 ^{a)}
Iminostilben	2,953	0,8 ^{b)}

a) R. A. RUSSELL & H. W. THOMPSON, J. chem. Soc. 1955, 483. – b) Diese Arbeit.

Infolge der niedrigen Bindungsordnungen 7–8, 7'–8', 1–2 und 1–2' ist es wahrscheinlich, dass sich die sterische Spannung des 7-Ringes durch Verbiegung der Molekel an diesen Stellen zu verringern versucht. Da nach der COULSON'schen Formel¹³⁾

$$\partial W = 2 p_{rs} \partial \beta_{rs}$$

die Änderung der π -Elektronenenergie bei Änderung der Austauschintegrale (z. B. durch Verdrehung) proportional der Bindungsordnung ist, ist eine Verdrehung an den genannten Stellen mit einem relativ geringen Verlust an Delokalisierungsenergie möglich. Die experimentellen Daten (z. B. die geringe Intensität der langwelligsten Bande im UV., siehe weiter unten) deuten tatsächlich auf eine Verbiegung, wie sie auch an STUART-BRIEGLER-Kalotten zum Ausdruck kommt⁸⁾.

In diesem Zusammenhang sei nochmals darauf hingewiesen, dass die Berechnungen in dieser Arbeit unter der vereinfachenden Annahme eines koplanaren Modells durchgeführt wurden. Eine Berücksichtigung der Verbiegung dürfte noch höhere Werte für die Lokalisierungen ergeben.

Die Atomlokalisierungsenergien des Iminostilbens sind in Tabelle 4 wiedergegeben. Nach diesen Daten wäre die Stilbendoppelbindung als die reaktivste Stelle des Kohlenstoffgerüsts anzusehen, gefolgt von der Stellung ortho zur Doppelbindung für nukleo-

¹¹⁾ S. F. MASON, J. chem. Soc. 1958, 3619.

¹²⁾ J. J. ELLIOTT & S. F. MASON, J. chem. Soc. 1959, 1275.

¹³⁾ B. PULLMANN & A. PULLMANN, Les théories électroniques de la chimie organique, Masson & Cie., Paris 1952, Seite 186.

phile und Radikalsubstitution und der Stellung ortho zum Stickstoff für elektrophile Substitution. Für N-acyliertes Iminostilben gelten diese Berechnungen natürlich nicht mehr.

Tabelle 4. Atomlokalisierungsenergien von Iminostilben

Stellung r ^{a)}	3	4	5	6	8
A _r [⊕]	2,631	2,377	2,661	2,343	2,136
A _r [⊖]	2,071	2,264	2,145	2,208	1,911
A _r [⊙]	2,351	2,321	2,403	2,276	2,023

a) Für Numerierung siehe Tabelle 1.

