

284. Energie und Ladungsverteilung von elektronisch angeregten Zuständen mehrfach substituierter Benzole: Eine quantenchemische Deutung der WITT-DILTHEY-WIZINGER'schen Farbgel¹⁾

von R. Grinter und E. Heilbronner

(31. VII. 62)

I. Die WITT-DILTHEY-WIZINGER'schen Farbgel. – Im Jahre 1876 stellte WITT²⁾ Regeln über den Zusammenhang zwischen Konstitution und Farbe organischer Verbindungen auf, die sich, erweitert und modifiziert durch DILTHEY³⁾ und vor allem durch WIZINGER⁴⁾, bis heute erhalten haben. Der prinzipielle Aufbau der Regeln kann wie folgt zusammengefasst werden:

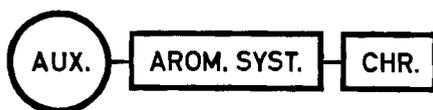


Fig. 1. Aufbau einer farbigen Verbindung nach WITT-DILTHEY-WIZINGER

1) Die farbige Verbindung wird formell in einzelne Bezirke eingeteilt, die – bezogen auf den einfachsten, im Schema der Fig. 1 dargestellten Fall – die nachstehende Bedeutung haben: a) AROM. SYST. = Aromatisches System. Dieses braucht für sich allein noch nicht farbige zu sein, d. h. keine Absorptionsbanden im sichtbaren Spektralbereich zu besitzen. b) CHR. = Chromophore Gruppe. Diese Gruppe wird als der eigentliche Farbträger betrachtet. Sie bildet zusammen mit dem aromatischen System das Chromogen. Die Eigenabsorption liegt im allgemeinen nahe oder knapp im sichtbaren Spektralbereich. c) AUX. = Auxochrome. Die Wechselwirkung des Auxochroms mit dem Chromophor, auf dem Weg über das polarisierbare, aromatische System, bewirkt relativ zur Farbe des Chromogens eine «Vertiefung», d. h. eine Verschiebung der langwelligen Absorption nach längeren Wellenlängen. (Ausserdem bedingen die Auxochrome im allgemeinen eine Zunahme der Substantivität der Verbindungen. Sie machen aus der farbigen Verbindung einen eigentlichen Farbstoff.)

2) Die Chromophore (Auxochrome) lassen sich empirisch derart in eine Reihe einordnen, dass für eine gegebene Stellung der Chromophore (Auxochrome) an einem aromatischen System – und in Kombination mit einem vorgegebenen, in seiner Stellung festgelegten Auxochrome (Chromophor) – sich die Lage der lang-

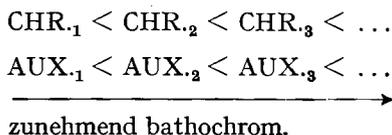
¹⁾ Vorläufige Mitteilung: R. GRINTER, E. HEILBRONNER, M. GODFREY & J. N. MURRELL, Tetrahedron Letters 27, 771 (1961). (Als Vortrag vor der Chemischen Gesellschaft Basel am 29. Juni 1961 gehalten.)

²⁾ O. N. WITT, Ber. deutsch. chem. Ges. 9, 522 (1876); 21, 321 (1888).

³⁾ W. DILTHEY, J. prakt. Chem. [2] 109, 273 (1925).

⁴⁾ R. WIZINGER, Angew. Chem. 39, 564 (1926); Organische Farbstoffe, Berlin-Bonn 1933; Medelingen vlaamse chem. Vereniging 3, 65 (1957).

welligen Absorptionsbande entlang der Reihe von Chromophoren (Auxochromen) zunehmend bathochrom verschiebt:



3) Schliesslich werden Regeln aus der Erfahrung abgeleitet (Positionsregeln), die für ein bestimmtes aromatisches System angeben, wie sich die relative Lage von Chromophoren und Auxochromen zueinander auf den Betrag der resultierenden bathochromen Verschiebungen auswirken. Derartige Regeln werden allgemein als «Farbregeln» bezeichnet.

Während die genannten Regeln grosse Dienste bei der Systematisierung des Erfahrungsschatzes und als Richtlinien beim experimentellen Arbeiten leisten, kommt ihnen nicht die Bezeichnung einer eigentlichen Theorie zu, wenn man darunter die Begründung des unter 1), 2) und 3) zusammengefassten Vorgehens durch die Elektronenstruktur der betreffenden Verbindungen versteht. Eine solche Rückführung ist mit Hilfe der qualitativen Elektronentheorien, insbesondere der Resonanztheorie, versucht worden, ohne dass eine befriedigende Deutung der Farbregeln und ihrer Grundlagen gefunden werden konnte.

II. Zwischenbemerkung über die Resonanztheorie. – Die Resonanztheorie⁵⁾ ist zweifelsohne die didaktisch potenteste Fassung der nicht mathematischen Elektronentheorien der organischen Chemie. Ihrer Entstehungsgeschichte entsprechend wird meistens angenommen, dass ihre quantenchemische Begründung in der VB-Theorie⁶⁾ zu suchen ist, da sie ursprünglich als eine qualitative Extrapolation dieses Verfahrens unter Einbeziehung ionischer Grenzstrukturen gedacht war⁷⁾. Neueren Anschauungen zufolge lässt sich hingegen eine quantenchemische Rechtfertigung gewisser Aspekte der Resonanztheorie eher aus der MO-Theorie ableiten⁸⁾.

In der Praxis der Resonanztheorie werden die für ein molekulares System (meist π -Elektronensystem) als wesentlich erachteten kovalenten und ionischen Grenzstrukturen aufgeschrieben und mit Gewichten belegt, die ihren Beitrag zur mesomeren Struktur der Molekel charakterisieren sollen⁹⁾. Es ist wichtig, sich zu vergegenwärtigen, dass sowohl die Auswahl der Grenzstrukturen (und damit die Ausschaltung vieler anderer, prinzipiell schreibbarer Grenzstrukturen) als auch die Beurteilung des Gewichtes (Anteils) der Grenzstruktur an der Mesomerie völlig

⁵⁾ G. W. WHELAND, *Resonance in Organic Chemistry*, New York 1955.

⁶⁾ Vgl. z. B.: L. PAULING & E. B. WILSON JR., *Introduction to Quantum Mechanics*, New York-London 1935, S. 366.

⁷⁾ L. PAULING, *Nature of the Chemical Bond*, Ithaca 1945, S. 124.

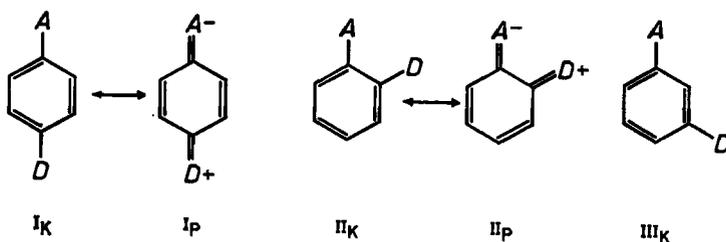
⁸⁾ J. R. PLATT, *The Chemical Bond and the Distribution of Electrons in Molecules*, Handbuch der Physik, Moleküle II, Herausgeber S. FLÜGGE, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1961, S. 201. Vgl. dazu: H. C. LONGUET-HIGGINS, *J. chem. Physics* **18**, 265 (1950); M. J. S. DEWAR & H. C. LONGUET-HIGGINS, *Proc. Roy. Soc. (London) A* **214**, 482 (1952); N. S. HAM, *J. chem. Physics* **29**, 1229 (1954); E. HEILBRONNER, *Helv.* **45**, 1722 (1962).

⁹⁾ Dieser Satz von Grenzstrukturen ist gegenüber dem von der VB-Theorie geforderten, kanonischen Satz immer stark reduziert. Betreffend die Definition des kanonischen Satzes vgl. G. RUMER, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-phys. Klasse* **1932**, 337, sowie Ref. 5), 6) und 7).

empirisch und nur auf Grund von praktischen Erfahrungen getroffen wird, die – in enger Anlehnung an die Vorstellungen der klassischen Strukturtheorie – anhand von Daten über die Reaktivität der betreffenden Systeme im elektronischen Grundzustand gewonnen wurden.

Die oft implizit gemachte Annahme, dass der gleiche reduzierte Satz von Grenzstrukturen dazu berufen sein sollte, auch die elektronisch angeregten Zustände zu beschreiben, indem einzig eine Neuverteilung der relativen Gewichte vorgenommen wird, entbehrt jeglicher theoretischer Begründung¹⁰⁾. Viele für den Grundzustand unerhebliche und demnach meist vernachlässigte Grenzstrukturen können im elektronisch angeregten Zustand eine beträchtliche Rolle spielen. In der Tat erweist sich die Resonanztheorie in ihrer meistverwendeten Form als völlig unzulänglich, um einigermassen brauchbare Schlüsse auf die Energie und die Elektronenstruktur angeregter Zustände zu erlauben.

III. Die resonanztheoretische Beurteilung der Energie elektronisch angeregter Zustände von disubstituierten Benzolen. – Dass die Resonanztheorie bereits in einfachsten Fällen zu falschen Schlüssen verleiten kann, zeigt folgendes Beispiel. Wir betrachten die drei isomeren Verbindungen I, II und III, in denen A (= Elektronenakzeptor) ein $-M$ -aktiver Substituent (z. B. eine Nitrogruppe) und D (= Elektronendonator) ein $+M$ -aktiver Substituent (z. B. eine Aminogruppe) ist.



