

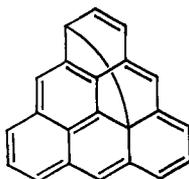
80. Ist die Molekel  ein Biradikal?

(Cyclohepta[def]fluoren)

von P. Baumgartner¹⁾, E. Weltin²⁾, G. Wagnière³⁾ und E. Heilbronner¹⁾

(23. III. 65)

Molekeln mit einer geraden Zahl von Elektronen sind normalerweise diamagnetisch (Singulett-Grundzustand). In gewissen Fällen können sie aber auch als paramagnetische Biradikale vorliegen (Triplett-Grundzustand). Spezialisiert auf aromatische Kohlenwasserstoffe – und nur von solchen soll in der vorliegenden Arbeit die Rede sein – wurde von MÜLLER & MÜLLER-RODLOFF [1] eine Regel vorgeschlagen, die in der auf WHELAND [2] zurückgehenden Fassung wie folgt lautet: «Eine Molekel ist dann und nur dann ein Biradikal, wenn man für sie keine konventionelle Strukturformel ohne lange, formale Bindung (KEKULÉ-Formel) schreiben kann». So sagt man beispielsweise für das erstmals von CLAR [3] erwähnte Triangulen (I) einen Triplett-Grundzustand voraus.



I

Eine theoretische Begründung der MÜLLER-MÜLLER-RODLOFF'schen Regel wurde unter der einschränkenden Bedingung, dass es sich bei den betreffenden Verbindungen um alternierende aromatische Kohlenwasserstoffe⁴⁾ handelt, von LONGUET-HIGGINS mittels der HÜCKEL'schen MO-Näherung (HMO) gegeben [5].

Für einen alternierenden Kohlenwasserstoff, dessen π -Elektronensystem sich über N Zentren erstreckt, findet man genau N HMOs. Ist bei geradem N die Zahl der nicht bindenden HMOs gleich m_0 ($m_0 = 0, 2, 4, \dots$), so bedingt die Alternanz des Systems das Vorliegen von $n_B = (N - m_0)/2$ bindenden und $n_A = n_B$ antibindenden HMOs. Enthält das System ausserdem genau N π -Elektronen, so ist leicht einzusehen, dass im Grundzustand zunächst $N - m_0$ Elektronen paarweise die n_B bindenden HMOs besetzen und die verbleibenden m_0 Elektronen, der HUND'schen Regel gehorchend,

¹⁾ Laboratorium für organische Chemie, Eidg. Technische Hochschule, Zürich.

²⁾ Department of Chemistry, University of Southern California, Los Angeles.

³⁾ CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel.

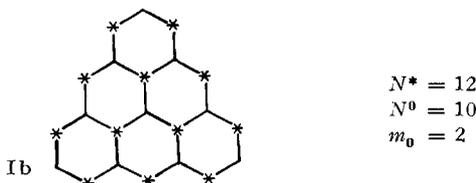
⁴⁾ Lassen sich die N AOs des π -Elektronensystems eines Kohlenwasserstoffs so in zwei Sätze einteilen (einen besternten Satz von N^* AOs und einen unbesternten Satz von N^0 AOs), dass zwischen den zum gleichen Satz gehörigen AOs keine Bindungen auftreten, dann ist das System alternierend. Das π -Elektronensystem erstreckt sich dann nur über Ketten von AOs (beliebiger Verzweigung) und/oder geradzahlige Ringe (beliebiger Kondensation) [4].

mit parallelem Spin in die m_0 nicht bindenden HMOs eingehen. Ist $m_0 = 0$ so wird ein Singulett-Grundzustand vorausgesagt, ist $m_0 = 2$ ein Triplett-Grundzustand. Es genügt deshalb, jene Kriterien herzuleiten, die die Zahl m_0 der nicht bindenden HMOs bedingen.

1. Alternanz-bedingte Entartung des obersten besetzten Niveaus. – Man kann zeigen [5], dass in alternierenden π -Elektronensystemen die Zahl m_0 der nicht bindenden HMOs der Relation (a) genügt, worin N^* die Zahl der besternten, N^0 die Zahl

$$m_0 \geq |N^* - N^0| \quad (\text{a})$$

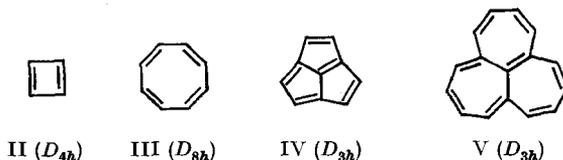
der unbesternten AOs des betreffenden π -Elektronensystems bedeutet. In den uns hier interessierenden Fällen gilt mit wenigen Ausnahmen (siehe nächster Abschnitt) in (a) das Gleichheitszeichen. So findet man beispielsweise, dass das HMO-Modell von I zwei nicht bindende HMOs besitzt und demzufolge Triangulen als Biradikal vorliegen sollte (vgl. Schema Ib). Diese erste Folgerung aus der HMO-Theorie ist im wesent-



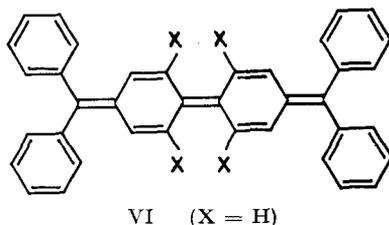
lichen mit der MÜLLER-MÜLLER-RODLOFF'schen Regel identisch: Schreibt man nämlich konventionelle KEKULÉ-Formeln, so verbindet man stets ein besterntes AO mit einem benachbarten unbesternten AO. Ist aber $N^* = N^0 \pm 2$, so bleiben mindestens zwei zum gleichen Satz gehörige und deshalb nicht benachbarte AOs übrig, die durch eine formale, lange Bindung verknüpft werden müssen. Im Gegensatz zur Formulierung von MÜLLER & MÜLLER-RODLOFF ist innerhalb des HMO-Verfahrens das Kriterium $|N^* - N^0| = 2$ für das Vorliegen eines alternierenden Biradikals *hinreichend, nicht aber notwendig*, da in der Beziehung (a) nicht das Gleichheitszeichen, sondern das Zeichen « \geq » auftritt.