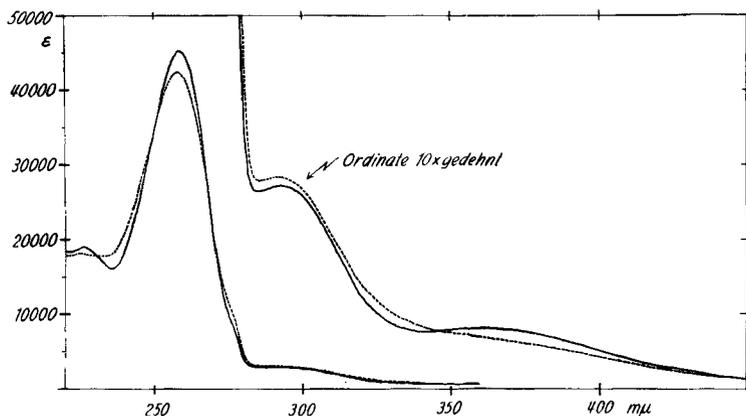


Fig. 3. UV.-Spektren des Iminostilbens
— in Cyclohexan; ---- in Methanol

Tabelle 5. Absorptionsmaxima einiger Iminostilbene

Verbindung	Lösungs- mittel ^{a)}	Absorptionsmaxima	λ (log ε)
Iminostilben	C	365 (2,89)	293 (3,43) 258,5 (4,65)
	M	sh ca. 355 (2,86)	292 (3,45) 258 (4,62)
N-Methyliminostilben . . .	C	355 (2,99)	sh ca. 285 (3,52) 258 (4,60)
	M	349 (2,98)	sh ca. 284 (3,52) 256 (4,58)
8-Methyliminostilben ^{b) c)} . .	C	343 (3,08)	sh ca. 287 (3,48) 254,5 (4,57)
	M	sh ca. 335 (3,09)	sh ca. 285 (3,54) 252 (4,55)
4,4'-Dimethyliminostilben ^{b) d)}	C	361 (3,06)	297 (3,42) 263 (4,67)
5,5-Dimethyliminostilben ^{b)} .	C	362 (2,86)	sh 293 (3,48) 261 (4,66)
N-Acetyliminostilben . . .	C	286,5 (4,02)	241 (4,18)

a) C = Cyclohexan, M = Methanol.
 b) Numerierung siehe Tabelle 1.
 c) Belg. Patent 598 193, 14. 12. 1960.
 d) Belg. Patent 562 303, 12. 11. 1957.

3. *UV.-Spektren.* Die UV.-Spektren von Iminostilben in Cyclohexan bzw. in Methanol sind in Figur 3 abgebildet. Werte für die Absorptionsmaxima von Iminostilben und einigen Derivaten sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Oberhalb 230 $m\mu$ sind (in Cyclohexan) im wesentlichen 3 Absorptionsbanden zu erkennen: Eine relativ schwache Bande mit flachem Maximum bei 365 $m\mu$, das bis ins Sichtbare ausläuft, eine etwas stärkere Bande bei 293 $m\mu$ und eine sehr starke Bande bei 258 $m\mu$.

Eine Berechnung der elektronischen Übergangsenergien mit Hilfe des verwendeten einfachen MO-Modelles, bei welchem die Overlap-Integrale und die Elektronenwechselwirkungen vernachlässigt wurden, führt, wie zu erwarten, nicht zu richtigen Resultaten. Jedoch erlaubt das Modell, den Charakter der beiden langwelligsten UV.-Absorptionsbanden und den Einfluss von Methylsubstituenten qualitativ zu deuten.

365 $m\mu$ -Bande: Diese langwelligste Absorption lässt sich dem Übergang eines Elektrons vom obersten besetzten Orbital ϕ_8 ins unterste unbesetzte Orbital ϕ_9 zuordnen. Diese Orbitale mit den dazugehörigen Energieeigenwerten sind in Figur 4 dargestellt. Ein π -Elektron des obersten besetzten MO's mit dem Energieeigenwert $E = \alpha + 0,1315 \beta$ hat eine relativ grosse Aufenthaltswahrscheinlichkeit auf dem Stickstoff. Im untersten unbesetzten Orbital ϕ_9 ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen auf dem Stickstoff gleich Null; das Orbital ist mit dem untersten unbesetzten Orbital des Stilbens identisch. Der Elektronenübergang von ϕ_8 nach ϕ_9 schliesst demnach zu einem beträchtlichen Grade Überführung von negativer Ladung vom Iminostickstoff nach dem Stilbenteil der Molekel ein, und zwar insbesondere auf die Doppelbindung; die Absorptionsbande hat mit anderen Worten starken intramolekularen «charge-transfer»-Charakter.