Für die beiden Isomeren I und II, in denen die Substituenten in *p*- bzw. in *o*-Stellung zueinander stehen, lassen sich neben den KEKULÉ-Grenzstrukturen I_K und II_K ¹¹⁾ auch noch chinoide, polare Grenzstrukturen I_P und II_P schreiben, während für die *m*-Verbindung nur Grenzformeln III_K vom erstgenannten Typus geschrieben werden können. In vielen Lehrbüchern findet man die Auffassung vertreten, dass die elektronische Anregung der Molekeln I und II durch eine Verlagerung des «Mesomerie-Schwergewichtes» in Richtung auf die «günstigen» polaren Grenzstrukturen I_P bzw. II_P zu beschreiben sei, während die «angeregten» Grenzstrukturen von III offensichtlich höher liegen, als dies in I oder II der Fall ist¹²⁾. Bei der Beurteilung der Strukturen I_P und II_P als für die optische Anregung wesentliche Strukturen (niedrige

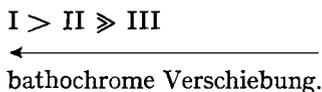
¹⁰⁾ Ansätze zur Einbeziehung ionischer Grenzstrukturen bei der Berechnung komplizierterer, aromatischer Systeme nach der VB-Theorie findet man bei: M. SIMONETTA & V. SCHOMAKER, J. chem. Physics 19, 649 (1951); M. SIMONETTA, J. Chimie physique 49, 68 (1952).

¹¹⁾ Von den beiden zu berücksichtigenden KEKULÉ-Grenzstrukturen wird in der Folge immer nur eine angegeben.

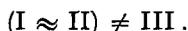
¹²⁾ Die Energie solcher angeregter Grenzstrukturen wird meistens anhand der Zahl der «langen» nichtaktiven Bindungen beurteilt.

Energie, hohes Dipolmoment¹³⁾) dürfte es sich um Nachwehen der Farbtheorie von NIETZKI¹⁴⁾ handeln, in der die chinoiden «farbtragenden» Grenzstrukturen eine zentrale Rolle spielten. Wie dem auch sei, es erweist sich, dass die Mehrzahl der Chemiker dazu tendiert, auf Grund der Resonanzformulierungen für I, II und III die folgenden Prognosen zu stellen¹⁵⁾:

a) Reihenfolge der Verbindungen I, II und III bezüglich der Lage ihrer längstwelligen Absorption:



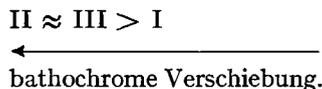
b) Die Spektren von I und II gleichen einander im Typus, unterscheiden sich aber gemeinsam vom Spektrum der Verbindung III:



Beide Voraussagen sind, wie ein Blick in irgendein Standardwerk über Absorptionsspektren zeigt¹⁶⁾, falsch. In Fig. 2 sind Beispiele von Isomeren, die den Typen I, II und III entsprechen, angegeben¹⁷⁾.

Wie ersichtlich, beobachtet man im Gegensatz zur resonanztheoretischen Erwartung:

a) Reihenfolge der Verbindungen I, II und III bezüglich der Lage der längstwelligen Absorption:



b) Die Spektren der *o*- und der *m*-Verbindung gleichen einander weitgehend, weichen aber im Typus deutlich von jenem der *p*-Verbindung ab:



¹³⁾ Innerhalb des hier skizzierten Formalismus wird ein hohes Dipolmoment der betreffenden Grenzstrukturen mit dem Auftreten eines entsprechend hohen Übergangsmomentes bei der Anregung der Molekel identifiziert. Diese Identifizierung von Übergangsmoment und Ladungstransfer-Richtung ist nicht immer erlaubt. So wird beispielsweise bei der Anregung der Azulen-Molekel entlang der zweizähligen Achse Ladung vom Fünfring nach dem Siebenring transferiert, während das entsprechende Übergangsmoment senkrecht zu dieser Achse liegt. Vgl. dazu: J. N. MURRELL, *Quart. Rev.* 15, 191 (1961).

¹⁴⁾ R. NIETZKI, *Chemie der organischen Farbstoffe*, Berlin 1888.

¹⁵⁾ Die Formeln I_K bis III_K wurden mit der hier angegebenen Fragestellung (Lage der längstwelligen Absorption, Ähnlichkeit der Struktur der Spektren) einer Reihe von Chemikern vorgelegt. Die Antworten entsprachen, mit ganz wenigen Ausnahmen, den hier wiedergegebenen Prognosen. Es ist dies ein interessantes Beispiel für die Tendenz, auf Grund einer allgemein üblichen, formellen Schreibweise die intuitiven Erfahrungen über Reaktivitäten im Grundzustand auf den angeregten Zustand zu extrapolieren.

¹⁶⁾ Z. B. LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Zahlenwerte und Funktionen*, 6. Auflage, 1. Band, Atom- und Molekular-Physik, 3. Teil, Molekeln II, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1951, S. 267, Abb. 120; S. 270, Abb. 131; S. 275, Abb. 148.

¹⁷⁾ Die hier angegebenen Figuren wurden folgender Arbeit entnommen und neu gezeichnet: P. GRAMMATICACIS, *Bull. Soc. chim. France* [5] 18, 220 (1951).

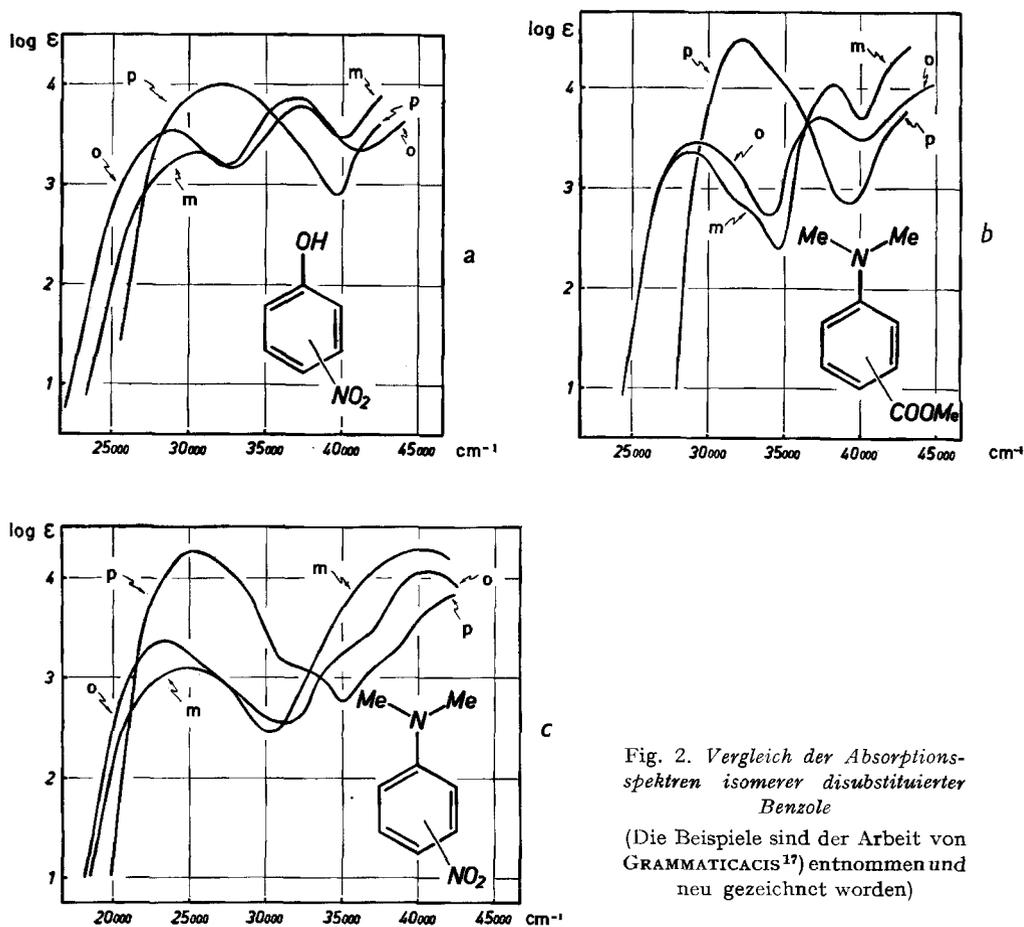


Fig. 2. Vergleich der Absorptionsspektren isomerer disubstituierter Benzole

(Die Beispiele sind der Arbeit von GRAMMATICIS¹⁷) entnommen und neu gezeichnet worden)

Gegen den Vergleich, wie er in der Fig. 2 angegeben ist, lassen sich Vorbehalte machen, indem insbesondere in den *o*-Isomeren veränderte Verhältnisse vorliegen könnten, die sich störend auf das Absorptionsspektrum der betreffenden Verbindungen auswirken. So tritt z. B. im *o*-Nitrophenol eine Wasserstoffbrücke zwischen der Hydroxylgruppe und der Nitrogruppe auf, während im *o*-Nitrodimethylanilin und im *o*-Dimethylamino-benzoesäure-methylester eine sterische Einschränkung der Koplanarität zwischen dem aromatischen Rest und den funktionellen Gruppen zu erwarten ist. Obschon wir glauben, dass die dadurch entstehenden Einflüsse auf das Absorptionsspektrum für den uns interessierenden Vergleich nicht wesentlich sind, schien es lohnend, drei Isomere zu untersuchen, in denen kaum derartige Wechselwirkungen zwischen der Elektronendonator- und Elektronenakzeptorgruppe auftreten. In Fig. 3 sind die Spektren der drei isomeren Cyanophenole dargestellt. Die deutlich bathochrome Lage der ersten Bande der beiden Isomere *o* und *m* gegenüber derjenigen des *p*-Isomeren und die praktische Koinzidenz der Spektren der beiden erstgenannten Verbindungen ist unverkennbar.