2. Symmetrie-bedingte Entartung des obersten, besetzten Niveaus. – Wie am Schluss des vorhergehenden Abschnittes erwähnt wurde, können also HMO-Modelle von Systemen, für welche sich konventionelle KEKULÉ-Strukturen ohne lange Bindung schreiben lassen ($N^* = N^0$), durchaus $m_0 = 2$ nicht bindende HMOs aufweisen. Dies wird vor allem dann der Fall sein, wenn das betreffende π -Elektronensystem eine hohe Symmetrie mit einer mehrzähligen Achse besitzt. Das Vorliegen einer solchen mehrzähligen Achse führt zu Entartungen in den HMOs, so dass im speziellen sowohl in alternierenden als auch in nicht alternierenden HMO-Modellen die obersten besetzten HMOs entartet sein können. Ist dies der Fall, so ergibt sich bei gleicher, gerader Zahl N von Zentren und π -Elektronen ebenfalls ein Modell des Systems mit einem Triplett-Grundzustand, obschon sich dann mehrere KEKULÉ-Formeln schreiben lassen. Bekannte Beispiele dieser Art sind Cyclobutadien (II) und das hypothetische, ebene Cyclooctatetraen (III) [6] (beide alternierend), sowie das Cyclopenteno-pentalen (IV) und das Cycloheptadieno-heptalen (V) [7] (beide nicht alternierend). Keine der Verbindungen II, IV, V ist bis jetzt dargestellt worden,

während III nur als niedrig symmetrisches (D_{2d}), nicht ebenes System im Singulett-Grundzustand vorliegt. Für II und III gilt die Regel (a) mit dem Zeichen «>».



Sterische Effekte. Schliesslich sei noch erwähnt, dass in bestimmten Kohlenwasserstoffen, für die man sowohl nach der Regel von MÜLLER & MÜLLER-RODLOFF als auch nach der HMO-Theorie einen Singulett-Grundzustand voraussagt, im Prinzip aus sterischen Gründen tiefliegende Triplett-Zustände auftreten können, wenn Einschränkungen in der Koplanarität des π -Elektronensystems diese relativ zu den Singulett-Zuständen stabilisieren. In solchen Fällen sollte die Energie des niedrigsten Triplett-Zustandes so tief sinken, dass man ihn im thermischen Gleichgewicht mit dem Singulett-Grundzustand beobachten kann. Das klassische Beispiel für ein solches System wäre der TSCITSCHIBABIN'sche Kohlenwasserstoff VI [8] nebst seinen Derivaten (z. B. mit $X = Cl$ [8]; vgl. die Zusammenfassung [9]). Im vorliegenden Fall wird die Situation allerdings

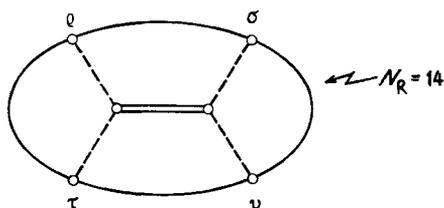


dadurch fundamental geändert, dass die paramagnetischen Spezies, die in Lösung mit den diamagnetischen Molekeln im thermischen Gleichgewicht stehen, nicht monomer, sondern zu Dimeren oder Polymeren assoziiert vorliegen [10].

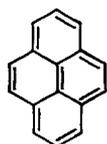
Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen den π -Elektronen. – Im HMO-Verfahren wird die Wechselwirkung zwischen den Elektronen nicht explizit berücksichtigt. Dies hat zur Folge, dass für eine vorgegebene Besetzung der einzelnen HMOs die Singulett-Triplett-Aufspaltung Null wird. Die energetische Bevorzugung des Triplett-Zustandes wird in diesem Schema auf dem Weg über die HUND'sche Regel postuliert. Diese im HÜCKEL'schen MO-Verfahren enthaltene Vereinfachung kann gerade für das uns hier beschäftigende Problem schwerwiegende Konsequenzen haben. In der Folge soll gezeigt werden, dass unter Einbeziehung der endlichen Aufspaltung einander entsprechender Singulett- und Triplett-Zustände – die durch die Wechselwirkung zwischen den Elektronen hervorgerufen wird – unter Umständen auch für solche Systeme Triplett-Grundzustände oder extrem tiefliegende Triplett-Zustände vorausgesagt werden, für die man weder anhand der Strukturformel, noch auf Grund der HMO-Theorie eine solche Situation erwarten würde.

Wir betrachten als Demonstrationsbeispiel eine spezielle Klasse von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit folgendem Bauprinzip: Die Verbindungen dieser Klasse enthalten alle einen peripheren Ring von 14 sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffzentren, dessen π -Elektronensystem 14 Elektronen enthält und für den man zwei KEKULÉ-Strukturen schreiben kann. Im Inneren des Rings liegt als Insel eine C=C-Doppelbindung, die über vier sp^2 - sp^2 -Bindungen mit den AOs σ , ρ , τ , ν des peripheren Rings

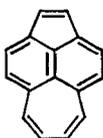
verknüpft ist. Die Zahl der konventionellen KÉKULÉ-Strukturen, die man für das Gesamtsystem schreiben kann, hängt von der Art der Verknüpfung (das heisst von ρ , σ , τ , ν) ab, beträgt aber mindestens zwei.