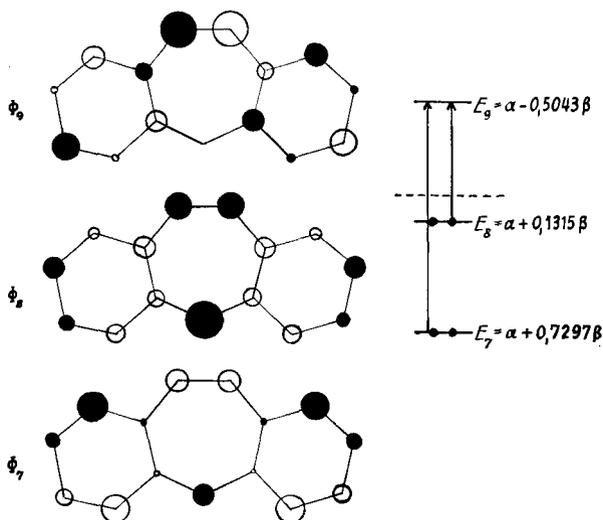


Fig. 4. Molekulare Orbitale ϕ_7 , ϕ_8 und ϕ_9

Der Radius der gezeichneten Kreise entspricht dem Betrag des Koeffizienten c_{jr} , wobei volle Kreise für positive, leere Kreise für negative Koeffizienten stehen. Die Kreisfläche ist proportional c_{jr}^2 bzw. der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons auf dem Atom r

Für diesen Charakter der Bande sprechen auch die experimentellen Daten. So ist die Absorptionsbande in Methanol gegenüber derjenigen in Cyclohexan um ca. 10 $m\mu$ hypsochrom verschoben (Figur 3), was sich durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den im Grundzustand auf dem Stickstoff lokalisierten Elektronen und dem polaren Lösungsmittel erklären lässt. Dadurch wird deren Übergang in den Stillenteil bei der Anregung erschwert. Der beträchtliche Charge-transfer-Charakter gibt sich ferner daran zu erkennen, dass diese Bande beim N-Acetyliminostilben nicht mehr vorhanden ist. Die π -Elektronen auf dem Stickstoff sind bereits im Grundzustand stark in die elektronenanziehende Acetylgruppe delokalisiert und deshalb nicht mehr leicht durch Anregung in den «Stillenteil» überzuführen. Die langwelligste Bande des N-Acetyliminostilbens liegt bei 280 $m\mu$, sie ist in bezug auf Lage und Intensität mit derjenigen des *cis*-Stilbens ($\lambda_{\max} = 280 m\mu$, $\log \epsilon = 4,02$ in 100-proz. Alkohol¹⁴) praktisch identisch und dürfte einem lokal angeregten Zustand entsprechen.

Mit Hilfe der MO-Theorie lässt sich der durch den induktiven Effekt von Methylsubstituenten ausgeübte Einfluss auf die Lage der langwelligsten Absorptionsbande im allgemeinen nach einer von COULSON¹⁵) abgeleiteten Beziehung berechnen. Ein Vergleich der so berechneten Verschiebungen mit den experimentellen Daten der Tabelle 5 ergab jedoch eine schlechte Übereinstimmung, indem die gefundenen Absorptionen bei Substitution am Stickstoff und an der Doppelbindung viel kürzerwellig liegen, als nach dem induktiven Effekt zu erwarten wäre. Andererseits sind diese hypsochromen Effekte mit dem MO-Modell verträglich, wenn angenommen wird, dass die Einführung einer Methylgruppe an diesen Stellen eine Verbiegung der Bindungen 1–2 (bzw. 1'–2') bzw. 7–8 (und 7'–8') und damit eine Verringerung der entsprechenden Austauschintegrale zur Folge hat. Nach der Gleichung¹⁵)

$$\delta E_j = 2 c_{jr} c_{js} \delta \beta_{rs}$$

verschiebt eine Erniedrigung der Austauschintegrale β_{1-2} (bzw. $\beta_{1-2'}$) oder β_{7-8} (bzw. $\beta_{7'-8'}$) den Eigenwert E_8 nach der negativen Seite; E_9 wird von einer Änderung von β_{1-2} nicht beeinflusst, bei Verringerung von β_{7-8} wird E_9 positiver. Demnach ist bei einer sterischen Hinderung der Konjugation zwischen 1 und 2 oder zwischen 7 und 8 eine Erhöhung der Übergangsenergie zu erwarten.