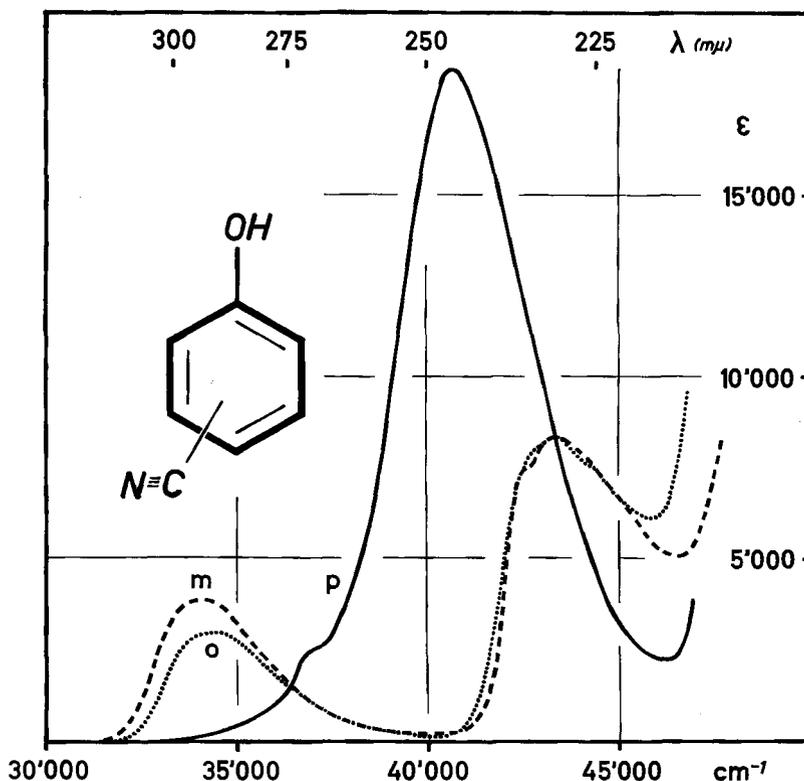


Fig. 3. Vergleich der Spektren der drei isomeren Cyano-phenole
(Lösungsmittel: 0,1 N Salzsäure)

Da bereits in einem so einfach gelagerten Fall die Voraussagen über die Stufung der Energie, welche man aus der Betrachtung der Grenzstrukturen ableitet, falsch sind, muss angenommen werden, dass die entsprechenden Ladungsverteilungen, die gleichzeitig für die elektronisch angeregten Zustände postuliert werden, in noch vermehrtem Masse gefälscht sind¹⁸⁾ und dass ihnen kaum eine ernstzunehmende Bedeutung zukommt.

In diesem Zusammenhang kann es deshalb nicht erstaunen, dass zahlreiche «Farbregeln», wie sie dem Farbstoffchemiker von der empirischen Seite her geläufig sind, nicht durch die Resonanztheorie vorausgesagt oder rationalisiert werden können (siehe weiter unten). Auch die Beobachtungen über den Verlauf verschiedener photochemischer Reaktionen lassen sich durch diesen Formalismus nicht erfassen. Ein Einblick in die Ladungsverteilung einer elektronisch angeregten Molekel ist aber für die Diskussion photochemischer Reaktionen oder für die Diskussion der Reaktivität geladener und ungeladener angeregter Molekeln, wie sie in den Reaktionen der Strahlenchemie auftreten, von Wichtigkeit. Aus diesem Grund

¹⁸⁾ Näherungen für die Eigenfunktionen von Molekeln werden durch Minimierung nach der Energie bestimmt. Änderungen in den Koeffizienten der Linearkombination wirkt sich demzufolge in erster Linie auf die Ladungsverteilung aus.

wurde versucht, unter Verwendung eines von LONGUET-HIGGINS & MURRELL¹⁹⁾ vorgeschlagenen Verfahrens – von dem bekannt ist, dass es für den uns interessierenden Typ von Verbindungen zuverlässige Resultate liefert²⁰⁾ – eine Reihe von Modellsystemen zu berechnen.

IV. Die Methode «Molecules in Molecules». – Die in der hier verwendeten Fassung von LONGUET-HIGGINS & MURRELL eingeführte Methode unterscheidet sich von den üblichen Verfahren der theoretischen Chemie²¹⁾ darin, dass – relativ zu den bekannten Spektren einzelner Teilsysteme – nur jene Änderungen berechnet werden, die bei der Zusammenkoppelung dieser Systeme zu einem grösseren Gesamtsystem auftreten. Man bezieht sich somit auf die in einem gekoppelten System erkennbaren Teilmolekeln (z. B. auf Benzol und Äthylen bei der Berechnung des Styrols), wovon die Methode ihren Namen ableitet. Die Koppelung zwischen den Teilsystemen wird, bei Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkungen, auf zwei Mechanismen zurückgeführt: a) die rein elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Übergangsdichten (bzw. Übergangsmomenten), die bei der individuellen Anregung der einzelnen Teilsysteme auftreten und in diesen lokalisiert sind (Übergang Grundzustand → lokal angeregter Zustand), und b) den Transfer von Elektronen aus einem Teilsystem in ein anderes.

Es ist unverkennbar, dass die Methode «Molecules in Molecules» und die WITTLICH-WIZINGER'schen Farbgeregeln gemeinsame Züge aufweisen: Unterteilung der Gesamtmolekel in Teilbezirke, Betrachtung der Wechselwirkung zwischen den einzelnen Teilbezirken und Diskussionen des Einflusses dieser Wechselwirkungen auf die Lage der Absorptionsbanden. Deshalb ist es reizvoll zu untersuchen, inwieweit sich die Farbgeregeln aus dem genannten theoretischen Modell herleiten lassen, um so mehr als der analoge Versuch auf der Ebene der Resonanztheorie – wie oben angedeutet wurde – scheitert²²⁾.

Aus dem umfangreicheren Material sollen an dieser Stelle einige Resultate herausgegriffen werden, um zu zeigen, welcher Grad von semiquantitativer Übereinstimmung erzielt werden kann und wie weit sich eine exaktere Behandlung der erwähnten Probleme von der üblichen Resonanzerwartung entfernt.

V. Das «Molecules in Molecules»-Modell substituierter Benzole. – Von WIZINGER⁴⁾ ist erkannt worden, dass es sich bei den Chromophoren um Elektronenakzeptoren, bei den Auxochromen um Elektronendonatoren handelt. Diese Gruppen lassen sich demzufolge durch ihre Elektronenaffinität A_A bzw. ihr Ionisations-

¹⁹⁾ H. C. LONGUET-HIGGINS & J. N. MURRELL, Proc. physical Soc. [A] 68, 601 (1955).

²⁰⁾ J. N. MURRELL, Proc. Physical Soc. [A] 68, 969 (1955); J. N. MURRELL & K. LEONORE McEWEN, J. chem. Physics 25, 1143 (1956). (Vgl. auch die unter ¹³⁾ angegebene Zusammenfassung.)

²¹⁾ A. STREITWIESER JR., Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, New York-London 1961, H. PREUSS, Grundriss der Quantenchemie, Mannheim 1962.

²²⁾ Hinweise auf das Versagen der Resonanztheorie bei der Diskussion elektronisch angeregter Zustände sind von anderer Seite bereits wiederholt gemacht worden, doch sind die Verhältnisse unseres Wissens noch nicht auf breiterer Basis untersucht worden. Auch auf die Tatsache, dass elektronisch angeregte Zustände Elektronenverteilungen haben können, die nicht jenen entsprechen, die unter Verwendung der üblichen Resonanz-Grenzformeln erhalten werden, liegen vor. Vgl. z. B. C. SANDORFY, Die Elektronenspektren in der theoretischen Chemie, Weinheim 1961, S.185.

potential I_D charakterisieren. Ein Chromophor ist in erster Näherung um so wirksamer (steht in der im Abschnitt I, Punkt 2) definierten Reihe um so weiter oben), je grösser seine Elektronenaffinität, ein Auxochrom um so wirksamer, je kleiner sein Ionisationspotential ist.

$$\text{CHR}_1 < \text{CHR}_2 < \text{CHR}_3 < \dots$$

$$A_{A,1} < A_{A,2} < A_{A,3} < \dots$$

$$\text{AUX}_1 < \text{AUX}_2 < \text{AUX}_3 < \dots$$

$$I_{D,1} > I_{D,2} > I_{D,3} > \dots$$

Wir stützen uns in der Folge auf diese Definition der Charakterisierung der Chromophore und Auxochrome.