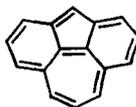
Es lassen sich auf diese Art acht Systeme realisieren, wenn man die sterischen Bedingungen für eine ebene, mehr oder weniger spannungsfreie Molekel berücksichtigt:



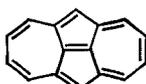
VII



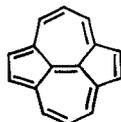
VIII



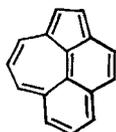
IX



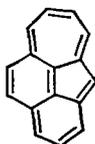
X



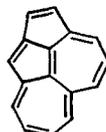
XI



XII



XIII



XIV

Von diesen acht isomeren Kohlenwasserstoffen $C_{16}H_{10}$ sind fünf bekannt (VII: Pyren; VIII: Cyclohept[fg]acenaphthylen («Acepteidiadyle») [11]; XII: Napht[2,1,8-cdel]azulen [12]; XIII: Cyclohept[bc]acenaphtylen [13]; XIV: Pentaleno[2,1,6-def]heptalen als Monomethylderivat [14]), während drei davon noch nicht dargestellt wurden (IX: Cyclohepta[def]fluoren; X: Dicyclohepta[cd,gh]pentalen; XI: Dicyclopenta[ef,kl]heptalen). *Alle diese Systeme sollten sowohl nach der MÜLLER-MÜLLER-RODLOFF'schen Regel als auch nach der HMO-Theorie einen Singulett-Grundzustand besitzen, da das oberste besetzte Niveau in keinem Fall entartet ist.*

Berechnet man nach einer vereinfachten Version [15] des bekannten Konfigurationswechselwirkungs-Verfahrens von PARISER & PARR und von POPLE [16] (siehe Anhang) Erwartungswerte für die Energien der Singulett- und Triplett-Zustände der Molekeln VII bis XIV, so findet man zunächst, wie Tab. A und Fig. 1 zeigen, für die fünf bekannten Verbindungen VII, VIII, XII, XIII und XIV eine befriedigende

Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass die Zuordnung der berechneten zu den beobachteten Banden, die vor allem anhand der Intensitäten durchgeführt wurde, recht willkürlich ist. Auch andere für den Grundzustand berechnete charakteristische Grössen (Ladungsdichten, Bindungsordnungen, Dipolmoment) stehen nicht im Widerspruch zu den bekannten

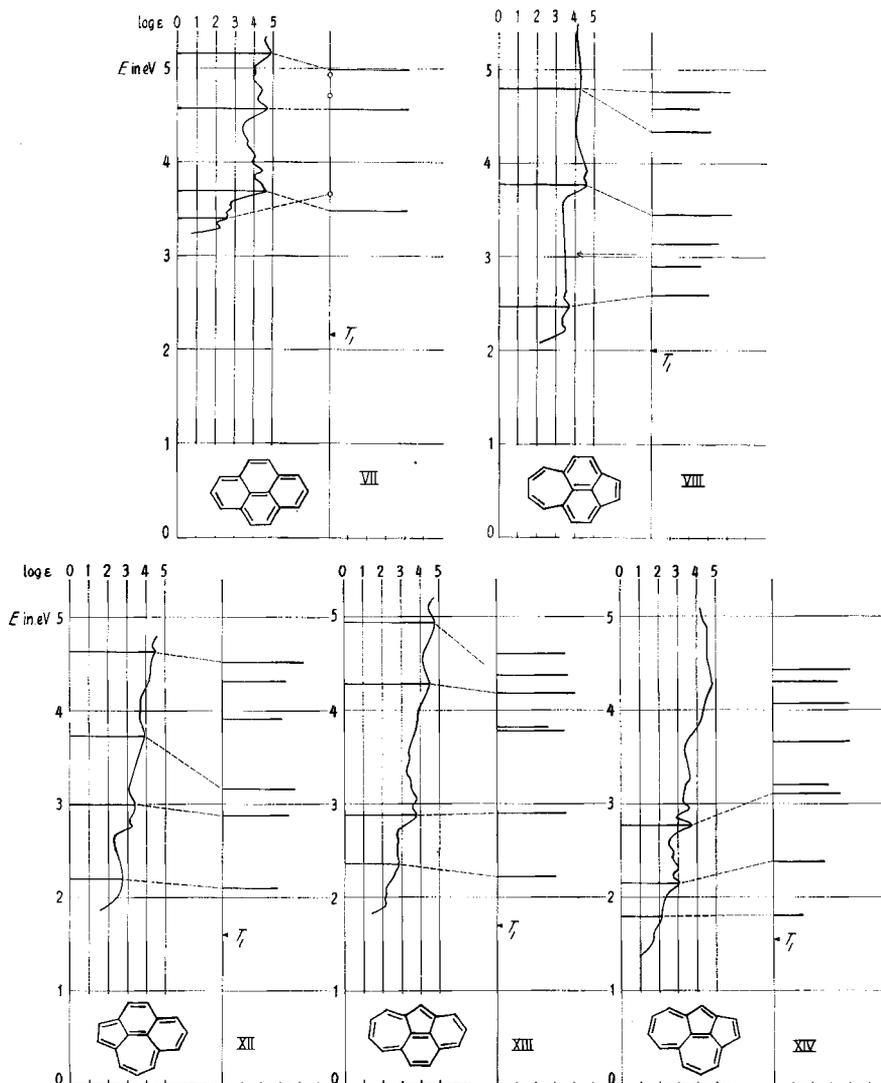


Fig. 1. Vergleich der beobachteten UV.-Spektren der Systeme VII, VIII, XII, XIII und XIV mit den nach einem vereinfachten PARISER-PARR-POPLE-Verfahren berechneten Werten

Die Spektren wurden aus den Originalen umgezeichnet. Die Zuordnung der berechneten zu den beobachteten Banden ist (mit Ausnahme von VII) willkürlich und wurde vorwiegend anhand der berechneten Intensitäten (als $\log f$ in der Figur angegeben) getroffen. T_1 bezeichnet die berechnete Lage des niedrigsten Triplett-Zustandes.

chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Systeme. Für die nicht bekannten Systeme X und XI entsprechen die berechneten Werte weitgehend der empirischen Erwartung. Vor allem ist festzuhalten, dass in allen sieben genannten Kohlenwasserstoffen der Grundzustand eindeutig als Singulett vorausgesagt wird (S_0), und der niedrigste Triplett-Zustand (T_1) rund 1,5 bis 2,5 eV oberhalb von S_0 zu liegen kommt.

Im Gegensatz dazu wird für das System IX eine überraschende Sequenz der Energiezustände gefunden: Der niedrigste Triplett-Zustand T_1 liegt um 0,17 eV unterhalb des niedrigsten Singulett-Zustands S_0 . Nun wird durch Modelle des hier verwendeten Typs die Lage der Triplett-Zustände relativ zu den Singulett-Zuständen mit geringer Genauigkeit vorausgesagt, so dass es wichtig schien, dieses nach dem vereinfachten Verfahren gefundene Resultat anhand von vollständigeren Modellen zu bestätigen. Für vier solche zusätzliche Modelle sind die Ergebnisse in der Tab. B angegeben. Es ist ersichtlich, dass in allen diesen Fällen ein abnorm tief liegender Triplett-Zustand, im Intervall von rund $\pm 1/4$ eV um S_0 , gefunden wird. Gestützt auf diesen Befund ist demzufolge vorauszusagen, dass das Cyclohepta[def]fluoren IX entweder als Biradikal in einem Triplett-Grundzustand vorliegt oder in messbarer Konzentration im Triplett-Zustand mit dem Singulett-Grundzustand im Gleichgewicht steht.

Tabelle B. Vergleich der nach verschiedenen Verfahren für das System IX berechneten S_1 - und T_1 -Energien

S_0 wird als Nullpunkt betrachtet, d. h. $E(S_0) = 0$. Alle Energien in eV; Z. Konf. = Zahl der in die Rechnung einbezogenen Konfigurationen

Methode	Zit.	Z. Konf.	S_1	T_1
Vereinfachtes PARISER-PARR-POPLE-Verfahren	[15]	10	0,22	-0,17
PARISER-PARR-POPLE-Verfahren	[16]	25	0,64	0,21
	[16]	50	0,63	0,20
	[19]	65	0,38	0,02
Open-Shell-SCF-Verfahren	[20]			-0,26

Diskussion der Ergebnisse. – Die in den Tab. A und B enthaltenen Resultate wurden unter der Annahme einer starren, idealisierten Geometrie der Systeme VII bis XIV berechnet (für Einzelheiten siehe Anhang). Über den Einfluss, den eine stärkere Lokalisierung der zentralen Doppelbindung (zwischen Kohlenstoffzentren 15 und 16) im System IX auf die relative Lage der Singulett- und Triplett-Zustände ausübt, soll weiter unten eingegangen werden. Ausserdem blieb in allen Modellen unberücksichtigt, dass sich eine Bindungslängen-Alternierung entlang des Perimeters ausbilden könnte [17]. Da der Perimeter der Systeme VII bis XIV der HÜCKEL'schen Regel gehorcht und noch nicht so gross ist, dass er bei Annahme eines elastischen σ -Skeletts zur spontanen Bindungslängensalternierung neigen würde [18], ist diese Vernachlässigung wohl gerechtfertigt (vgl. die Resultate in Tab. C).

Wie kommt nun die extrem tiefe Lage des ersten Triplett-Zustandes im Kohlenwasserstoff IX zustande? Da die Methode der Konfigurationswechselwirkung etwas unübersichtlich ist, dürfte es für das Verständnis der speziellen Gegebenheiten, die zum genannten Resultat führen, von Vorteil sein, auf ein einfaches HMO-Schema zurückzugreifen. Der Versuch einer solchen einfachen HMO-Deutung scheint zu-

zustand des hypothetischen Systems XV zeichnet sich also durch völlig gleichmässige Verteilung der 16 π -Elektronen über die 16 Zentren aus und erfüllt demzufolge das PAULING'sche Elektroneutralitäts-Prinzip [21] optimal.

Ausgehend von dem System XV lässt sich nun ein Modell der uns interessierenden Verbindung IX durch eine einfache Störungsrechnung 1. Ordnung ableiten, indem wir zwischen den Zentren 15 und 16 die π -Bindung wieder einführen. Dadurch wird die Entartung der beiden nicht-bindenden HMOs ψ_s und ψ_{as} aufgehoben, so dass für das 15,16-überbrückte System ein Singulett-Grundzustand resultiert (siehe Fig. 3).

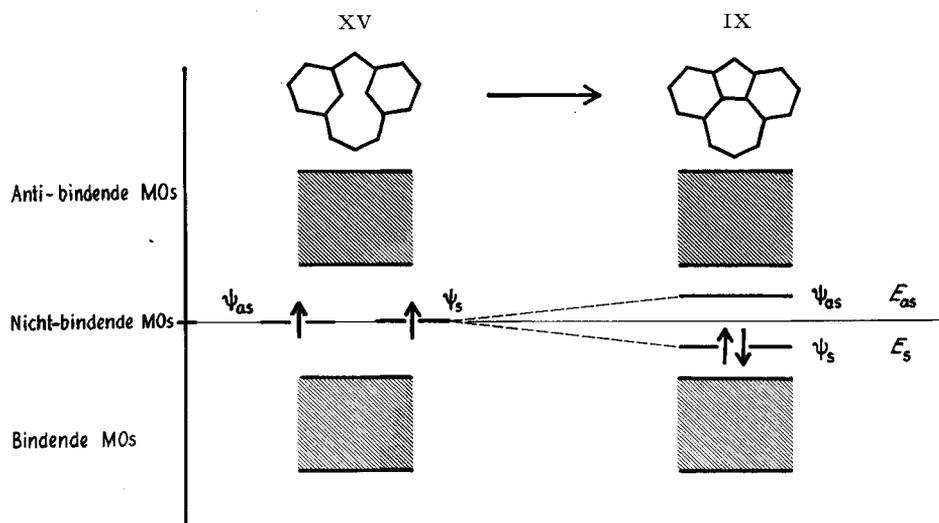


Fig. 3. Schematische Darstellung der Überführung des Systems XV in das System IX durch Einführen einer Bindung zwischen den AOs 15 und 16

Der Transfer eines Elektrons aus dem ursprünglich nichtbindenden und nun anti-bindenden HMO ψ_{as} in das vorher ebenfalls nichtbindende, nun aber bindende HMO ψ_s ist, wie ein Blick auf die beiden Schemata der Fig. 2 zeigt, mit einer beträchtlichen Umschichtung an Ladung verbunden. So wird beispielsweise den beiden Stellungen 7 und 9 negative Ladung entzogen und diese vornehmlich am Atom 1 konzentriert. Aus den Quadraten der Koeffizienten der Linearkombinationen ψ_s und ψ_{as} (b) lassen sich für die Änderungen Δq_μ der Ladungsordnungen an den besternten Zentren μ die folgenden Werte berechnen: $\Delta q_1 = +2/5$, $\Delta q_3 = \Delta q_5 = \Delta q_{11} = \Delta q_{13} = \Delta q_{15} = \Delta q_{16} = +1/35$, $\Delta q_7 = \Delta q_9 = -2/7$. Daraus ergibt sich, dass im Gegensatz zum Triplett-Grundzustand des Systems XV der Singulett-Grundzustand des 15,16-überbrückten Systems eine für nicht alternierende Kohlenwasserstoffe typische ungleichmässige Ladungsverteilung aufweist. Der in Fig. 3 skizzierte Übergang von XV nach IX ist also innerhalb des HMO-Schemas mit einem Gewinn an π -Elektronenenergie verbunden (bedingt vor allem durch die Einlagerung der beiden äusseren Elektronen in das bindende HMO ψ_s), der aber von der Ausbildung einer sehr ungünstigen, inhomogenen Ladungsverteilung begleitet wird.

Wie sich nun direkt aus der hier angegebenen Betrachtungsweise ergibt, muss die Überführung des Systems IX aus dem elektronischen Singulett-Grundzustand S_0 in

den ersten angeregten Singulett-Zustand S_1 oder in den ersten Triplett-Zustand T_1 (das heisst die Promotion eines Elektrons von ψ_s nach ψ_{as} im HMO-Niveauschema der Fig. 3 (rechts)) zu einem völligen Kollaps der inhomogenen Ladungsverteilung führen. Ist die Aufspaltung ΔE der beiden HMO-Niveaus klein ($\Delta E = E_{as} - E_s$), so kann der durch das Auffüllen der Elektronenlücken in Stellung 7 und 9 sowie durch den Abbau des Elektronenüberschusses in Stellung 1 gewonnene Energiebetrag durchaus zu einer weitgehenden Kompensation der Differenz ΔE Anlass geben. Man kann deshalb den Schluss ziehen, dass in Systemen vom Typus des Kohlenwasserstoffes IX der Schwerpunkt von S_1 und T_1 in die nähere Umgebung von S_0 zu liegen kommt. Da, der HUND'schen Regel entsprechend, T_1 tiefer als S_1 liegen muss, ist für IX – und damit für analoge Kohlenwasserstoffe – die Möglichkeit gegeben, dass sie als Biradikale, das heisst im Triplett-Grundzustand vorliegen. (Eine allgemeinere Fassung der hier skizzierten Gedanken soll an anderer Stelle veröffentlicht werden [22].)

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass in bestimmten nicht alternierenden Systemen, von denen IX eines der einfachsten Beispiele ist, die Möglichkeit besteht, dass sich Triplett-Zustände ausbilden können, die sich gegenüber dem tiefstliegenden Singulett-Zustand durch eine ausgeglichene Ladungsverteilung auszeichnen, dem PAULING'schen Elektronneutralitäts-Prinzip optimal entsprechen und demzufolge energetisch besonders

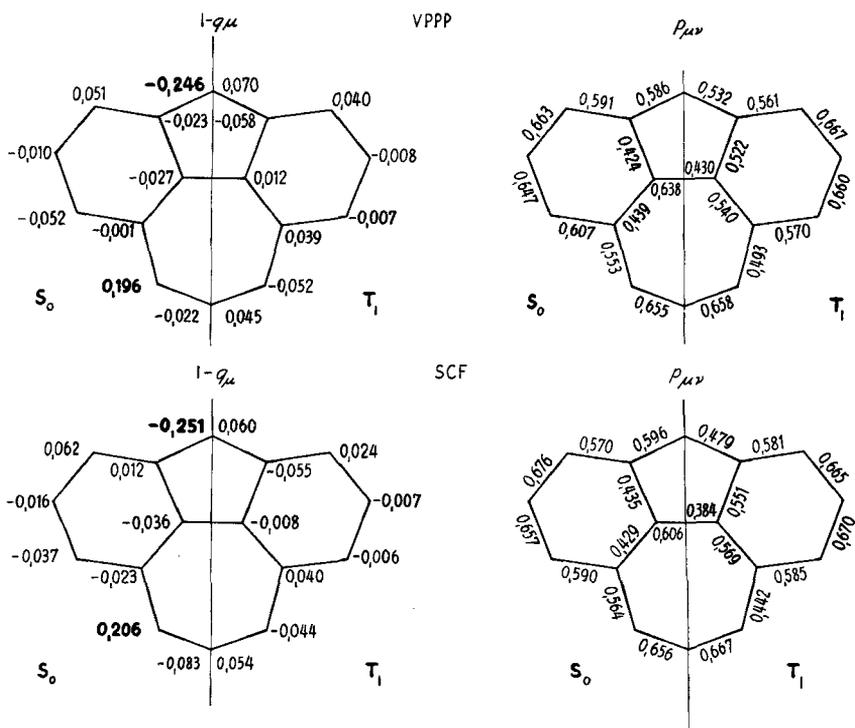


Fig. 4. Ladungsordnungen q_μ und Bindungsordnungen $p_{\mu\nu}$ für die Molekel IX im tiefsten Singulett-Zustand S_0 und im tiefsten Triplett-Zustand T_1 nach einem vereinfachten PARISER-PARR-POPLE-Verfahren (VPPP) und nach einem Self-Consistent-Field Open-Shell Verfahren (SCF) (siehe Anhang)

günstig liegen. Je nach Gegebenheit können solche Systeme einen Triplett-Grundzustand aufweisen, oder einen Triplett-Zustand, der mit dem Singulett-Grundzustand im thermischen Gleichgewicht steht.

Die bezüglich der Ladungsverteilung aus dem HMO-Schema gezogenen Folgerungen werden durch die Ladungsordnungen, die sich nach dem vereinfachten PARISER-PARR-POPLE-Verfahren [15] oder einem Self-Consistent-Field-Verfahren [20] berechnen lassen, bestätigt (siehe Fig. 4). Dieses Resultat legt übrigens den Gedanken nahe, dass durch entsprechende Substitution des Systems IX, bzw. durch Einführen von Heteroatomen in den Stellungen 1, 7 und 9, der Triplett-Zustand T_1 relativ zum Singulett-Zustand S_0 noch zusätzlich begünstigt werden kann.

Die Änderungen in den Bindungsordnungen $p_{\mu\nu}$ sind, wie die Fig. 4 zeigt, weniger kritisch. Bemerkenswert ist immerhin, dass der Zustand S_0 eher demjenigen entspricht, den man durch Überlagerung der beiden für IX schreibbaren KEKULÉ-Strukturen charakterisieren kann: Ausbildung eines durchkonjugierten peripheren Rings und einer lokalisierten zentralen Doppelbindung. Im Zustand T_1 tendiert das System dazu, zwei Elektronen-Sextette auf den beiden Benzolkernen auszubilden, unter Schwächung der zentralen Bindung zwischen den Zentren 15 und 16.

Schliesslich sei noch kurz untersucht, wie sich die folgenden Störungen des Systems IX auf die relative Lage der Zustände (Tab. C, a) auswirken: b) Schwächung der vier Bindungen 2,15; 6,15; 10,16 und 14,16; c) Bindungsalternanz im peripheren Ring; d) Heteroatome an den Stellungen 1, 7 und 9. Die Ergebnisse sind in der Tab. C angegeben, in der die nach dem vereinfachten PARISER-PARR-POPLE-Verfahren [15] erhaltenen Werte für ein solches System (siehe Anhang) den Ergebnissen der Tab. A gegenübergestellt sind. Es zeigt sich, dass T_1 und S_0 bei einer Schwächung der vier

Tabelle C. Einfluss struktureller Änderungen auf die Erwartungswerte der niedrigsten Singulett- und Triplett-Zustände (S und T) des vereinfachten PARISER-PARR-POPLE-Modells des Systems IX (vgl. Anhang). Energien in eV.

a) Siehe Tabelle A; b) Schwächung der radialen Bindungen 2,15; 6,15; 10,16 und 14,16; c) Einfluss der Bindungsalternanz der peripheren Bindungen; d) Einfluss von Heteroatomen in den Stellungen 1, 7 und 9

	a	b	c	d
S_1	0,22	0,66	0,89	1,40
S_2	1,98	2,22	2,41	3,07
S_3	2,22	2,37	2,65	3,14
S_4	3,39	3,38	3,74	4,28
S_5	3,45	3,68	3,83	4,55
T_1	-0,17	0,25	0,23	-0,56
T_2	1,37	1,43	1,78	2,57
T_3	1,59	1,62	1,96	2,83

radialen Bindungen (Kolonne b) auf einen Betrag, der demjenigen der 2, 3-Bindung des Butadiens entspricht, die Plätze tauschen, dass aber T_1 immer noch so nahe an S_0 zu liegen kommt, dass man den Triplett-Zustand im thermischen Gleichgewicht mit dem Singulett-Grundzustand beobachten kann. Die gleiche Neigung beobachtet man, wenn man dem System eine ausgeprägte Bindungsalternanz aufzwingt (Kolonne c).

In beiden Fällen lässt sich das Ergebnis dahingehend rationalisieren, dass die Ausbildung der für den Zustand **T** günstigen Elektronensextette auf den beiden Benzolkernen gestört wird. Schliesslich zeigt Kolonne d, dass der Ersatz der beiden Kohlenstoff-AOs 7 und 9 durch zwei Elektronen-affinere Zentren und des AO's in Stellung 1 durch ein weniger elektronegatives Zentrum den Triplett-Zustand **T**₁ – wie anhand des HMO-Schemas vorausgesagt – relativ zum Singulett-Zustand **S**₀ zusätzlich stabilisiert.

Wie eingangs angegeben wurde, kann das Auftreten eines Triplett-Grundzustandes für ein HMO-Modell eines aromatischen π -Elektronensystems entweder auf topologisch bedingte, oder auf symmetriebedingte Entartungen des obersten bindenden (bzw. nichtbindenden) HMOs zurückgeführt werden. Im letztgenannten Fall besteht dann die Möglichkeit, dass das System durch geometrische Verformung in einen energetisch stabileren Singulett-Zustand niedrigerer Symmetrie übergeht (JAHN-TELLER-Effekt). Da aber im vorliegenden Fall die Entartung durch die Topologie des an sich schon niedrig symmetrischen Systems hervorgerufen wird, darf angenommen werden, dass weitere statische Verformungen, wie sie zum Beispiel in sehr betontem Masse den numerischen Experimenten der Tab. C zugrunde gelegt worden sind, von untergeordneter Bedeutung sein werden. Das gleiche dürfte auch für die vibronische dynamische Kopplung von Zuständen verschiedener Symmetrie gelten.

Es liegen bereits wiederholte Versuche vor, den Kohlenwasserstoff IX zu synthetisieren [13] [23], die aber alle erfolglos verliefen. In Anbetracht der bisher verwendeten Synthesemethoden wäre dieses negative Resultat zu erwarten, wenn das System einen ausgeprägten Biradikalcharakter besitzt, wie es durch die hier wiedergegebenen Überlegungen nahegelegt wird. Ein Versuch, IX auf einem Weg darzustellen, der auf die der Theorie entsprechenden Eigenschaften des Systems Rücksicht nimmt, ist im Gange. Die Darstellung von IX stellt nämlich einen interessanten Testfall für die hier verwendeten Theorien dar: Besitzt IX einen ausgeprägten Biradikalcharakter, so würde es sich um eine echte Voraussage einer neuen Gruppe von Verbindungen handeln, deren Existenz nicht durch die klassischen qualitativen Theorien der organischen Chemie oder durch das einfache HMO-Schema vorausgesagt wird. Ist IX hingegen eine rein diamagnetische Verbindung mit einem normal liegenden ersten Triplett-Zustand bei $E(\mathbf{T}_1) - E(\mathbf{S}_0) > 1$ eV, so wäre das so bewiesene Versagen der üblichen erweiterten HÜCKEL-Verfahren vom PARISER-PARR-POPLE bzw. vom Self-Consistent-Field Typus ein wichtiger Hinweis auf die Grenzen dieser Methoden.

Anhang. – Die in der Tabelle A und der Fig. 1 zusammengefassten Daten wurden nach einem früher veröffentlichten, vereinfachten Konfigurationswechselwirkungs-Verfahren berechnet [15]. Für die drei Parameter β (Resonanz-Integral), γ_{11} und γ_{12} (Zweizentren-Wechselwirkungs-Integrale) wurden die folgenden Werte eingesetzt ($p_{\mu\nu}$ = HMO-Bindungsordnungen):

$$\beta (p_{\mu\nu}) = -1,35 p_{\mu\nu}^2 - 0,45 p_{\mu\nu} - 1,60 \quad (\text{in eV});$$

$$\gamma_{11} = 7,0 \text{ eV}; \quad \gamma_{12} = 1,7 \text{ eV}$$

Alle höheren γ -Terme wurden Null gesetzt. Für die Übergangsmomente wurde eine vereinfachte Geometrie angenommen, bei der die Abstände aller gebundenen Zentrenpaare 1,40 Å betragen.

Für die in Tabelle C angegebenen Modelle mit Bindungslokalisierung wurden HMOs als Basisfunktionen gewählt, für deren Berechnung die geschwächten Bindungen mit 0,8 β angesetzt wurden (Modell b: Bindungen 2-15; 6-15; 10-16; 14-16; Modell C: Bindungen 1-2; 3-4; 5-6;

7–8; 9–10; 11–12; 13–14). Im Modell d wurden die drei Heteroatome durch die im HMO-Modell geänderten COULOMB-Integrale $\alpha_7 = \alpha_9 = \alpha + \beta/2$; $\alpha_1 = \alpha - \beta/2$ simuliert. (Die Parameter der Konfigurationswechselwirkungs-Rechnung blieben unverändert.)

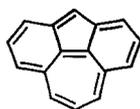
Die PARISER-PARR-POPLE-Berechnung [16] und die Open-Shell-Berechnung [20] wurden auf der UNIVAC III der CIBA AG. in Basel ausgeführt⁵⁾. Atom- und Bindungs-Parameter sind die gleichen, welche bereits in früheren Arbeiten Verwendung fanden [24] [25]. Als C–C-Bindungslänge ist überall der Wert 1,40 Å angenommen worden.

Wir danken Prof. K. HAFNER (Darmstadt) recht herzlich sowohl für die Anregung zur vorliegenden Arbeit, als auch für ihre Förderung durch anregende Diskussionen. Ferner möchten wir Dr. H. E. SIMMONS (DUPONT DE NEMOURS, Wilmington) unseren besten Dank für die CI-Rechnung mit 65 Konfigurationen und sein Interesse an dieser Arbeit aussprechen.

Die vorliegende Arbeit wurde vom SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Projekt Nr. 2766) unterstützt.

SUMMARY

Molecular orbital calculations including electron-electron interaction indicate that the molecule



(Cyclohepta[def]fluorene)

has either a triplet ground-state or a low lying, thermally excitable triplet state.

The general rules which govern this situation are discussed in terms of simple HMO concepts.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich
Physiklaboratorium
der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. MÜLLER & I. MÜLLER-RODLOFF, Liebigs Ann. Chem. 577, 134 (1935).
- [2] G. W. WHELAND, Resonance in Organic Chemistry, New York – London 1955, S. 394.
- [3] E. CLAR, Polycyclic Hydrocarbons, Vol. II, London – New York 1964.
- [4] C. A. COULSON & S. RUSHBROOKE, Proc. Cambridge philos. Soc. 36, 193 (1940).
- [5] H. C. LONGUET-HIGGINS, J. chem. Physics 18, 265 (1950).
- [6] E. HÜCKEL, Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen, Berlin 1938.
- [7] M. E. DYATKINA & E. M. SHUSTOROVICH, Doklady Akad. Nauk. SSSR. 177, 797, 1021 (1957).
- [8] E. MÜLLER & H. NEUHOFF, Ber. deutsch. chem. Ges. 72, 2063 (1939); A. E. TSCITSCHIBABIN, *ibid.* 40, 1810 (1907); G. WITTIG & W. WIENER, Liebigs Ann. Chem. 483, 144 (1930).
- [9] H. A. STAAB, Einführung in die theoretische organische Chemie, Weinheim 1959, Seite 464.
- [10] R. K. WARING & G. J. SLOAN, J. chem. Physics 40, 772 (1964).
- [11] V. BOEKELHEIDE & G. K. VICK, J. Amer. chem. Soc. 78, 653 (1956).
- [12] P. D. GARDNER, C. E. WULFMAN & C. L. OSBORN, J. Amer. chem. Soc. 80, 143 (1958).
- [13] D. H. REID, W. H. STAFFORD & J. P. WARD, J. chem. Soc. 1955, 1193.
- [14] K. HAFNER, R. FLEISCHER & K. FRITZ, Angew. Chemie (im Druck).
- [15] E. WELTIN, J.-P. WEBER & E. HEILBRONNER, Theoret. chim. Acta 2, 114 (1964).
- [16] R. PARISER & R. G. PARR, J. chem. Physics 21, 466, 767 (1953); R. PARISER, *ibid.* 24, 250, 324 (1956); J. A. POPLE, Trans. Faraday Soc. 49, 1375 (1953).

⁵⁾ G. WAGNIÈRE möchte Herrn F. VEILLON der CIBA AG. für wertvolle Hilfe beim Programmieren bestens danken.

- [17] H. LABHART, *J. chem. Physics* **27**, 957 (1957).
 [18] H. C. LONGUET-HIGGINS & L. SALEM, *Proc. Roy. Soc. London, A* **251**, 172 (1959).
 [19] H. E. SIMMONS, unveröffentlichte Berechnungen.
 [20] C. C. J. ROOTHAAN, *Revs. mod. Physics* **32**, 179 (1960).
 [21] L. PAULING, *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl. Ithaca, New York 1960, Seite 270.
 [22] A. J. KRUBSACK & E. HEILBRONNER, *Theoret. chim. Acta*, in Vorbereitung.
 [23] K. HAFNER, persönliche Mitteilung.
 [24] H. LABHART & G. WAGNIÈRE, *Helv.* **46**, 1314 (1963).
 [25] G. BESSIS & O. CHALVET, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* **251**, 2712 (1960).

81. Über Pterinchemie

12. Mitteilung [1]

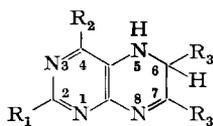
Darstellung zweier isomerer Dihydropterine

von M. Viscontini und S. Huwyler

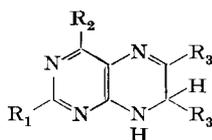
(24. III. 65)

In den Jahren 1948–1951 berichteten PESSON [2] sowie POLONOVSKI, PESSON & PUISTER [3] über die Darstellung einer Anzahl von paarweise isomeren Dihydropteridinen durch Kondensation verschiedener 4,5-Diaminopyrimidine mit Benzoin bzw. substituierten Benzoinen. Es bildete sich jeweils ein orangefarbenes bis rotes, als α -Form bezeichnetes Reaktionsprodukt, wenn die Kondensation in alkoholischer Lösung durchgeführt wurde, und ein gelbes, als β -Form bezeichnetes Produkt bei der Kondensation in alkoholisch-essigsaurer Lösung. Die α -Verbindungen liessen sich durch Erhitzen in Alkohol-Eisessig in die stabileren β -Verbindungen überführen.

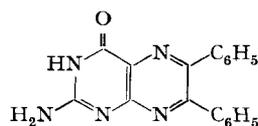
Die französischen Autoren haben, gestützt auf eine Reihe von Argumenten, für die α -Formen die Struktur von 6,7-Diaryl-5,6-dihydropteridinen (I) und für die β -Formen die Struktur von 6,7-Diaryl-7,8-dihydropteridinen (II) wahrscheinlich gemacht. Bei einer β -Verbindung, nämlich beim 2-Äthoxy-4-methyl-6,7-diphenyl-7,8-dihydropteridin, konnte ausserdem die Struktur auf Grund einer anderweitigen Synthese sichergestellt werden.



I



II



III

Unter den in den erwähnten Publikationen beschriebenen 6,7-Diaryl-dihydropteridinen fehlten die uns im Zusammenhang mit unseren Arbeiten über hydrierte Pterine (Pterine = 2-Amino-4-oxo-3,4-dihydropteridine) besonders interessierenden 6,7-Diaryl-dihydropterine. Wir beschlossen, die entsprechenden Synthesen durchzuführen, und hofften dabei gleichzeitig, das Problem der α -Formen, deren Struktur durch Arbeiten von KAUFMAN [4] neuerdings in Frage gestellt worden ist, endgültig klären zu können.