Für die Oscillatorstärke (Bandenintensität) des Überganges $\phi_8 \rightarrow \phi_9$ wurde nach dem Verfahren von MULLIKEN¹⁶) ein Wert von $f_{th} = 0,29$ gefunden. Dieser Wert ist gegenüber dem experimentellen ($f_{exp} = 0,02$) etwa 15mal zu gross, während beim Carbazol, für welches diese Daten vergleichsweise berechnet wurden ($f_{th} = 0,34$; $f_{exp} = 0,04$), die theoretischen Daten etwa 9mal zu hoch ausfallen. Bei alternierenden Kohlenwasserstoffen beträgt dieser Faktor etwa 3–5¹⁶). Der bei den obengenannten Verbindungen viel grössere Faktor dürfte mit der Anwesenheit eines Heteroatoms zusammenhängen; der starke Unterschied der Faktoren beim Iminostilben und beim Carbazol deutet auf eine eingeschränkte Koplanarität des ersteren.

293- $m\mu$ -Bande: Nach dem Schema der Energieeigenwerte in β -Einheiten (Tabelle 1) wäre der zweitniedrigste Übergang derjenige von ϕ_8 nach ϕ_{10} ($\Delta E = 1,1315 \beta$). Eine Zuordnung der 293- $m\mu$ -Bande zu diesem Übergang scheint jedoch kaum richtig, da dieser ebenfalls deutlichen

¹⁴) R. N. BEALE & E. M. F. ROE, J. chem. Soc. 1953, 2755.

¹⁵) C. A. COULSON, Proc. Phys. Soc. A 65, 933 (1952).

¹⁶) Siehe z. B. 7), S. 92ff.

Charge-transfer-Charakter mit einer ähnlichen Lösungsmittelabhängigkeit wie bei der 365-m μ -Bande haben müsste, was jedoch nicht der Fall ist (Tabelle 5 und Figur 3). Wenn man aber in Betracht zieht, dass sich bei nachträglicher Berücksichtigung des im benutzten Modell vernachlässigten Overlap-Integrals der Energieeigenwert E_{10} mehr nach der positiven Seite verschieben wird als etwa E_8 und E_9 , so scheint es plausibel, den Übergang $\phi_7 \rightarrow \phi_9$ ($\Delta E = 1,234 \beta$) der zweiten Absorptionsbande zuzuordnen.

Die für den Übergang $E_7 \rightarrow E_9$ berechnete Oscillatorstärke ($f_{th} = 1,11$; $f_{exp} = 0,06$) gibt das Intensitätsverhältnis der zweiten zur ersten Bande richtig wieder. Der absolute Wert ist jedoch wiederum um eine Größenordnung zu hoch.

258-m μ -Bande: Diese Absorption lässt sich nicht mehr gut in das Termschema des einfachen LCAO-MO-Modells einordnen, welches sich nur zur Deutung der langwelligsten Banden eignet. Das experimentelle Verhalten, nämlich die geringe Lösungsmittelabhängigkeit der Bandenlage und deren Unempfindlichkeit auf Alkylsubstitution am Stickstoff, deutet darauf hin, dass es sich um eine lokale Anregung in der «Stilbenhälfte» der Molekel handelt.

4. Benzazepin und Azepin. Die MO-theoretisch berechneten Grössen für diese bis jetzt noch nicht bekannten Verbindungen sind in Tabelle 6 und 7 und in Figur 5 und 6 zusammengefasst. Das Modell gibt ein ähnliches Bild wie für das Iminostilben, näm-