Das Modell soll am Beispiel der Verbindung I (*p*-A,D-benzol) kurz beschrieben werden. Als Ausgangssituation betrachten wir eine Benzolmolekel im Grundzustand, deren drei bindende MO's $\varphi_0, \varphi_1, \varphi_2$ mit je zwei Elektronen besetzt sind. Als *p*-ständige Substituenten trägt sie einen Elektronendonator D und einen Elektronenakzeptor A. Der Donator ist durch ein besetztes AO ϑ gekennzeichnet, während im Akzeptor ein unbesetztes AO α vorhanden ist. Zur Präzisierung der Situation ist in Fig. 4 das Schema, welches sich nach dem Verfahren von HÜCKEL ergeben würde, aufgezeichnet.

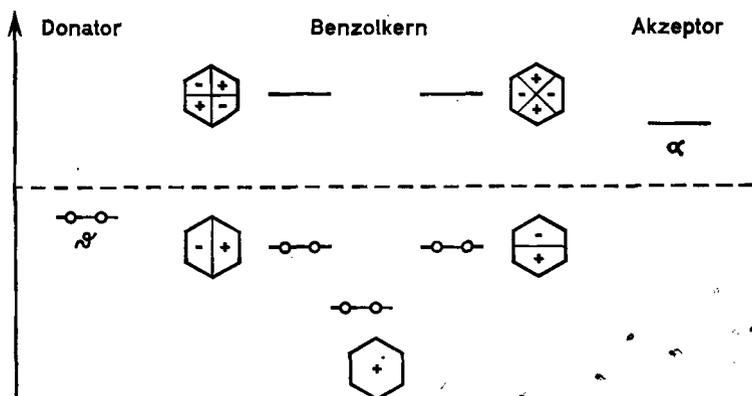


Fig. 4. Schema der HÜCKEL-MO's des Benzolkerns, des Donators und des Akzeptors im Γ_0 entsprechenden Zustand

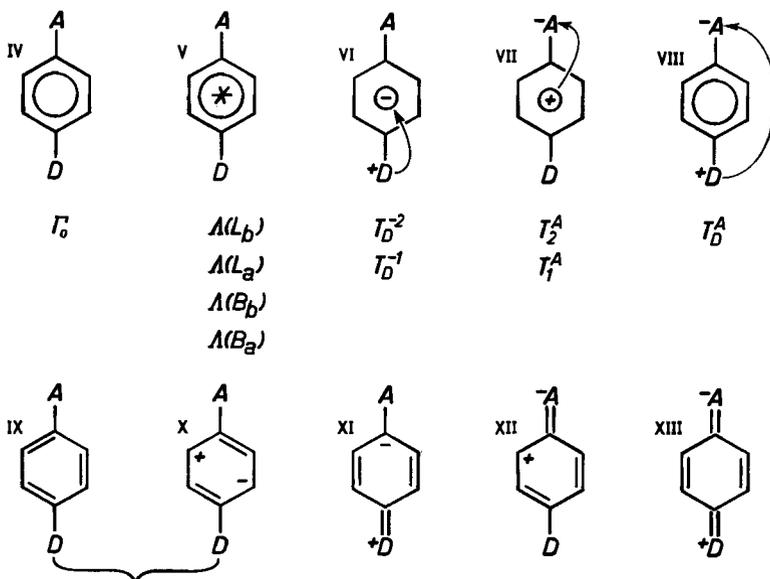
(Die relativen Energien sind willkürlich gewählt und entsprechen nicht den später verwendeten Werten)

Wir bezeichnen den Zustand, welcher der in Fig. 4 charakterisierten Ausgangssituation $(\varphi_0)^2 (\varphi_1)^2 (\varphi_2)^2 (\vartheta)^2$ entspricht, als Ausgangszustand Γ_0 und ordnen ihm das Symbol IV zu.

Unter Berücksichtigung der Spins (unmarkierte Symbole = Spin α , überstrichene Symbole = Spin β) bedeutet Γ_0 :

$$\Gamma_0 = \parallel \varphi_0 \bar{\varphi}_0 \varphi_1 \bar{\varphi}_1 \varphi_2 \bar{\varphi}_2 \vartheta \bar{\vartheta} \parallel .$$

Der Normierungsfaktor $1/\sqrt{8}$ soll implizit enthalten sein. Es sei bereits hier darauf hingewiesen, dass Γ_0 nicht den wahren, hybriden Grundzustand der Molekel I beschreibt.



Aus Γ_0 lassen sich nun auf vier Arten sogenannte «reine» angeregte Zustände erzeugen.

1) Der Benzolkern kann für sich allein in einen angeregten Zustand übergeführt werden. Bezogen auf das HÜCKEL-Modell aus Fig. 4 würde dies im Prinzip die Promotion eines Elektrons aus einem bindenden in ein antibindendes MO bedeuten. Beispiel eines solchen Zustandes: $(\varphi_0)^2 (\bar{\varphi}_1)^2 (\varphi_2)^1 (\vartheta)^2 (\varphi_{-1})^1$. Wir schreiben für die entsprechende Funktion folgende Abkürzung:

$$\varphi_2^{-1} \varphi_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \{ \|\varphi_0 \bar{\varphi}_0 \varphi_1 \bar{\varphi}_1 \varphi_2 \bar{\varphi}_{-1} \vartheta \bar{\vartheta}\| + \|\varphi_0 \bar{\varphi}_0 \varphi_1 \bar{\varphi}_1 \varphi_{-1} \bar{\varphi}_2 \vartheta \bar{\vartheta}\| \}.$$

Die vier angeregten Zustände niedrigster Energie, deren die Benzolmolekel fähig ist (nach einem Vorschlag von CLAR²³) α , β , β' und β'' , nach PLATT²⁴) 1L_b , 1L_a , 1B_b und 1B_a genannt), bezeichnet man als *lokal angeregte Zustände* und die entsprechenden Funktionen mit $\Lambda(L_b)$, $\Lambda(L_a)$, $\Lambda(B_b)$, $\Lambda(B_a)$. Nach DEWAR & LONGUET-HIGGINS²⁵) kommen ihnen die folgenden Funktionen zu:

$$\Lambda(L_b) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1^{-1} \varphi_{-2} - \varphi_2^{-1} \varphi_{-1}),$$

$$\Lambda(L_a) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1^{-1} \varphi_{-1} + \varphi_2^{-1} \varphi_{-2}),$$

$$\Lambda(B_b) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1^{-1} \varphi_{-2} + \varphi_2^{-1} \varphi_{-1}),$$

$$\Lambda(B_a) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1^{-1} \varphi_{-1} - \varphi_2^{-1} \varphi_{-2}).$$

²³) E. CLAR, *Aromatische Kohlenwasserstoffe*, 2. Auflage, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1952, S. 25

²⁴) J. R. PLATT, *J. chem. Physics* 17, 484 (1949); H. B. KLEVENIS & J. R. PLATT, *ibid.* 17, 470 (1949).

²⁵) M. J. S. DEWAR & H. C. LONGUET-HIGGINS, *Proc. phys. Soc. [A]* 67, 795 (1954).

Gesamthaft ist ihnen das Symbol V zugeordnet, in dem * die lokale Anregung des Benzolkerns symbolisieren soll.

2) Ein Elektron aus dem Donator-Orbital ϑ kann in eines der antibindenden MO's des Benzols transferiert werden (Beispiel: $(\varphi_0)^2 (\varphi_1)^2 (\varphi_2)^2 (\vartheta)^1 (\varphi_{-1})^1$). Je nach dem antibindenden Benzol-MO, welches das transferierte Elektron aufnimmt, ergeben sich verschiedene *Transfer-Zustände*: T_D^{-1} (Transfer von ϑ in φ_{-1}), T_D^{-2} (Transfer von ϑ in φ_{-2}).

$$T_D^{-1} = \vartheta^{-1} \varphi_{-1}; \quad T_D^{-2} = \vartheta^{-1} \varphi_{-2}.$$

$\vartheta^{-1} \varphi_{-1}$ und $\vartheta^{-1} \varphi_{-2}$ sind analog zur weiter oben für $\varphi_2^{-1} \varphi_{-1}$ gegebenen Beziehung definiert. Ihr gemeinsames Symbol sei VI.

3) Ein Elektron kann aus einem der bindenden MO's des Benzolkerns in das Akzeptor-Orbital α transferiert werden (Beispiel: $(\varphi_0)^2 (\varphi_1)^2 (\varphi_2)^1 (\vartheta)^2 (\alpha)^1$). Je nach dem bindenden Benzol-MO, welchem das zu transferierende Elektron entnommen wird, ergeben sich verschiedene Transferzustände: T_1^A (Transfer von φ_1 in α), T_2^A (Transfer von φ_2 in α).

$$T_1^A = \varphi_1^{-1} \alpha; \quad T_2^A = \varphi_2^{-1} \alpha.$$

Ihr gemeinsames Symbol sei VII.

4) Schliesslich kann eines der Elektronen des Donators D direkt in das AO α des Akzeptors transferiert werden: $(\varphi_0)^2 (\varphi_1)^2 (\varphi_2)^2 (\vartheta)^1 (\alpha)^1$. Die Funktion dieses «reinen» Zustandes sei

$$T_D^A = \vartheta^{-1} \alpha$$

und das ihr zugeordnete Symbol VIII.

Die Energien, die den einzelnen reinen Zuständen zukommen, werden wie folgt definiert:

1) Die Energien $E(L_b)$, $E(L_a)$, $E(B_b)$ und $E(B_a)$ der lokal angeregten Zustände A des Benzols können dem Absorptionsspektrum dieser Verbindung entnommen werden: $E(L_b) = 4,90$ eV, $E(L_a) = 6,14$ eV, $E(B_b) = E(B_a) = 6,76$ eV²⁶⁾.

2) Für die Festlegung der Energie der Transferzustände T_D^{-1} und T_D^{-2} benötigt man neben der Elektronenaffinität $A_{Bz.}$ des Benzols ($A_{Bz.} = -1,63$ eV²⁷⁾ das Ionisationspotential I_D des Donators D. Ausserdem muss der COULOMB-Term $C_{D-Bz.}$, d. h. die Wechselwirkung zwischen der negativen Überschussladung auf dem Benzolkern und der positiven Restladung auf dem Donator, berechnet werden. Zu diesem Zweck wird die Ladungsverteilung auf dem Benzolkern durch die Quadrate der betreffenden Hückel-MO's φ_{-1} und φ_{-2} approximiert. Die gesuchte Energie des Transferzustandes ist dann:

$$E(T_D^{-j}) = I_D - A_{Bz.} + C_{D-Bz.} (\varphi_{-j}).$$

3) Die Energie der Transferzustände T_1^A und T_2^A wird analog zu 2) berechnet, wobei hier die Affinität A_A des Elektron-Akzeptors und $I_{Bz.}$ das Ionisationspotential des Benzols ($I_{Bz.} = 9,37$ eV^{19) 27)} benötigt wird. Man erhält so:

$$E(T_j^A) = I_{Bz.} - A_A + C_{Bz.-A} (\varphi_j),$$

²⁶⁾ H. B. KLEVENS & J. R. PLATT, J. chem. Physics 17, 470 (1949).

²⁷⁾ R. M. HEDGES & F. A. MATSEN, J. chem. Physics 28, 950 (1958).

worin $C_{Bz.-A}(\varphi_j)$ die COULOMB-Wechselwirkung zwischen der positiven entsprechend dem Quadrat des MO's φ_j verteilten Restladung auf dem Benzolkern und der negativen Ladung auf dem Akzeptor A bedeuten.

4) Die Energie $E(T_D^A)$ ist einfach die Differenz zwischen dem Ionisationspotential I_D des Donators und der Elektronenaffinität A_A des Akzeptors, korrigiert durch einen entsprechenden COULOMB-Term:

$$E(T_D^A) = I_D - A_A + C_{DA}.$$

Für die Modelle dieser Arbeit wurden die folgenden Annahmen getroffen: Alle Abstände zwischen den einzelnen AO's sind gleich: $R_{C-C} = R_{C-A} = R_{C-D}$. Das Ionisationspotential des Donators beträgt $I_D = 10$ eV, die Elektronenaffinität des Akzeptors $A_A = -1$ eV. Die Kopplungsparameter zwischen dem Benzolkern und dem Akzeptor A sowie dem Benzolkern und dem Donator D wurden einander gleichgesetzt: $\beta_{C-A} = \beta_{C-D} = -2,5$ eV.

VI. Vergleich der Symbole IV bis VIII mit entsprechenden Grenzstrukturen. –

Bevor wir zu den Ergebnissen unserer Rechnungen übergehen, ist es nützlich, einen Vergleich zwischen der Basis der reinen Zustände $\Gamma_0, \Lambda(L_b) \dots T_D^A$ (Symbole IV bis VIII), die unserer Beschreibung zugrunde liegt, und der Resonanzschreibweise zu ziehen, um die hier verwendeten Symbole IV bis VIII deutlich von den Grenzstrukturen IX bis XIII abzuheben.

Der Ausgangszustand Γ_0 (Symbol IV) entspricht nicht nur einer Überlagerung der beiden KEKULÉ-Grenzstrukturen (IX), sondern derjenigen des vollen kanonischen Satzes kovalenter (KEKULÉ- und DEWAR-) und ionischer Grenzstrukturen (vom Typ X), die sich für den Benzolkern schreiben lassen. Eingeschlossen sind somit auch «angeregte» ionische Grenzstrukturen, d. h. solche, die eine «lange» nicht aktive Bindung enthalten. Hingegen sind Grenzstrukturen, in denen der Donator D und der Akzeptor A an der Mesomerie teilhaben, ausgeschlossen. Die lokal angeregten Zustände $\Lambda(L_b), \Lambda(L_a), \Lambda(B_b), \Lambda(B_a)$ sind sinngemäss durch den gleichen vollständigen, kanonischen Satz mit entsprechend verschiedener Gewichtsverteilung zu beschreiben.

Die Mitberücksichtigung der Transferzustände $T_D^{-1}, \dots T_D^A$ verlangt in der Resonanzschreibweise die Verwendung von Grenzstrukturen des Typus XI, XII, XIII sowie weiterer analoger Grenzstrukturen (z. B. entsprechend XI mit der negativen Ladung *ortho* zum Donator, oder mit einer oder mehreren «langen» inaktiven Bindungen). Es ist wichtig, sich klar zu machen, dass die Grenzstrukturen vom Typus XI, XII oder XIII nicht eindeutig den ihnen formal ähnlich sehenden Symbolen VI, VII und VIII zugeordnet werden dürfen, indem z. B. der Transferzustand T_D^A (Symbol VIII) auch einer Überlagerung gleicher Anteile von Grenzstrukturen des Typus XI mit solchen des Typus XII entsprechen könnte.

VII. Numerische Resultate betreffend die Energie elektronisch angeregter Zustände von disubstituierten Benzolen. – Quantitative Resultate erhält man auf Grund des im Abschnitt II skizzierten Modells nach dem üblichen Verfahren der Variationsrechnung, ausgehend von einer Linearkombination

$$\Psi = c_0 \Gamma_0 + c_{L_b} \Lambda(L_b) + \dots c_D^A T_D^A.$$

Die Matrixelemente zwischen den einzelnen Funktionen bezüglich des vollständigen, die Elektronenwechselwirkungen berücksichtigenden HAMILTON-Operators werden nach den von LONGUET-HIGGINS & MURRELL angegebenen Regeln¹⁹⁾ berechnet. Im vorliegenden Fall wird angenommen, dass innerhalb der Donatorgruppe und der Akzeptorgruppe keine lokal angeregten Zustände auftreten, so dass alle Wechselwirkungen auf Elektronentransfer zurückgeführt werden.

Das Ergebnis für die Lage der längstwelligen Absorptionsbande der drei Modelle I, II und III, spezialisiert auf die Werte $I_D = 10$ eV, $A_A = -1$ eV und $\beta = -2,5$ eV, ist:

Modell	E (in eV)	λ_{max} (m μ)
I (para)	3,85	320
II (ortho)	3,05	410
III (meta)	3,09	400

Wie ersichtlich entspricht es, was die Lage der längstwelligen Absorptionsbande betrifft, völlig den empirisch beobachteten Tatsachen: Die *o*- und *m*-disubstituierten Modelle II und III absorbieren beide ungefähr bei der gleichen Wellenlänge (ca. 400 m μ), während die längstwellige Bande der *p*-Verbindung bei wesentlich kürzeren Wellenlängen zu liegen kommt (320 m μ).

Es sei hier nicht vergessen, dass es sich bei I, II und III um Modelle fiktiver Molekeln handelt, deren Eigenschaften durch die Elektronenaffinität A_A des Akzeptors, das Ionisationspotential I_D des Donators und den Kopplungsparameter β der Substituenten A und D festgelegt wird. Die den Benzolkern charakterisierenden Größen sind experimenteller Natur, ausgenommen die Verteilungsdichten von positiven oder negativen Überschussladungen, die auf Grund der HÜCKEL'schen MO's $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_{-1}$ und φ_{-2} berechnet wurden.

In Fig. 5 sind jeweils links für I, II und III die Lage der Energieniveaus der reinen Zustände (bezogen auf $E(I_0) = 0$) und rechts die Energien $E(\psi_j)$ der hybriden Zustände ψ_j , wie sie aus der Variationsrechnung hervorgehen, angegeben. (Neben den für alle drei Modelle festen Niveaus der lokal angeregten Zustände wurde speziell das Niveau des Transfer-Zustandes T_D^A hervorgehoben.) Es ist deutlich ersichtlich, dass die beiden Niveau-Schemata der hybriden Zustände ψ_1, ψ_2 und ψ_3 für II und III einander sehr ähnlich sind, sich aber von jenem der Verbindung I deutlich unterscheiden. Diese Struktur der Energieniveaus (und der dazugehörigen Linearkombinationen ψ_j) erklärt die im Abschnitt III erwähnte und in den Fig. 2 und 3 zum Ausdruck kommende Verwandtschaft zwischen den Absorptionsspektren der Isomeren «ortho» und «meta» und den davon abweichenden Charakter des Spektrums des *para*-Isomers.