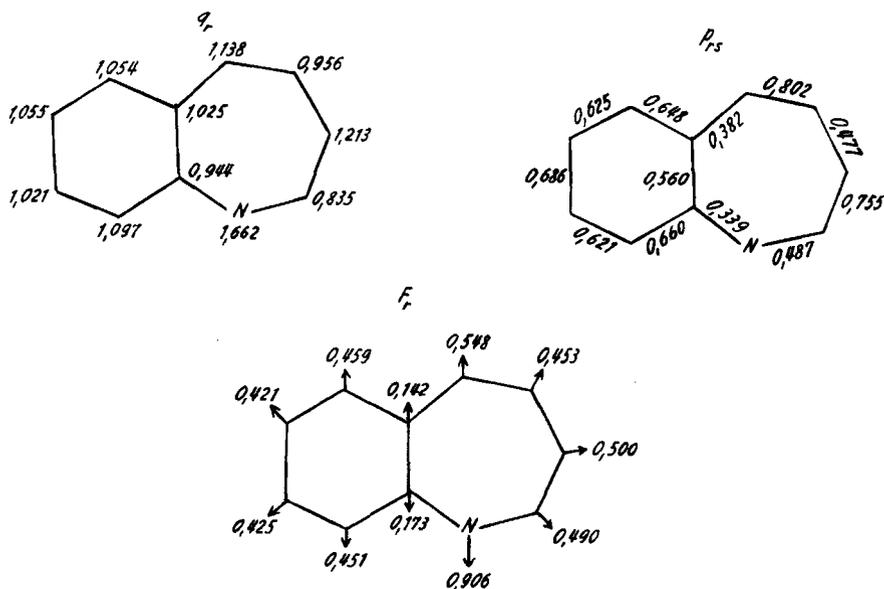


Fig. 5. Benzazepin

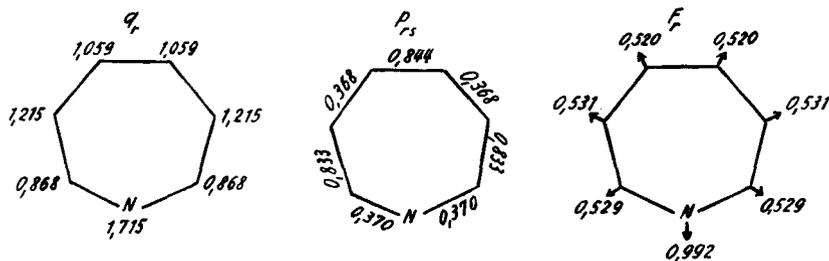
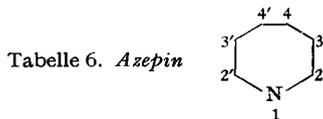


Fig. 6. Azepin

lich eine starke Lokalisierung von π -Elektronen auf dem Stickstoff und auf den Doppelbindungen des Siebenrings. Insbesondere dem Azepin kommt dabei ein ausgeprägter Polyencharakter zu.

Bei Besetzung der sechs untersten Energieeigenwerte des Benzazepins mit je 2 der total 12 π -Elektronen erscheinen die obersten beiden π -Elektronen mit $E = \alpha$ sehr



$W_{\pi} = 8\alpha + 9,6863\beta, DE = 1,6863\beta$						
j	w_j	Symm. a)	Koeffizienten c_{jr} b)			
			r = 1	2	3	4
6	1,59615	S	+0,3777	-0,4903	+0,4049	-0,1560
5	0,44504	A	0	+0,5211	-0,2319	-0,4179
4	0,18264	S	+0,4752	-0,2810	-0,4239	+0,3584
3	-1,24698	A	0	+0,4179	+0,5211	+0,2319
2	-1,51572	S	+0,4630	+0,1194	-0,2820	-0,5468
1	-2,26308	S	+0,6459	+0,4079	+0,2772	+0,2195

a) b) wie bei Tabelle 1.



$W_{\pi} = 12\alpha + 15,7448\beta, DE = 3,7448\beta$						
j	w_j	Koeffizienten c_{jr}				
		r = 1	2	3	4	5
8	+1,06687	+0,1156	+0,1254	-0,2494	+0,1407	+0,0993
7	+0,51381	+0,1486	-0,5308	+0,1241	+0,4670	-0,3641
6	0	+0,4472	-0,2236	-0,4472	+0,2236	+0,4472
5	-0,86427	+0,2259	+0,2231	-0,0331	-0,2517	-0,1844
4	-1,16738	+0,0889	-0,2800	-0,4158	-0,2054	+0,1760
3	-1,58487	+0,3033	-0,0383	-0,3640	-0,5386	-0,4896
2	-1,80500	+0,4513	+0,3921	+0,2564	+0,0708	-0,1287
1	-2,45086	+0,5259	+0,2903	+0,1857	+0,1647	+0,2180
j	Koeffizienten c_{jr}					
	r = 6	7	8	9	10	11
8	-0,2466	+0,5281	-0,3169	-0,1901	+0,5197	-0,3643
7	-0,2800	+0,2021	+0,1761	-0,2926	-0,0258	+0,3058
6	-0,2236	-0,2236	+0,2236	+0,2236	-0,2236	-0,2236
5	+0,0923	+0,5179	+0,3553	-0,2108	-0,5375	-0,2537
4	+0,4109	+0,0087	-0,4007	-0,4764	-0,1556	+0,2949
3	-0,2374	-0,1023	+0,0753	+0,2216	+0,2759	+0,2157
2	-0,3031	-0,3896	-0,4001	-0,3326	-0,2002	-0,0288
1	+0,3697	+0,2152	+0,1579	+0,1717	+0,2629	+0,4727