VIII. Numerische Resultate betreffend die Ladungsverteilung in elektronisch angeregten Zuständen disubstituierter Benzole. – Von besonderem Interesse ist ein Vergleich der Elektronendichte-Verteilung im angeregten System (Zustand ψ_1) mit jener des Grundzustandes ψ_0 . In den nachstehenden Formeln haben die zugefügten Zahlen die folgende Bedeutung: Unter den zeilenweise angeordneten Symbolen IV bis VIII (und analog IV' bis VIII' bzw. IV'' bis VIII''), deren Bedeutung im Abschnitt V festgelegt wurde, sind für den Grundzustand ψ_0 und für den ersten

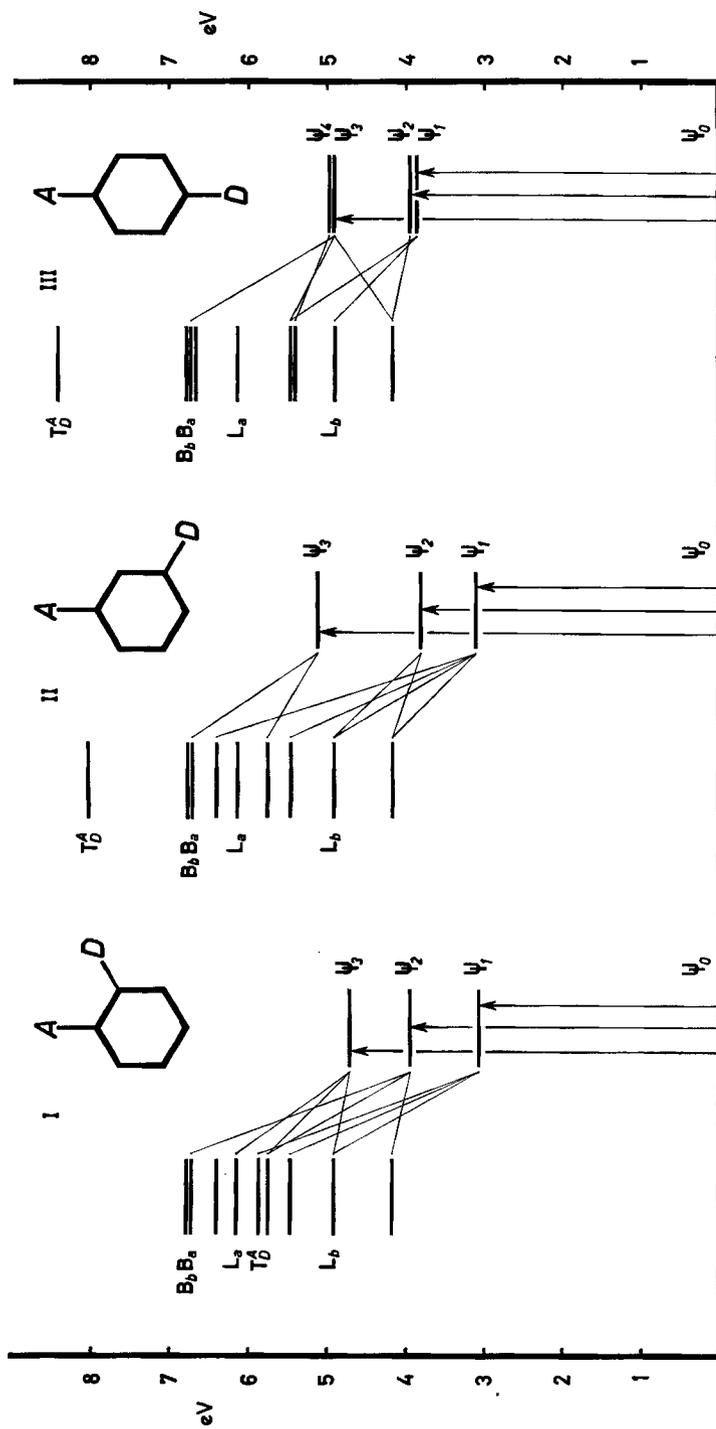
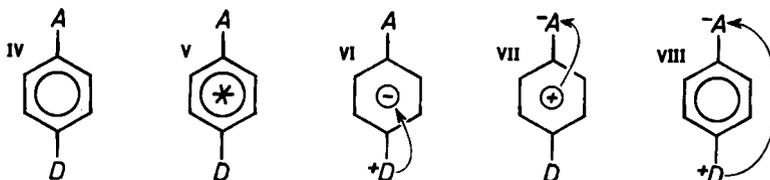
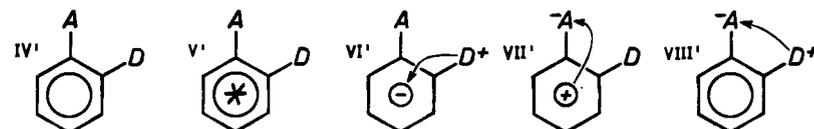
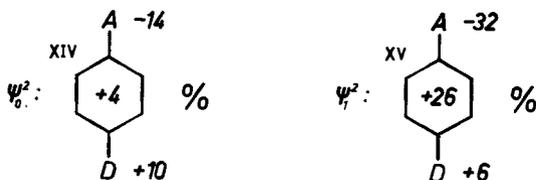


Fig. 5. Niveauschema der drei untersten hybriden Zustände ψ_1 , ψ_2 und ψ_3 der Modelle I, II und III

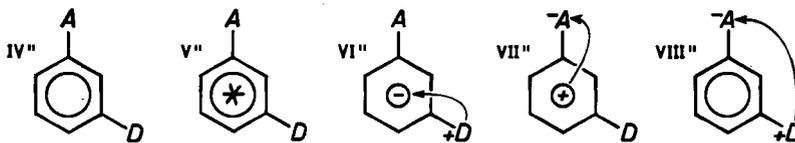
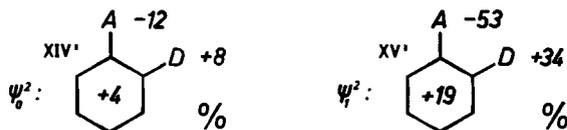
Links sind jeweils die Energien der reinen Zustände angegeben. Man beachte das Abwandern der Energie des Transferzustandes T_D^A in der Reihe I \rightarrow II \rightarrow III nach höheren Energien, bedingt durch die Abnahme des COULOMB-Terms C_{DA} mit wachsendem Abstand zwischen der Donator- und der Akzeptorgruppe



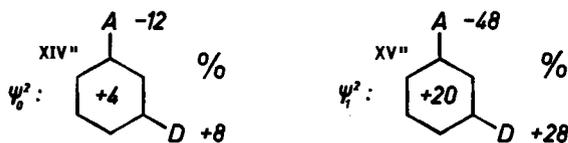
ψ_0 :	76%	2%	9%	13%	1%
ψ :	-	62%	6%	32%	-



ψ_0 :	78%	1%	8%	12%	-
ψ :	3%	31%	13%	32%	21%



ψ_0 :	80%	-	8%	12%	-
ψ :	-	32%	19%	39%	9%



angeregten Zustand ψ_1 die prozentualen Anteile der betreffenden reinen Zustände angeben. Ausserdem sind in den Formeln XIV und XV (analog XIV', XV' bzw. XIV'', XV'') die aufsummierten Ladungsverschiebungen in Prozent einer vollen Elektronenladung für die beiden genannten hybriden Zustände ψ_0 und ψ_1 angegeben. So bedeutet z. B. die Formel XIV, die sich auf den Grundzustand ψ_0 des Systems I bezieht, dass der Akzeptor A 14% Elektronenüberschuss aufweist, die zu 10% aus dem Donator D und zu 4% aus dem Benzolkern stammen²⁸⁾.

Aus XIV, XIV' und XIV'' geht zunächst hervor, dass der Ladungsdrift im Grundzustand für alle drei Isomere praktisch der gleiche ist. (Man beachte die geringe Rolle, die dabei der reine, direkte Transferzustand T_D^A spielt.) Bei der Anregung des Systems, entsprechend dem Übergang $\psi_0 \rightarrow \psi_1$, erhöht sich, wie die Formeln XV, XV' und XV'' zeigen, die negative Ladung auf dem Akzeptor. Entgegen den Folgerungen aus der Resonanztheorie ist diese Ladungszunahme für die Isomeren II und insbesondere III grösser als für das Isomere I, obschon für III keine chinoiden Grenzstrukturen, d. h. keine Grenzstrukturen mit einer positiven Ladung auf D und einer negativen auf A ohne «lange» inaktive Bindung geschrieben werden können.

In allen Modellen stammt ein wesentlicher Anteil der zusätzlichen, auf den Akzeptor übergehenden Ladung aus dem Benzolkern und nicht aus dem Donator, was wiederum in der üblicherweise verwendeten Resonanzschreibweise nicht zum Ausdruck kommt.

Besonders bemerkenswert ist das Ergebnis, demzufolge im Modell I der Donator D im angeregten Zustand weniger Elektronen an den Akzeptor liefert als im Grundzustand und somit bei der Anregung negative Ladung zurückerhält (positive Restladung im Grundzustand 10%, im angeregten Zustand nur 6%). Im angeregten Zustand des Isomeren I liefert also der Benzolkern praktisch die Gesamtheit der auf dem Akzeptor angesammelten negativen Überschussladung. (Auch an dieser Stelle soll nochmals betont werden, dass sich die hier zitierten numerischen Angaben auf spezifische, durch die Wahl von I_D und A_A festgelegte Modelle beziehen. Der Gültigkeitsbereich der allgemeinen Folgerungen ist noch abzuklären.)

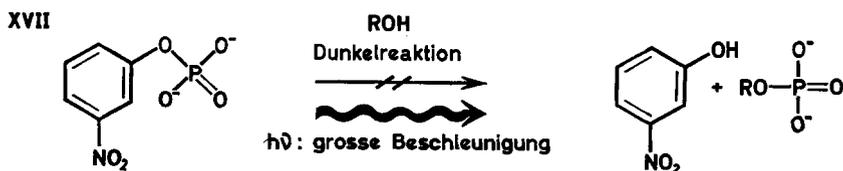
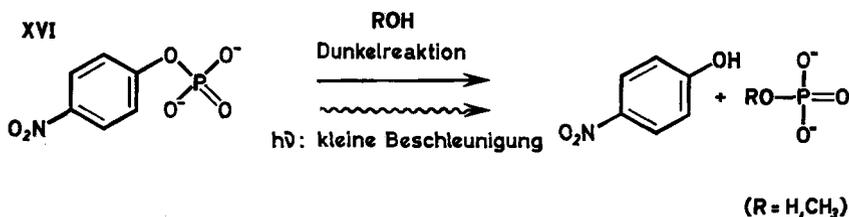
Dieses Resultat hat wichtige Konsequenzen für die Voraussagen betreffend die Photochemie von Verbindungen, die den Modellen I, II und III entsprechen: im direkten Gegensatz zu den Erwartungen, die man aus der Resonanzformulierung $I_K \leftrightarrow I_P$, $II_K \leftrightarrow II_P$, III ableiten würde, deuten die in den Formeln XV, XV' und XV'' zusammengefassten Ergebnisse für den angeregten Zustand der Modellverbindungen I, II und III darauf hin, dass es von den sterisch nicht gehinderten Molekeln I und III vor allem die *m*-substituierte Verbindung sein muss, in der am Donator photochemisch induzierte, nucleophile Reaktionen bevorzugt ablaufen:

Positive Überschussladung am Donator

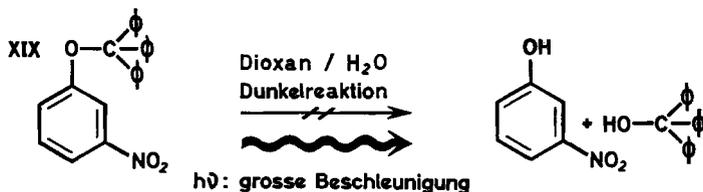
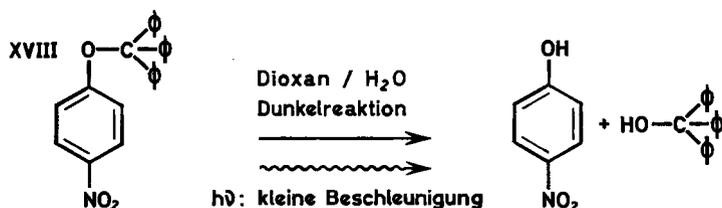
	Grundzustand	ang. Zustand
I (<i>p</i> -A)	+ 10%	+ 6%
III (<i>m</i> -A)	+ 8%	+ 28%

²⁸⁾ Es muss allerdings darauf hingewiesen werden, dass die hier verwendete Methode zuverlässigere Werte für den angeregten Zustand als für den Grundzustand liefert.

Für diese Voraussagen der Theorie liegen experimentelle Bestätigungen vor. So konnten HAVINGA, DE JONGH & DORST²⁹⁾ zeigen, dass von den isomeren Nitrophenylphosphaten das *m*-Isomere XVII sowohl in neutraler als auch in alkalischer Lösung eine beträchtlich grössere, photochemische Beschleunigung der Hydrolyse zeigt als das *p*-Isomere XVI.



Die gleiche Art von Regelmässigkeit beobachteten ZIMMERMAN und Mitarbeiter³⁰⁾ an einer grösseren Reihe von Verbindungen, von denen hier nur die *p*- und *m*-Nitrophenyl-trityläther erwähnt werden sollen. Während das *m*-Isomere XIX im Dunkeln völlig stabil ist und das *p*-Isomere XVIII eine messbare Dunkelreaktion aufweist,



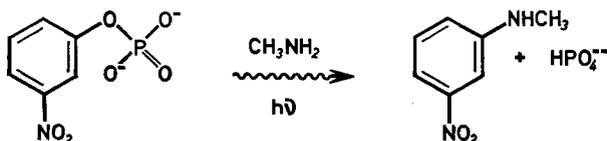
wird die Reaktion des *m*-Isomeren durch Belichtung unverhältnismässig stärker beschleunigt als die Reaktion des *p*-Isomeren. Die bereits von ZIMMERMAN auf

²⁹⁾ E. HAVINGA, R. O. DE JONGH & W. DORST, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 75, 378 (1956); E. HAVINGA, Koninkl. Akad. v. Wetenschappen 70, 52 (1961); Chimia 16, 145 (1962).

³⁰⁾ H. E. ZIMMERMAN, zitiert in Chemistry & Eng. News 1961, July 17, S. 48. Abstracts of 17th National Amer. chem. Soc. Symposium, June 1961. Tetrahedron, im Druck. H. E. ZIMMERMAN & V. R. SANDEL; H. E. ZIMMERMAN & S. SOMASEKHARA, J. Amer. chem. Soc., im Druck.

der Basis der HÜCKEL-MO-Theorie gegebene Erklärung entspricht weitgehend den Resultaten des hier verwendeten Modells, indem die Ladungsverteilung im angeregten Zustand eines durch eine Donator-(Akzeptor-)Gruppe substituierten Benzolkerns, in isokonjugierter Näherung als Benzyl-Anion (Kation) approximiert wird. Da in der von ZIMMERMAN gewählten Einelektronen-Näherung die Wechselwirkung zwischen den Elektronen vernachlässigt und die gegenseitige Beeinflussung von Donator- und Akzeptor-Gruppe zunächst nur qualitativ berücksichtigt wird, ergeben sich eine Reihe von Unterschieden, auf die im Zusammenhang mit anderen Arbeiten eingegangen werden soll³¹⁾.

Es sei noch bemerkt, dass entsprechend den Versuchen von HAVINGA in stärker nucleophilen Lösungsmitteln auch photochemisch induzierte Substitution am Kern auftreten kann, wie z. B. die folgende Reaktion zeigt:



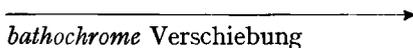
Dies deutet darauf hin, dass im angeregten Zustand der Benzolkern stärker als Donator wirkt als im Grundzustand. Auch dieses Verhalten wird durch die oben zitierten Ergebnisse rationalisiert.

IX. Farbregeln für mehrfach substituierte Benzole. – Abschliessend sei an drei Beispielen die Verwendbarkeit des hier beschriebenen Modells für die Ableitung von Farbregeln demonstriert. Es zeigt sich dabei, dass die durch die Resonanztheorie nur schwer erklärbaren Regelmässigkeiten auf Grund der «Molecules in Molecules»-Methode zwanglos vorausgesagt werden können.

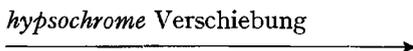
a) Die «Inversion der Auxochrome». Unter «Inversion der Auxochrome»³²⁾ versteht man die Tatsache, dass bei der direkten Koppelung einer Donatorgruppe an eine Akzeptorgruppe, d. h. bei der Ausschaltung des aromatischen Systems im Schema der Fig. 1, der Einfluss der Auxochrome auf die langwellige Absorptionsbande des betreffenden Systems in dem Sinne gekehrt wird, dass nun eine Abnahme des Ionisationspotentials I_D mit einer hypsochromen Verschiebung verbunden ist:

$$\begin{array}{cccc} \text{AUX.}_1; & \text{AUX.}_2; & \text{AUX.}_3; & \dots \\ I_{D,1} > & I_{D,2} > & I_{D,3} > & \dots \end{array}$$

Normalfall, entsprechend Schema der Fig. 1



Direkte Koppelung an das Chromophor CHR.



Die Erklärung für dieses Verhalten liegt zum grössten Teil darin begründet, dass bei der direkten Koppelung eines Auxochroms an ein Chromophor der COULOMB-

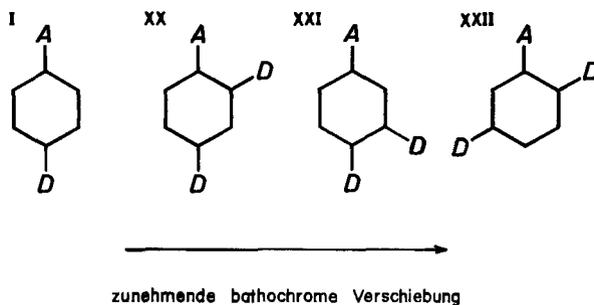
³¹⁾ R. GRINTER, TH. PETRILKA & E. HEILBRONNER, unveröffentlichte Arbeiten.

³²⁾ R. WIZINGER, *Chimia* 15, 89 (1961).