locker gebunden; der oberste besetzte Eigenwert ist um $0,864 \beta$ -Einheiten vom zweitobersten entfernt. Beim Azepin ist die Situation noch krasser, die beiden obersten Elektronen kommen auf den Eigenwert $E = \alpha - 0,182 \beta$ zu liegen, dessen Energie um $1,430 \beta$ höher liegt als diejenige des zweitobersten Eigenwertes. In Anbetracht dieser sehr ungünstigen Energieeigenwertverteilung scheint es durchaus verständlich, dass Versuche zur Darstellung des 2,3-Benzazepins bis jetzt gescheitert sind, und es erscheint fraglich, ob es sich bei diesem, und insbesondere beim Azepin, um eine stabile Verbindung handelt.

Herrn Prof. Dr. E. HEILBRONNER (ETH, Zürich) danke ich für anregende Diskussionen, den Herren Dr. W. SCHINDLER und Dr. H. SCHRÖTER für die Überlassung der Substanzen.

SUMMARY

Characteristic HMO-data have been calculated for iminostilbene, 2,3-benzazepine and azepine. The data indicate strong localization of the benzene rings and/or double bonds. There seems to be little tendency for delocalization in the seven-membered ring of these systems.

Analytische Abteilung, J. R. GEIGY AG., Basel

236. Photoreaktionen von Methanol mit N-Heterocyclen

I. Mitteilung

von P. Cerutti und H. Schmid

(17. VIII. 62)

Ausgehend von Lichtreaktionen, die im Zusammenhang mit Strukturaufklärungen und Korrelationsreaktionen in der Reihe der sich vom Indol ableitenden Curare-Alkaloide beobachtet wurden¹⁾, haben wir uns zum Ziel gesetzt, das photochemische Verhalten einfacher Indolderivate zu untersuchen. In der vorliegenden Arbeit werden Photoreaktionen von Indolenin- und Indoleninium-Derivaten sowie von Indolinen mit Methanol behandelt.

Bestrahlt man 9,4a-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-carbazoleninium-jodid (I) in 1:1 Methanol-Aceton ($c = 0,5 \cdot 10^{-2} M$) in einer Quarzapparatur²⁾ bei Zimmertemperatur in Stickstoffatmosphäre mit einem Hg-Niederdruckstrahler, so lässt sich nach chromatographischer Reinigung in 38,5-proz. Ausbeute das ölige 9,4a-Dimethyl-9a-hydroxymethyl-1,2,3,4,4a,9a-hexahydro-carbazol (IV) mit roter Cer(IV)-sulfat-Reaktion neben einer kleinen Menge von 9,4a-Dimethyl-1,2,3,4,4a,9a-hexahydrocarbazol (VII) mit oranger Cer(IV)-sulfat-Reaktion isolieren. Die Struktur des Photoproduktes mit roter Cer(IV)-sulfat-Reaktion ergibt sich aus folgenden Beobachtungen: Die Analyse entspricht der Summenformel $C_{16}H_{21}ON$, das UV.-Spek-

¹⁾ Vgl. die Zusammenfassung von K. BERNAUER, Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe 17, 184 (1959), und von A. R. BATTERSBY & H. F. HODSON, Quarterly Rev. 14, 77 (1960).

²⁾ Siehe experimentellen Teil.