Term C für den nun einzig auftretenden Transferzustand T_D^A wegen der kurzen Distanz, welche die positive Restladung auf dem Donator von der negativen Ladung auf dem Akzeptor trennt, sehr gross wird und somit $E(T_D^A)$ sehr nahe an die Energie des reinen Grundzustandes F_0 heranrückt. Da ausserdem das Overlap zwischen den beiden Gruppen zu einem grossen Kreuzterm führt, erhält man eine beträchtliche Aufspaltung der hybriden Zustände und entsprechend eine hohe Übergangsenergie (kurzwellige Lage der betreffenden Bande). Es ist dies die gleiche Erklärung, die bereits von MURRELL¹³⁾ für das Fehlen einer langwelligen Absorption des Komplexes zwischen Bortrifluorid und Ammoniak gegeben wurde. Erniedrigt man nun das Ionisationspotential I_D des Donators, so wird dadurch der Beitrag des Transferzustandes zum hybriden Grundzustand ψ_0 erhöht. Die damit verbundene Verkürzung der Bindung zwischen den gekoppelten Teilsystemen D und A führt ihrerseits zu einer Zunahme des Overlaps zwischen diesen Gruppen und einer dadurch bedingten Vergrösserung der Aufspaltung der Energieniveaus bzw. der Anregungsenergien.

b) *Der «Verteilungssatz der Auxochrome»*. Der auf KAUFFMANN³³⁾ zurückgehende, sogenannte Verteilungssatz der Auxochrome, der in der Zwischenzeit von WIZINGER³⁴⁾ eingehend untersucht und beschrieben worden ist, sagt folgendes aus:

Substituiert man eine dem Modell I entsprechende Verbindung durch einen weiteren Donator D in *o*-Stellung zum Akzeptor A, so erhält man die Verbindung XX. Diese absorbiert erwartungsgemäss bereits bei längeren Wellenlängen als I. Bemerkenswert ist aber, dass die Verlagerung des zweiten Substituenten D von der *o*-Stellung in die *m*-Stellung (bezüglich des Akzeptors A) oder eine Verlagerung des *p*-ständigen Donators (Formel XII) eine starke zusätzliche bathochrome Verschiebung der längstwelligsten Absorption mit sich bringt.

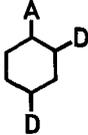
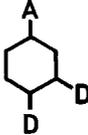
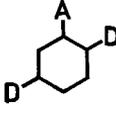


Beispiele für diese Regelmässigkeiten liefern z. B. die folgenden einfachen Verbindungen³⁵⁾:

³³⁾ H. KAUFFMANN, Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution, Stuttgart 1920.

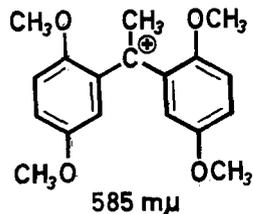
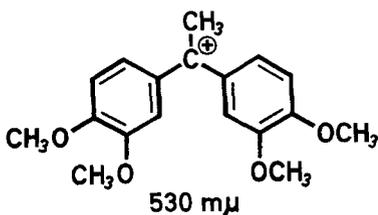
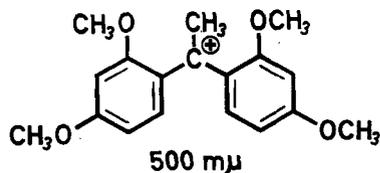
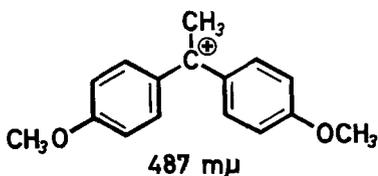
³⁴⁾ Vgl. 4) sowie H. ARNDT, Promotionsarbeit, Universität Basel 1961.

³⁵⁾ R. WIZINGER & H. ARNDT, persönliche Mitteilung.

A	D				
CHO	OCH ₃	277	304	308	352
NO ₂	NH ₂	372	386	408	470
NO ₂	OCH ₃	305	324	336	356

Lösungsmittel : Feinsprit
Wellenlängen in m μ

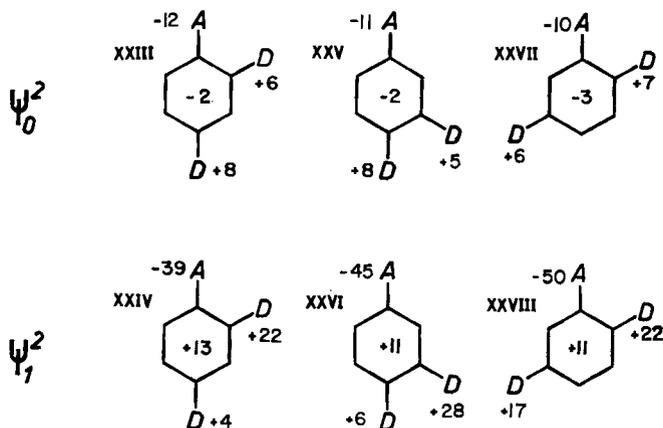
Für die Anwendung der Regel bei komplizierteren Farbstoffen soll einzig das folgende Beispiel herausgegriffen werden³⁵⁾:



Sämtliche Versuche, dies mittels der Resonanztheorie erklären zu wollen, besitzen einen *ad hoc*-Charakter, der kaum befriedigen kann. In der Folge sind die aus Berechnungen nach der im Abschnitt V beschriebenen Methode erhaltenen Ergebnisse angegeben. Sie geben die experimentell beobachteten Tatsachen qualitativ einwandfrei wieder. Die quantitativen Resultate stützen sich wieder auf das von uns hier gewählte fiktive Modell mit $A_A = -1$ eV und $I_D = 10$ eV und $\beta = -2,5$ eV.

Modell	E (in eV)	λ_{max} (m μ)
I	3,85	320
XX	3,37	370
XXI	2,93	420
XXII	2,49	500

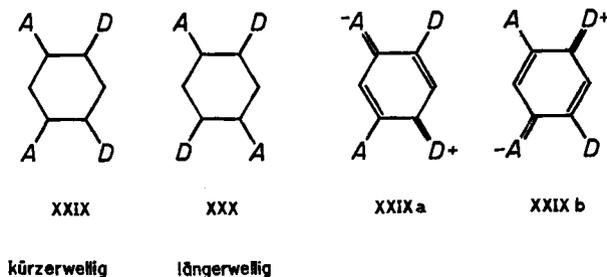
In den Formeln XXIII bis XXVIII sind die Ladungsverteilungen im Grundzustand ψ_0 und im 1. angeregten Zustand ψ_1 der Modelle XX, XXI und XXII angegeben.



Es zeigt sich auch hier wieder, dass die Ladungsverteilung in dem angeregten Zustand, welcher der ersten Bande der betreffenden Verbindung entspricht, nicht mit derjenigen übereinstimmt, die man ausgehend von der üblichen Resonanzbetrachtung erwarten würde.

c) *Die Regel von CALIEZI.* Eine dem Verteilungssatz der Auxochrome ähnliche Farbreakel, welche die Auswirkung zweier Donatoren und zweier Akzeptoren auf die längstwellige Absorption von Verbindungen des Typus XXIX und XXX beschreibt, wurde von CALIEZI³⁶⁾ gefunden. Ein Hinweis auf einen solchen Typ von Regelmässigkeit findet sich bereits bei WIZINGER³⁷⁾.

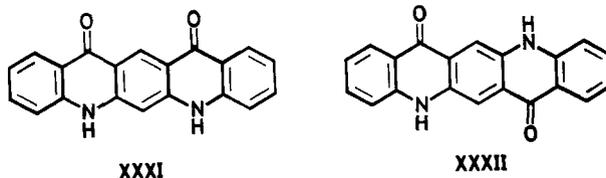
Auch hier zeigt sich, dass jene Anordnung der Substituenten, für die sich keine chinoiden Grenzstrukturen schreiben lassen (nämlich Verbindungen vom Typ XXX, in denen sowohl die Akzeptoren als auch die Donatoren untereinander in Opposition (*para*) stehen), die längerwellige Absorption aufweisen als die resonanztheoretisch «günstigen» Verbindungen vom Typus XXIX.



³⁶⁾ A. CALIEZI, persönliche Mitteilung.

³⁷⁾ R. WIZINGER, J. prakt. Chem. 757, 129 (1941).

Zur Illustration sei einzig das Beispiel des Chinacridons zitiert, an welchem die genannte Regelmässigkeit von CALIEZI erstmals beobachtet wurde. Während XXXI einen gelben Farbstoff darstellt, ist XXXII von rot-violetter Farbe.



Dass auch hier ein Modell, wie es im Abschnitt V skizziert worden ist, mindestens qualitativ die richtigen Voraussagen liefert, zeigen die folgenden Resultate, die wiederum für $A_A = -1$ eV, $I_D = 10$ eV und $\beta = -2,5$ eV gewonnen wurden.

Modell	E (in eV)	λ_{max} (m μ)
XXIX	2,13	580
XXX	1,80	690

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die «Molecules in Molecules»-Methode erlaubt, die WITT-DILTHEY-WIZINGER'schen Farbgelien mit den semiquantitativen Elektronentheorien zu verknüpfen. Modellberechnungen zeigen, dass die genannte Methode die Ableitung von Farbgelien erlaubt. Das sich dabei ergebende Bild der Ladungsverteilung im angeregten Zustand weicht wesentlich von demjenigen ab, das man auf Grund der Resonanztheorie erwarten würde. Dies erklärt auch, warum diese Theorie nicht zu einem Verständnis des Elektronenmechanismus geführt hat, der den Farbgelien zugrunde liegt.

DER CIBA AKTIENGESELLSCHAFT in Basel und dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Projekt Nr. 2287) danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Ausserdem ist R. GRINTER dem CIBA FELLOWSHIP TRUST, Duxford, Cambridge, für die Gewährung eines Stipendiums zu Dank verpflichtet.

Wir möchten nicht versäumen, Herrn Prof. R. WIZINGER für anregende Diskussionen herzlich zu danken.

SUMMARY

The MO method «molecules in molecules» due to LONGUET-HIGGINS and MURRELL has been applied to models of di-, tri- and tetra-substituted benzenes carrying electron donating and electron accepting substituents in various relationships. It is shown that their general behaviour is in semi-quantitative agreement with the observed spectroscopic properties of corresponding molecules (colour rules).

Certain photochemical reactions are discussed in the light of the charge distribution found for the excited states of the above models.

Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich