

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. F. JANSEN & R. JANG, J. Amer. chem. Soc. 68, 1475 (1946).
- [2] J. E. CADOTTE, F. SMITH & D. SPRIESTERSBACH, J. Amer. chem. Soc. 74, 1501 (1952).
- [3] H. W. H. SCHMIDT & H. NEUKOM, Helv. 47, 865 (1964).
- [4] C. T. BISHOP & F. P. COOPER, Canadian J. Chemistry 40, 224 (1962); *ibid.* 41, 2743 (1963).
- [5] H. W. H. SCHMIDT, Diss. ETH, Zürich (1965).
- [6] O. RAUNHARDT & H. W. H. SCHMIDT, unveröffentlichte Untersuchungen.
- [7] C. C. SWEELEY, R. BENTLEY, M. MAKITA & W. W. WELLS, J. Amer. chem. Soc. 85, 2497 (1963).
- [8] R. E. REEVES, Advances in Carbohydrate Chemistry 6, 107 (1951).

## 58. Das Elektronenspektrum des Fulvens und des 6-Vinyl-fulvens

von P. A. Straub, Doris Meuche und E. Heilbronner

(15. X. 65)

**A. Einleitung.** – Die Verschiebung  $\Delta\lambda$ , welche die längstwellige Absorptionsbande der Elektronenspektren nicht alternierender aromatischer Systeme unter dem Einfluss induktiv wirksamer Substituenten (vornehmlich Alkylgruppen) erleidet, ist gemäss den Voraussagen der HMO-Theorie eine der charakteristischsten Eigenschaften solcher Verbindungen [1]. Während nämlich in den Spektren der neutralen alternierenden Systeme, wie z. B. in denen der benzenoiden Kohlenwasserstoffe, der reine induktive Effekt einer substituierenden Gruppe in erster Ordnung keine Verschiebungen  $\Delta\lambda$  hervorrufen sollte, wird für die nicht alternierenden Kohlenwasserstoffe eine solche vor allem für die längstwellige Absorptionsbande erwartet. Je nach der Stellung des Substituenten am aromatischen Kern und je nach Vorzeichen des induktiven Effekts kann  $\Delta\lambda$  nach längeren (bathochrom) aber auch nach kürzeren (hypsochrom) Wellenlängen gerichtet sein [1] [2]. Diese Stellungsabhängigkeit der Verschiebung  $\Delta\lambda$ , sowohl was die Richtung, als auch was den Betrag betrifft, ist nach COULSON [1] ein eindeutiges Kriterium für die Zuordnung der betreffenden Absorptionsbande zu dem berechneten Übergang des MO-Modells.

Die oben erwähnte Voraussage der MO-Theorie konnte schon wiederholt bestätigt werden: So ist z. B. bekannt, dass sich Alkylsubstitution in alternierenden, benzenoiden Kohlenwasserstoffen – unabhängig von der Stellung der Gruppe – in nur geringfügigen, bei Abwesenheit sterischer Effekte stets bathochromen Verschiebungen der längstwelligen Absorptionsbanden auswirkt. Diese Verschiebungen sind durch hyperkonjugative Effekte [3] und durch induktive Störungen höherer Ordnung [2] bedingt. Andererseits konnte für das nicht alternierende Azulen gezeigt werden, dass die MO-theoretischen Voraussagen über die Stellungsabhängigkeit des Betrages und der Richtung induktiv bedingter Verschiebungen  $\Delta\lambda$  der  ${}^1L_b$ -Bande erlauben, das umfangreiche experimentelle Material im vollen Umfang zu deuten [4].

Eine solche Übereinstimmung zwischen Voraussage und Beobachtung liefert eine wichtige Bestätigung dafür, dass die Annahmen, die man dem gewählten Modell zugrunde gelegt hat, weitgehend gerechtfertigt sind. Man wird dann auch, mit ent-

sprechend höherer Sicherheit, aus dem Modell weitere Schlüsse ziehen dürfen, die andere mit der Elektronenstruktur der Molekel zusammenhängende Eigenschaften betreffen.

In der vorliegenden Arbeit werden die Resultate, welche verschiedene MO-Modelle des Fulvens und des 6-Vinyl-fulvens liefern, den experimentellen Ergebnissen gegenübergestellt. Eine solche Konfrontation ist in diesem Fall deshalb von Interesse, weil berechtigte Zweifel an der «Aromatizität» des Fulvens bestehen. Anhand der UV.-spektroskopischen Daten soll versucht werden, einen Entscheid zwischen den beiden extremen Anschauungen, derjenigen einer freien Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen und der einer strengen Lokalisierung der drei Doppelbindungen, zu fällen.

**B. UV.-Spektren der Fulvene.** – In Fig. 1 sind die UV.-Spektren der beiden unsubstituierten Kohlenwasserstoffe Fulven I(H, H) [5] [6] und 6-Vinyl-fulven II(H) [7] abgebildet (Lösungsmittel: Cyclohexan). Das Spektrum besteht jeweils aus zwei Banden: a) einer ersten Bande ( $B_2$ ) niedriger Intensität ( $\epsilon \approx 200$ ) bei  $28000\text{ cm}^{-1}$ , bzw.  $25000\text{ cm}^{-1}$ , und b) einer zweiten Bande ( $A_1$ ) hoher Intensität ( $\epsilon \approx 10000$  bzw.  $30000$ ) bei  $41000\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $34000\text{ cm}^{-1}$ .

Die breite, längerwellige Bande zeigt keine Feinstruktur, während die kürzerwellige Bande in beiden Fällen deutlich strukturiert ist. Die Oszillator-stärken  $f$  der beiden Banden betragen: Fulven, Bande  $B_2$   $f = 0,008$ , Bande  $A_1$   $f = 0,34$ ; 6-Vinyl-fulven, Bande  $B_2$   $f = 0,007$ , Bande  $A_1$   $f = 0,54$ .

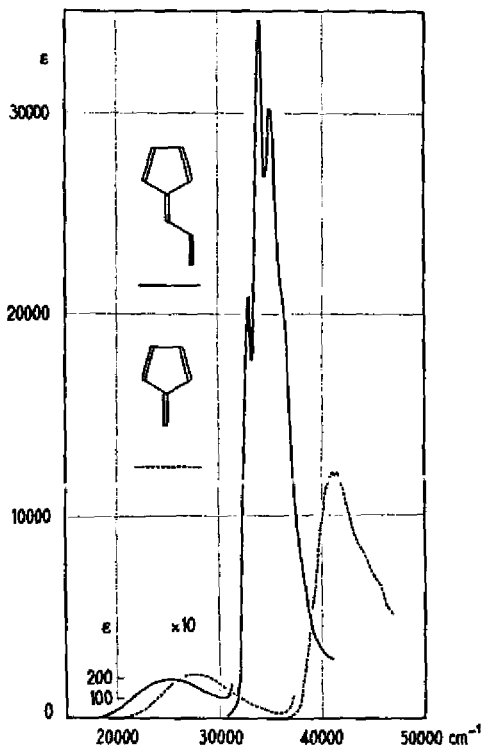
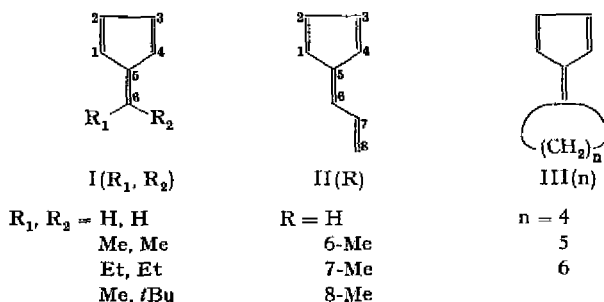


Fig. 1. Elektronenspektren des Fulvens I(H, H) und des 6-Vinyl-fulvens II(H).

Lösungsmittel: Cyclohexan

Die Tab. A enthält die charakteristischen UV.-Daten der folgenden alkylsubstituierten Fulvene und 6-Vinyl-fulvene (Me = CH<sub>3</sub>; Et = CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>; tBu = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>):



Die Methylgruppe in II(8-Me) befindet sich höchstwahrscheinlich in *trans*-Stellung zum Fulvenkern [7]. Die Daten für I(H,H) und II(R) entstammen zwei bereits veröffentlichten Arbeiten [6] [7], diejenigen für die restlichen Verbindungen wurden neu bestimmt [8].

Tabelle A. Elektronenspektren der Fulvene

Alle Werte sind gerundet: Wellenlängen  $\lambda$  (in nm) auf  $\pm 1$  nm; Wellenzahlen  $\tilde{\nu}$  (in cm<sup>-1</sup>) auf  $\pm 100$  cm<sup>-1</sup>; Energien  $\Delta E$  (in eV) auf  $\pm 0,01$  eV;  $\log \epsilon$  auf  $\pm 0,1$  Einheit. Lösungsmittel: Cyclohexan. Die Energiedifferenzen  $\delta \Delta E$  (in eV) bedeuten:  $\delta \Delta E = \Delta E - \Delta E$  [I(H, H)]; die eingeklammerten, kursiven Werte ( $\delta \Delta E$ ) =  $\Delta E - \Delta E$  [II(H)]. (\*Fehlergrenze ca.  $\pm 0,2$  Einheit.)

Verbdg.	Ref.	Bande B <sub>2</sub>					Bande A <sub>1</sub>				
		$\lambda$	$\tilde{\nu}$	$\Delta E$	$\log \epsilon$	$\delta \Delta E$	$\lambda$	$\tilde{\nu}$	$\Delta E$	$\log \epsilon$	$\delta \Delta E$
I(H, H)	[5] [6]	362	27600	3,42	2,4	—	242	41300	5,12	4,1	—
I(Me, Me)	[8]	359	27900	3,45	2,6	0,03	269	37200	4,62	4,3	-0,50
I(Et, Et)	[8]	360	27800	3,44	2,6	0,02	272	36800	4,57	4,3	-0,55
I(Me, tBu)		365	27400	3,40	2,6	-0,02	273	36600	4,54	4,3	-0,58
III(4)		366	27400	3,39	2,6	-0,03	280	35800	4,44	4,3	-0,68
III(5)		358	27900	3,47	2,6	0,05	273	36700	4,55	4,4	-0,57
III(6)		364	27500	3,41	2,4*	-0,01	277	36100	4,48	4,3	-0,64
II(H)	[7]	397	25200	3,12	2,3	-0,30	295	33900	4,20	4,5	-0,92
II(6-Me)	[7]	395	25300	3,14	2,3	(0,02)	298	33600	4,16	4,5	(-0,04)
II(7-Me)	[7]	394	25400	3,15	2,4	(0,03)	303	33000	4,09	4,5	(-0,11)
II(8-Me)	[7]	392	25500	3,16	2,4	(0,04)	307	32600	4,04	4,6	(-0,16)

Die experimentellen Beobachtungen, die durch die theoretischen Modelle erklärt und gedeutet werden müssen, lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Die Spektren von I(H,H) und II(H) bestehen im Bereich 20000 cm<sup>-1</sup> bis 45000 cm<sup>-1</sup> aus zwei Banden, deren erste (B<sub>2</sub>) sehr schwach und deren zweite (A<sub>1</sub>) intensiv ist. Weitere Banden bei höheren Wellenzahlen sind von den ersten beiden deutlich abgetrennt ( $\tilde{\nu} > 50000$  für I(H,H),  $\tilde{\nu} > 45000$  für II(H)).

2. Beim Übergang von I(H,H) zu II(H) verschiebt sich die Bande B<sub>2</sub> ohne Änderung in der Intensität um einen viel kleineren Betrag nach längeren Wellenlängen (-0,30 eV) als die kürzerwellig liegende Bande A<sub>1</sub>, (-0,92 eV), die überdies eine deutliche Intensitätssteigerung erfährt ( $f$  von 0,34 in I(H,H) auf 0,54 in II(H)).

Dies ist im Gegensatz zu dem, was man üblicherweise in den UV.-Spektren anderer ungesättigter und aromatischer Systeme bei der Substitution mit einer Vinylgruppe beobachtet.

3. Alkylsubstitution in Stellung 6 von I(H,H) wirkt sich in einer vernachlässigbaren Verschiebung der  $B_2$ -Bande aus, während die  $A_1$ -Bande um einen verhältnismässig hohen Betrag (ca.  $-0,6$  eV) nach längeren Wellenlängen verschoben wird, begleitet von einer Zunahme ihrer Intensität. Auch dieses Verhalten entspricht nicht der empirischen Erwartung und steht ausserdem, wie weiter unten gezeigt wird, im Gegensatz zu den Folgerungen aus einem einfachen HMO-Modell.

4. Methylsubstitution in der Seitenkette von II(H) lässt wiederum die  $B_2$ -Bande unverändert, während die  $A_1$ -Bande deutlich bathochrome Verschiebungen erfährt, die nun allerdings wesentlich kleiner sind als in I(H,H). Es sei aber darauf hingewiesen, dass in II(6-Me) und in II(7-Me) sterische Einschränkungen der Koplanarität des  $\pi$ -Elektronensystems eine eindeutige Analyse der beobachteten Verschiebungen und insbesondere der Intensitätsänderungen erschweren.

Abschliessend sei bemerkt, dass der Ersatz des Lösungsmittels Cyclohexan durch Feinsprit in allen untersuchten Verbindungen die gleichen geringfügigen Änderungen im UV.-Spektrum nach sich zieht: Verschiebung beider Banden ( $A_1$  und  $B_2$ ) um ca. 2 nm nach längeren Wellenlängen (ohne merkbare Änderung der Intensität) und eine Glättung der allenfalls vorhandenen Feinstruktur.

**C. MO-Modelle des Fulvens und des 6-Vinyl-fulvens.** – MO-Modelle des Fulvens sind bereits zu wiederholten Malen und in mannigfacher Abwandlung berechnet worden [9] [10]. Die aus diesen Modellen ableitbaren Schlussfolgerungen decken sich weitgehend, so dass es für unsere Zwecke genügt, drei typische Modelle auszuwählen, die für die nachstehende Diskussion dienen sollen:

a) Das HMO-Modell in seiner einfachsten Form [11] [12].

b) Ein MO-Modell vom Typus PARISER-PARR-POPLE [13], das nach einem kürzlich beschriebenen vereinfachten Verfahren berechnet wurde [14].

c) Ein Modell nach dem «Molecules in Molecules»-Verfahren (MIM) [15] [16], in welchem speziell die Lokalisierung der Doppelbindungen im Grundzustand des Systems betont wird.

Schliesslich wurden die analogen Modelle für das 6-Vinyl-fulven berechnet, für welches bisher nur das HMO-Modell bekannt war [12].

a) *HMO-Modelle.* Wie üblich wird angenommen, dass sämtlichen Zentren  $\mu$  das gleiche COULOMB-Integral  $\alpha$ , allen gebundenen Zentrenpaaren  $\mu, \nu$  das gleiche Resonanz-Integral  $\beta$  zukommt. Dieses Modell entspricht einer Überbetonung der Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen und somit auch einer Überbetonung aller Eigenschaften, die mit der Polarität und Polarisierbarkeit des Systems zusammenhängen (Ladungsordnungen, Dipol- und Übergangs-Momente, Polarisierbarkeiten).

Die Ergebnisse sind in der Tab. B und in Fig. 2 zusammengefasst. Die Symmetriebezeichnungen für die HMO-Funktionen  $\Psi_j$  von I(H,H) entsprechen den irreduziblen Darstellungen der Gruppe  $C_{2v}$  (diskriminierende Spiegelebene enthaltend die Zentren 5 und 6, senkrecht auf der Molekelebene). Da II(H) nur die Symmetrie  $C_s$  aufweist, beziehen sich die Symmetriebezeichnungen  $A_1$  und  $B_2$  auf eine hypothetische 6-

Vinyl-fulven-Molekel, in der die Zentren 7 und 8 mit 5 und 6 kollinear sind. Aus diesem Grund wurden die entsprechenden Angaben als «Pseudosymmetrie» bezeichnet.

Tabelle B. HMO-Modelle des Fulvens und des 6-Vinyl-fulvens

Einelektronenenergien  $\varepsilon_j = \alpha + x_j \beta$  Ladungsordnungen und Bindungsordnungen:  $q_\mu$ ,  $p_{\mu\nu}$  für Grundkonfiguration  $\Gamma$ :  $q_\mu^*$ ,  $p_{\mu\nu}^*$  bzw.  $q_\mu^{**}$ ,  $p_{\mu\nu}^{**}$  für die angeregten Konfigurationen  $\psi_1^{-1}\psi_{-1}$  bzw.  $\psi_2^{-1}\psi_{-1}$ .

## Fulven I(H, H)

$j =$	3	2	1	-1	-2	-3
$x_j =$	2,115	1,000	0,618	-0,254	-1,618	-1,861
Sym. =	$B_1$	$B_1$	$A_2$	$B_1$	$A_2$	$B_1$

$\mu$	$q_\mu$	$q_\mu^*$	$q_\mu^{**}$	$\mu, \nu$	$p_{\mu\nu}$	$p_{\mu\nu}^*$	$p_{\mu\nu}^{**}$
1	1,092	0,853	1,215	1,2	0,778	0,456	0,680
2	1,073	1,013	0,901	2,3	0,520	0,737	0,348
5	1,047	1,083	0,833	1,5	0,449	0,516	0,516
6	0,622	1,184	0,934	5,6	0,759	0,616	0,366

## 6-Vinyl-fulven II(H)

$j =$	4	3	2	1	-1	-2	-3	-4
$x_j =$	2,165	1,474	0,769	0,618	-0,163	-1,264	-1,618	-1,982
Pseudo-Sym. =	$B_1$	$B_1$	$B_1$	$A_2$	$B_1$	$B_1$	$A_2$	$B_1$

$\mu$	$q_\mu$	$q_\mu^*$	$q_\mu^{**}$	$\mu, \nu$	$p_{\mu\nu}$	$p_{\mu\nu}^*$	$p_{\mu\nu}^{**}$
1	1,118	0,831	1,184	1,2	0,749	0,461	0,726
2	1,098	1,016	0,975	2,3	0,546	0,739	0,422
5	1,073	1,109	0,861	1,5	0,490	0,543	0,494
6	0,727	1,063	1,028	5,6	0,633	0,522	0,428
7	1,012	1,022	0,896	6,7	0,542	0,598	0,665
8	0,756	1,111	0,899	7,8	0,826	0,768	0,605

$\Gamma$  bedeutet die Grundkonfiguration  $(\psi_3)^2(\psi_2)^2(\psi_1)^2$  von I(H, H) bzw.  $(\psi_4)^2(\psi_3)^2(\psi_2)^2(\psi_1)^2$  von II(H). Die Bezeichnung der angeregten Konfigurationen wird in der üblichen Weise wie folgt abgekürzt:  $\psi_1^{-1}\psi_{-1}$  bedeutet  $(\psi_3)^2(\psi_2)^2(\psi_1)^1(\psi_{-1})^1$  usw.

b) Modelle mit Konfigurations-Wechselwirkung (CI). Für diese Modelle, die nach einem vereinfachten, an anderer Stelle beschriebenen Konfigurations-Wechselwirkungs-Verfahren berechnet wurden [14], dienen die unter a) erhaltenen HMOs  $\psi_j$  als Basisfunktionen. Neben den Grundkonfigurationen

$$\Gamma = \parallel \bar{3} \bar{3} \bar{2} \bar{2} \bar{1} \bar{1} \parallel \text{ und } \Gamma = \parallel \bar{4} \bar{4} \bar{3} \bar{3} \bar{2} \bar{2} \bar{1} \bar{1} \parallel$$

der  $\pi$ -Elektronensysteme des Fulvens I(H, H) bzw. des 6-Vinyl-fulvens II(H) wurden nur jeweils die folgenden neun einfach angeregten Singulett-Konfigurationen in die Rechnung einbezogen:  $\psi_1^{-1}\psi_{-1}$ ,  $\psi_1^{-1}\psi_{-2}$ ,  $\psi_1^{-1}\psi_{-3}$ ,  $\psi_2^{-1}\psi_{-1}$ ,  $\psi_2^{-1}\psi_{-2}$ ,  $\psi_2^{-1}\psi_{-3}$ ,  $\psi_3^{-1}\psi_{-1}$ ,  $\psi_3^{-1}\psi_{-2}$ ,  $\psi_3^{-1}\psi_{-3}$ .

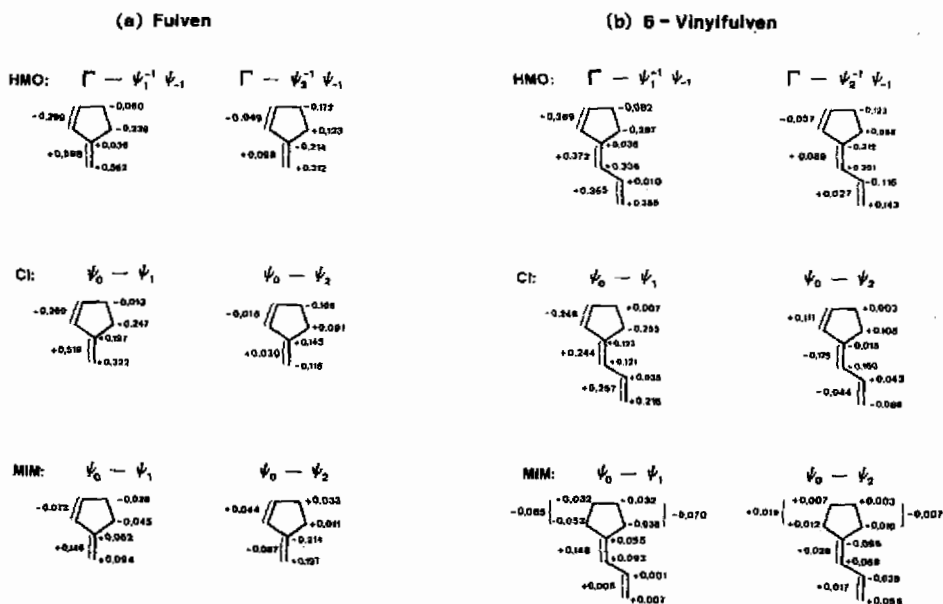


Fig. 2. Änderungen der Ladungsordnung bei der elektronischen Anregung des Fulvens und des 6-Vinyl-fulvens

Die angegebenen Zahlen bedeuten  $\Delta q_{\mu}^{*} = q_{\mu}^{*} - q_{\mu}$  bzw.  $\Delta q_{\mu}^{**} = q_{\mu}^{**} - q_{\mu}$ , berechnet nach dem HMO-, dem vereinfachten Konfigurations-Wechselwirkungsverfahren (CI) und dem MIM-Modell. Die Zahlen neben den geschweiften Klammern entsprechen den Änderungen der Population der einzelnen Doppelbindungen

Dabei bedeutet zum Beispiel im Falle des Fulvens:

$$\psi_2^{-1}\psi_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\| 3 \bar{3} 2 - \bar{1} 1 \bar{1} \| + \| 3 \bar{3} - 1 \bar{2} 1 \bar{1} \|).$$

Die Resonanz-Integrale  $\beta_{\mu\nu}$  werden der entsprechenden HMO-Bindungsordnung  $p_{\mu\nu}$  angepasst, wodurch die Bindungsalternanz des Systems verstärkt berücksichtigt wird:

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

Die Zweizentrenintegrale  $\gamma_{11} = \langle \mu\mu | G | \mu\mu \rangle$  und  $\gamma_{12} = \langle \mu\nu | G | \mu\nu \rangle$  ( $\mu$  und  $\nu$  direkt gebundene Zentren) haben die Werte  $\gamma_{11} = 7,0$  eV (für alle  $\mu$ ) und  $\gamma_{12} = 1,7$  eV (für alle gebundenen Paare  $\mu, \nu$ ). Sämtliche höheren  $\gamma$ -Terme, d. h. für nicht gebundene Zentrenpaare wurden Null gesetzt. (Betreffend weitere Einzelheiten sei auf die Original-Literatur verwiesen [14].) Für die Berechnung der Dipolmomente sowie der Übergangsmomente, d. h. der aus letzteren resultierenden Oszillatorenstärken, wurde die Geometrie der Systeme I(H,H) und II(H) idealisiert: alle Bindungslängen  $R_{\mu\nu} = 1,40$  Å, regelmässiger Fünfring und Bindungswinkel in der Seitenkette von II(H) gleich  $120^\circ$ .

Die so erhaltenen Ergebnisse sind in der Tab. C und in der Fig. 2 zusammengefasst. Bezüglich der Symmetriebezeichnung der Zustände des 6-Vinyl-fulvens gilt das bereits für die HMOs dieser Verbindung gesagte. Man beachte ferner, dass die

Tabelle C. MO-Modelle des Fulvens und des 6-Vinyl-fulvens nach einem vereinfachten Konfigurations-Wechselwirkungs-Verfahren [14]

$E_j$  = Energien der Zustände  $\Psi_j$  relativ zur Energie  $E_0$  des Grundzustandes  $\Psi_0$  (in eV).  $\mu_j$  =  $\pi$ -Elektronenanteil am Dipolmoment des Systems im Zustand  $\Psi_j$  in DEBYE-Einheiten (negative/positive Werte bedeuten, dass das negative Ende des Dipols in Richtung Fünfring/Seitenkette zeigt).  $f_j$  = Oszillatorstärke für den Übergang  $\Psi_0 \rightarrow \Psi_j$ .  $q_\mu$ ,  $q_\mu^*$ ,  $q_\mu^{**}$ ,  $p_{\mu\nu}$ ,  $p_{\mu\nu}^*$ ,  $p_{\mu\nu}^{**}$  Ladungs- und Bindungs-Ordnungen im Grundzustand  $\Psi_0$ , im ersten und im zweiten elektronisch angeregten Zustand ( $\Psi_1$ ,  $\Psi_2$ ).

Fulven: I(H, H) (Depression des Grundzustandes  $\Psi_0$ : -0,66 eV)

$j$	0	1	2	3	4
$\Delta E_j$	0	3,19	5,44	7,33	7,87
$\mu_j$	-0,84	3,54	-0,14	-4,20	-2,40
$f_j$	-	0,02	0,88	0,35	0,21
Symm.	$A_1$	$B_2$	$A_1$	$A_1$	$B_2$
	$\Psi_0$	$\Psi_1$	$\Psi_2$	$\Psi_3$	$\Psi_4$
$\Gamma$	0,947		0,248	-0,127	
$\psi_1^{-1}\psi_{-1}$		0,980			0,183
$\psi_1^{-1}\psi_{-2}$	0,065		-0,087	-0,495	
$\psi_1^{-1}\psi_{-3}$		-0,196			0,933
$\psi_2^{-1}\psi_{-1}$	-0,292		0,908	-0,271	
$\psi_2^{-1}\psi_{-2}$		0,014			0,310
$\psi_2^{-1}\psi_{-3}$	-0,069		-0,129	0,043	
$\psi_3^{-1}\psi_{-1}$	0,091		0,298	0,809	
$\psi_3^{-1}\psi_{-2}$		-0,006			-0,002
$\psi_3^{-1}\psi_{-3}$	-0,024		0,011	-0,094	

$\mu$	$q_\mu$	$q_\mu^*$	$q_\mu^{**}$	$\mu, \nu$	$p_{\mu\nu}$	$p_{\mu\nu}^*$	$p_{\mu\nu}^{**}$
1	1,044	0,797	1,135	1,2	0,877	0,492	0,577
2	1,007	0,994	0,901	2,3	0,374	0,718	0,372
5	0,950	1,147	1,095	1,5	0,321	0,531	0,578
6	0,948	1,270	0,833	5,6	0,887	0,503	0,395

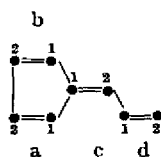
6-Vinyl-Fulven II(H) (Depression des Grundzustandes  $\Psi_0$ : -0,60 eV)

$j$	0	1	2	3	4	5	6
$\Delta E_j$	0	2,56	3,91	5,88	6,04	7,05	8,31
$\mu_j$	-2,30	5,05	-5,43	4,03	-6,92	-6,96	-11,16
$f_j$	-	0,01	1,39	0,07	0,00	0,18	0,44
Pseudo-Sym.	$A_1$	$B_2$	$A_1$	$B_2$	$A_1$	$A_1$	$A_1$
	$\Psi_0$	$\Psi_1$	$\Psi_2$	$\Psi_3$	$\Psi_4$	$\Psi_5$	$\Psi_6$
$\Gamma$	0,931		0,320		0,171	0,040	0,030
$\psi_1^{-1}\psi_{-1}$		0,996		0,086			
$\psi_1^{-1}\psi_{-2}$		-0,089		0,989			
$\psi_1^{-1}\psi_{-3}$	-0,057		0,017		0,038	0,333	0,938
$\psi_2^{-1}\psi_{-1}$	-0,341		0,896		0,220	-0,178	0,017
$\psi_2^{-1}\psi_{-2}$	-0,113		-0,102		0,716	0,568	-0,260
$\psi_2^{-1}\psi_{-3}$		-0,018		-0,119			
$\psi_3^{-1}\psi_{-1}$	0,009		-0,289		0,615	-0,694	0,231
$\psi_3^{-1}\psi_{-2}$	0,038		0,009		0,182	-0,227	0,005
$\psi_3^{-1}\psi_{-3}$		0,004		0,031			

$\mu$	$q_\mu$	$q_\mu^*$	$q_\mu^{**}$	$\mu, \nu$	$p_{\mu\nu}$	$p_{\mu\nu}^*$	$p_{\mu\nu}^{**}$
1	1,072	0,817	1,180	1,2	0,846	0,471	0,663
2	1,003	1,010	1,006	2,3	0,382	0,733	0,460
5	0,995	1,118	0,980	1,5	0,397	0,543	0,573
6	0,909	1,030	0,749	5,6	0,760	0,516	0,292
7	1,000	1,035	1,043	6,7	0,423	0,626	0,682
8	0,946	1,162	0,858	7,8	0,903	0,729	0,665

Dipol- und Übergangs-Momente in dieser Verbindung nicht mehr streng parallel bzw. senkrecht aufeinander ausgerichtet sind, was aber für unsere Betrachtungen nicht ins Gewicht fällt.

c) *MIM-Modelle*. In dieser Näherung wird angenommen, dass man das Fulven I(H, H), bzw. das 6-Vinyl-fulven II(H) als drei bzw. vier im elektronischen Grundzustand locker gekoppelte Doppelbindungen auffassen kann.



Jeder Doppelbindung  $k = a, b, c$  (und  $d$ ) werden zwei LCAO-MO's zugeordnet: ein bindendes  $\psi_k$  und ein antibindendes  $\psi_{-k}$ :

$$\psi_k = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1^k + \phi_2^k); \quad \psi_{-k} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1^k - \phi_2^k).$$

(Die Numerierung der Doppelbindungen  $k$ , sowie der AO's ergibt sich aus obigem Schema.)

Die Grundkonfiguration  $\Gamma$  des Fulvens (als Beispiel) ist dann:

$$\Gamma = \| a \bar{a} b \bar{b} c \bar{c} \|$$

Dazu kommen die folgenden einfach angeregten Konfigurationen:

1) Lokal angeregte Konfigurationen  $A_a, A_b, A_c$  der nachstehenden Bedeutung:

$$A_a = \frac{1}{\sqrt{2}} (\| a - \bar{a} b \bar{b} c \bar{c} \| + \| - a \bar{a} b \bar{b} c \bar{c} \|) \text{ usw.}$$

2) Ladungstransfer-Konfigurationen  $T_k^1$  entsprechend dem Transfer eines Elektrons aus dem MO  $\psi_k$  in das MO  $\psi_{-k}$ . Im Falle des Fulvens erhält man so  $T_a^b, T_b^a, T_a^c, T_c^a, T_b^c, T_c^b$ , mit der Bedeutung

$$T_a^b = \frac{1}{\sqrt{2}} (\| a - \bar{b} b \bar{b} c \bar{c} \| + \| - b \bar{a} b \bar{b} c \bar{c} \|) \text{ usw.}$$

Für das 6-Vinyl-fulven II(H) sind die Konfigurationen  $A_d, T_a^d, T_d^a, T_b^d, T_d^b, T_c^d, T_d^c$ , hinzuzufügen.

Die Matrixelemente zwischen den Konfigurationen bezüglich des Operators  $H$  des Gesamtsystems ergeben sich nach einfachen Regeln, für die auf die Originalarbeiten verwiesen sei [16].

In der Tab. D und in der Fig. 2 sind die Ergebnisse dieser Berechnung zusammengefasst.



Tabelle D. MO-Modelle des Fulvens und des 6-Vinyl-fulvens nach dem MIM-Verfahren

$E_j$  = Energien der Zustände  $\Psi_j$ .  $\mu_j = \pi$ -Elektronenanteil am Dipolmoment des Systems im Zustand  $\Psi_j$  (in DEBYE-Einheiten) (negative/positive Werte bedeuten, dass das negative Ende des Dipols in Richtung Fünfring/Seitenkette zeigt).  $f_j$  = Oszillatorstärke für den Übergang  $\Psi_0 \rightarrow \Psi_j$ .  $q_\mu$ ,  $q_\mu^*$ ,  $q_\mu^{**}$  = Ladungsordnungen im Grundzustand  $\Psi_0$ , ersten und zweiten elektronisch angeregten Zustand ( $\Psi_1, \Psi_2$ ).

## Fulven I(H, H)

$j$	0	1	2	3	4
$\Delta E_j$ (eV)		3,54	5,42	7,01	7,80
$\mu_j$ (DEBYE)	0,45	0,74	5,02	5,15	0,95
$f_j$		0,01	0,52	0,70	0,03
Symm.	$A_1$	$B_2$	$A_1$	$A_1$	$B_2$

	$\Psi_0$	$\Psi_1$	$\Psi_2$	$\Psi_3$	$\Psi_4$
$\Gamma$	0,928		0,138	0,121	
$(A_a + A_b)/\sqrt{2}$	0,009		0,022	0,763	
$(A_a - A_b)/\sqrt{2}$		0,801			0,427
$A_c$	0,016		0,766	0,422	
$(T_a^b + T_b^a)/\sqrt{2}$	0,251		0,181	-0,234	
$(T_a^b - T_b^a)/\sqrt{2}$		0,497			-0,145
$(T_a^c + T_c^a)/\sqrt{2}$	0,137		-0,344	0,218	
$(T_a^c - T_c^a)/\sqrt{2}$		-0,331			0,853
$(T_c^a + T_c^b)/\sqrt{2}$	-0,239		-0,493	0,349	
$(T_c^a - T_c^b)/\sqrt{2}$		-0,047			-0,264

$\mu$	$q_\mu$	$q_\mu^*$	$q_\mu^{**}$	$\mu$	$q_\mu$	$q_\mu^*$	$q_\mu^{**}$
1	1,018	0,973	1,028	5	1,002	1,054	0,788
2	1,002	0,973	1,034	6	0,960	1,054	1,087

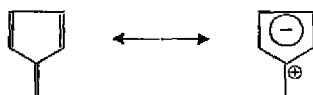
## 6-Vinyl-fulven II(H)

$j$	0	1	2	3	4	5
$\Delta E_j$ (eV)		3,51	4,00	6,22	7,31	7,40
$\mu_j$ (DEBYE)	0,46	1,09	7,37	2,57	0,68	2,62
$f_j$		0,016	0,824	0,156	0,013	0,195
Pseudo-Symm.	$A_1$	$B_2$	$A_1$	$A_1$	$B_2$	$A_1$
	$\Psi_0$	$\Psi_1$	$\Psi_2$	$\Psi_3$	$\Psi_4$	$\Psi_5$
$\Gamma$	0,910	0,005	0,068	-0,142	0,004	-0,035
$(A_a + A_b)/\sqrt{2}$	0,007	0,007	0,068	0,422	-0,099	0,605
$(A_a - A_b)/\sqrt{2}$	0,0	0,791	-0,065	-0,003	0,383	0,064
$A_c$	0,015	-0,049	-0,651	0,109	0,086	-0,511
$A_d$	0,002	-0,060	-0,459	-0,482	-0,081	0,544

	$\Psi_0$	$\Psi_1$	$\Psi_2$	$\Psi_3$	$\Psi_4$	$\Psi_5$
$(T_a^b + T_b^a)/\sqrt{2}$	0,233	-0,004	-0,072	0,274	-0,028	0,039
$(T_a^b - T_b^a)/\sqrt{2}$	0,0	0,491	0,047	-0,016	-0,019	0,017
$(T_a^c + T_b^c)/\sqrt{2}$	0,133	0,013	0,232	-0,320	0,016	-0,014
$(T_a^c - T_b^c)/\sqrt{2}$	0,0	-0,345	0,036	0,020	0,801	0,125
$(T_a^c + T_c^b)/\sqrt{2}$	-0,225	0,017	0,274	-0,561	0,017	-0,099
$(T_a^c - T_c^b)/\sqrt{2}$	0,0	-0,048	0,004	-0,005	-0,171	-0,024
$(T_a^d + T_b^d)/\sqrt{2}$	-0,026	-0,005	-0,086	0,052	-0,022	0,034
$(T_a^d - T_b^d)/\sqrt{2}$	0,0	0,068	-0,010	-0,005	-0,392	-0,063
$(T_a^d + T_d^b)/\sqrt{2}$	0,042	-0,009	-0,131	0,108	-0,002	0,117
$(T_a^d - T_d^b)/\sqrt{2}$	0,0	0,007	-0,003	0,004	0,042	0,010
$T_c^d$	0,150	0,029	0,338	0,055	0,021	-0,113
$T_d^c$	-0,156	0,027	0,301	0,217	-0,006	-0,109

$\mu$	$q_\mu$	$q_\mu^*$	$q_\mu^{**}$	$\mu$	$q_\mu$	$q_\mu^*$	$q_\mu^{**}$
1	1,015	0,962	1,027	5	1,003	1,058	0,907
2	1,002	0,969	1,009	6	0,965	1,059	1,033
3	1,002	0,970	1,004	7	1,001	1,002	0,963
4	1,015	0,977	1,005	8	0,996	1,003	1,051

**D. Diskussion der Resultate.** — Eine sorgfältige, kritische Sichtung der chemischen Eigenschaften der Fulvene, wie wir sie vor allem HAFNER und seinen Mitarbeitern [17] verdanken, zeigt, dass diese Verbindungen von ihrem Chemismus her gesehen, eine Mittelstellung zwischen den benzenoiden Kohlenwasserstoffen und den Olefinen einnehmen. Dies wird von den Autoren formal durch eine Mesomerie der nachstehenden Art gedeutet:



Es ist allerdings festzuhalten, dass die mit dieser Formulierung verknüpfbaren, intuitiven Vorstellungen von der Elektronenstruktur des Fulvens nicht eindeutig sind (siehe weiter unten).

Im scheinbaren Gegensatz dazu, lassen sich nach DEWAR, CHUNG & GLEICHER [18] die Bildungsenthalpien  $\Delta H_f^\circ$  der Fulvene nur dann verstehen, wenn man die Fulvenmolekel als ein im elektronischen Grundzustand aus streng lokalisierten Doppelbindungen bestehendes Trien betrachtet. Dies ist eine Ansicht, auf die unter anderem auch die theoretischen Berechnungen von NAKAJIMA & KATAGIRI hinweisen [19]<sup>1</sup>).

<sup>1</sup>) Die von CRAIG in einer zusammenfassenden Abhandlung [20,a] auf Grund des Symmetrieverhaltens von VB-Funktionen vertretene Meinung, der entsprechend Fulven gemeinsam mit Benzol als zur aromatischen Klasse gehörig eingestuft wird (im Gegensatz zum «pseudo-aroi

Wie sich aus der Analyse der UV.-spektroskopischen Daten ergeben wird, sind diese in guter Übereinstimmung mit der Annahme, dass Fulven (und damit auch 6-Vinyl-fulven) im elektronischen Grundzustand optimal durch drei (bzw. vier) in nur geringer Wechselwirkung stehende Doppelbindungen repräsentiert wird, wodurch die von DEWAR vorgebrachten Ansichten [18] zusätzlich gestützt werden.

Bereits ein einfaches HMO-Modell [12] (Tab. B) liefert verhältnismässig gute Voraussagen für die Lage der ersten beiden Banden des Fulvens I(H, H) und des 6-Vinyl-fulvens II(H), sowie für die Symmetrie der entsprechenden, elektronisch angeregten Zustände:

Verb.	Konfiguration	$E_{\text{exp.}}^{\text{a)}$	$\Delta\epsilon^{\text{b)}$	$E_{\text{theor.}}^{\text{a)c)}$	Symmetrie <sup>d)</sup>
I(H, H)	$\psi_1^{-1}\psi_{-1}$	3,42	0,872	3,61	$A_2 \times B_1 \equiv B_2$
	$\psi_2^{-1}\psi_{-1}$	5,12	1,254	5,19	$B_1 \times B_1 \equiv A_1$
	$\psi_1^{-1}\psi_{-2}$	(> 6)	2,236	9,26	$A_2 \times A_2 \equiv A_1$
II(H)	$\psi_1^{-1}\psi_{-1}$	3,12	0,781	3,23	$A_2 \times B_1 \equiv B_2$
	$\psi_2^{-1}\psi_{-1}$	4,20	0,932	3,86	$B_1 \times B_1 \equiv A_1$
	$\psi_3^{-1}\psi_{-1}$	(> 5,5)	1,637	6,78	$B_1 \times B_1 \equiv A_1$

a) Energien in eV.

b) Differenz der entsprechenden HMO-Eigenwerte in  $\beta$ -Einheiten.

c)  $\beta = -4,14$  eV, entsprechend  $-33400$   $\text{cm}^{-1}$ .

d) Symmetriebezeichnungen für II(H) entsprechen der Pseudosymmetrie der «gestreckten» Verbindung (siehe Text).

Die für die Anregungsenergien gefundenen HMO-Werte  $E_{\text{theor.}}$  erlauben somit eine befriedigende Deutung der unter 1) und 2) zusammengefassten Beobachtungen des Abschnitts B. Nach erfolgter Eichung des Parameters  $\beta$  sind die  $E_{\text{theor.}}$  sogar von vergleichbarer Genauigkeit mit derjenigen der nach perfektionierteren Methoden berechneten Werte. Im Falle des vereinfachten CI-Verfahrens (vgl. Tab. C) ist der Grund dafür leicht einzusehen: Die Konfigurationen  $\psi_1^{-1}\psi_{-1}$  und  $\psi_2^{-1}\psi_{-1}$  haben in den Linearkombinationen  $\Psi_1$  und  $\Psi_2$  der niedrigsten angeregten Zustände von I(H, H) und II(H) ein so grosses Gewicht, dass sie ohne grossen Präzisionsverlust als repräsentativ für diese Zustände angesehen werden dürfen.

Im Gegensatz dazu entsprechen die aus dem HMO-Modell abgeleiteten Voraussagen für alle mit der Polarität und der Polarisierbarkeit der Molekeln I(H, H) und II(H) zusammenhängenden Eigenschaften keinesfalls der experimentellen Erfahrung. So errechnet man beispielsweise aus den Ladungsordnungen  $q_\mu$  des Grundzustandes von I(H, H) einen Dipolmomentbeitrag von ca. 5 D (je nach den Annahmen über die Geometrie des Systems) [21], während der experimentelle Wert des Gesamtmomentes bei 1 D liegt [22] und sicher zu einem grossen Teil durch Ladungsdriifts im  $\sigma$ -Skelett

matischen Heptafulven), ist, wie uns Prof. D. P. CRAIG freundlicherweise mitgeteilt hat, nicht stichhaltig.



aromatisch



pseudo-aromatisch



Die in der zitierten Arbeit gezogenen Schlüsse sind nur dann gültig, wenn mindestens zwei KÉKULÉ-Strukturen geschrieben werden können [20, b].

zustande kommt. Analog sind die aus den Übergangsdichten  $\psi_1 \cdot \psi_{-1}$  und  $\psi_2 \cdot \psi_{-1}$  berechneten Oszillatorstärken um einen Faktor 6 zu gross [21]. Diese Überbetonung der polaren Eigenschaften kann durch die Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen den  $\pi$ -Elektronen etwas zurückgedämmt werden (vgl. z.B. Tab. C und bereits früher ausgeführte Berechnungen [10]). Als wichtigerer Faktor erweist sich aber die starke Lokalisierung der Bindungen 1-2, 3-4 und 5-6 (bzw. 7-8), wie sie in den klassischen Strukturformeln I(H,H) und II(H) sowie in den HMO-Bindungsordnungen  $\phi_{\mu\nu}$  zum Ausdruck kommt.

Versucht man, das HMO-Modell in dieser Hinsicht zu korrigieren, indem man für die «Doppelbindungen» und «Einfachbindungen» von I(H,H) und II(H) unterschiedliche Resonanzintegrale  $\beta_D = \beta(1+k)$  und  $\beta_E = \beta(1-k)$  einführt, so findet man, dass erwartungsgemäss die Voraussage der Ladungsverteilung und der Übergangsdichten realistischer wird, diejenige der relativen Lage der beiden jeweils längstwelligsten Banden sich aber verschlechtert, da beide Banden nach kürzeren Wellenlängen verschoben werden und einander näherrücken ( $\Delta x =$  Übergangsenergien in  $-\beta$ -Einheiten,  $k$  als kleine Störung betrachtet, d.h.  $k \ll 1$ ):

Übergang			Übergang		
I(H, H)	$\psi_1^{-1} \psi_{-1}$	$\Delta x = 0,872 + 2,27 k$	II(H)	$\psi_1^{-1} \psi_{-1}$	$\Delta x = 0,781 + 2,20 k$
	$\psi_2^{-1} \psi_{-1}$	$\Delta x = 1,254 + 1,10 k$		$\psi_2^{-1} \psi_{-2}$	$\Delta x = 0,932 + 0,96 k$

In dem von uns verwendeten CI-Verfahren (Werte der Tab. C) wird die Lokalisierung der Doppelbindungen durch den Ansatz  $\beta = \beta(\phi_{\mu\nu})$  bis zu einem gewissen Grad berücksichtigt, so dass ein Teil der dort erzielten Verbesserung in den Voraussagen der polaren Eigenschaften von I(H,H) und II(H) auf diesen Faktor und nicht auf die Wechselwirkung zwischen den  $\pi$ -Elektronen zurückgeführt werden muss.

Der schwerwiegendste Nachteil, der dem HMO-Modell anhaftet, ist, dass die Voraussagen derjenigen Verschiebungen  $\delta\Delta E$ , welche die beiden Banden  $B_3$  und  $A_1$  bei der Substitution von I(H,H) und II(H) durch Alkylgruppen erleiden, den Beobachtungen diametral entgegengesetzt sind. Wie die Fig. 2 zeigt, ist die Anregung des Fulvens (HMO-Schema: Übergang zu den Konfigurationen  $\psi_1^{-1}\psi_{-1}$  und  $\psi_2^{-1}\psi_{-1}$ ) von einer bedeutenden Zunahme der Ladungsordnung in Stellung 6 begleitet:  $\Delta q_6^* = q_6^* - q_6 = 0,56$ ;  $\Delta q_6^{**} = q_6^{**} - q_6 = 0,32$ . Dies entspricht in beiden Fällen einem Transfer negativer Ladung aus dem Fünfring in die Seitenkette, so dass Alkylsubstitution in Stellung 6 eine deutliche hypsochrome Verschiebung der beiden genannten Banden zur Folge haben sollte [1] [2] [23]. Analog werden hypsochrome Verschiebungen (wenn auch in geringerer Masse) für die  $B_2$ - und die  $A_1$ -Bande von II(H) bei Substitution der Stellung 8 durch Alkylgruppen vorausgesagt.

Für eine etwas quantitativere Diskussion ist es notwendig, die Konstante  $K$  der Beziehung [1] [2]:

$$\delta\Delta E = K \Delta q$$

zu eichen. Dazu können die durch Alkylsubstitution verursachten Verschiebungen  $\delta\Delta E$  (in eV) der  ${}^1L_b$ -Bande des Azulens herangezogen werden [4]. Unter Verwendung der nach dem HMO-Verfahren für Azulene berechneten  $\Delta q$ -Werte findet man  $K = 0,3$  eV. Mittels dieses Wertes und der für I(H,H) und II(H) aus den HMO- bzw. den CI-

Modellen erhaltenen  $\Delta q$ -Werten der Fig. 2, ergeben sich die in der Tab. E zusammengefassten Voraussagen für  $\delta \Delta E$ .

Wie bereits weiter oben erwähnt, wird im CI-Modell, für welches die Ergebnisse der Tab. C gefunden wurden, die Bindungslokalisierung im Fulven und im 6-Vinylfulven bereits teilweise berücksichtigt. Dadurch werden die Voraussagen für die substitutionsbedingten Verschiebungen  $\delta \Delta E$  deutlich verbessert (siehe Tab. E), ohne allerdings zu einer umfassenden Deutung der beobachteten Grössen zu führen. Hingegen zeichnet sich bereits die Tendenz ab, dass eine Annäherung an ein Modell mit extrem lokalisierten Doppelbindungen zu einer optimalen Rationalisierung der spektroskopischen Befunde führen könnte.

Tabelle E. Verschiebungen in eV der Banden  $B_2$  und  $A_1$  des Fulvens und des 6-Vinylfulvens unter dem Einfluss von Alkylsubstitution in der Seitenkette

Verschiebungen in eV

Bande	$\delta \Delta E$ (beob.)	$\delta \Delta E$ (berechnet HMO)	$\delta \Delta E$ (berechnet CI)
I(H, H) $B_2$	+0,05 ÷ -0,03 <sup>a)</sup>	+0,34 <sup>a)</sup> (+0,36) <sup>o)</sup>	+0,19 <sup>a)</sup> (+0,31) <sup>d)</sup>
$A_1$	-0,50 ÷ -0,68 <sup>a)</sup>	+0,19 <sup>a)</sup> (+0,06) <sup>o)</sup>	-0,07 <sup>a)</sup> (+0,02) <sup>d)</sup>
II(H) $B_2$	+0,04 <sup>b)</sup>	+0,11 <sup>b)</sup> (+0,11) <sup>d)</sup>	+0,06 <sup>b)</sup> (+0,08) <sup>d)</sup>
$A_1$	-0,16 <sup>b)</sup>	+0,04 <sup>b)</sup> (+0,01) <sup>d)</sup>	-0,03 <sup>b)</sup> (-0,01) <sup>d)</sup>

<sup>a)</sup> Für zwei Alkylgruppen in Stellung 6.

<sup>b)</sup> Verschiebung in II(8-Me) relativ zu II(H).

<sup>o)</sup> Totale Ladungsänderung der 5,6-ständigen Doppelbindung als Mass für  $\Delta q$  in der Beziehung  $\delta \Delta E = 0,3 \Delta q$ : d. h.  $\delta \Delta E = 0,3 \cdot (\Delta q_6 + \Delta q_5)$ .

<sup>d)</sup> Gleich wie<sup>o)</sup> bezüglich der Doppelbindung 7,8.

Eine extreme Näherung dieser Art liegt nun im MIM-Modell vor, für welches die in Tab. D angegebenen Resultate erhalten wurden. Die Übereinstimmung zwischen den beobachteten Bandenlagen und den so errechneten Werten ist ausgezeichnet. Allerdings ist diese partielle Deutung der Beobachtungen 1) und 2) des Abschnitts B, wie sich aus der Betrachtung der HMO-Daten ergab, für sich allein keinesfalls ein Beweis für die Güte des Modells. Bemerkenswerter ist, dass nun auch die Intensitätsverhältnisse der Banden  $B_2$  und  $A_1$  richtiger wiedergegeben werden (vgl. Tab. D), was ein gültigeres Kriterium darstellen dürfte:

Bande	I(H, H)		II(H)	
	$f_{\text{beob.}}$	$f_{\text{MIM}}$	$f_{\text{beob.}}$	$f_{\text{MIM}}$
$B_2$	0,008	0,01	0,007	0,010
$A_1$	0,34	0,52	0,54	0,82

Schliesslich wird auch der Einfluss der Alkylsubstitution auf die Lage der beiden Banden  $B_2$ ,  $A_1$  in I(H, H) und II(H) richtig wiedergegeben, wodurch die beiden Beobachtungen 3) und 4) des Abschnitts B erklärt werden.

Substituiert man im Fulven die exocyclische Doppelbindung c mit einer Alkylgruppe, so wird die dadurch bedingte Störung in den Übergangsenergien  $\delta \Delta E$  im Rahmen des MIM-Modells auf folgende zwei Effekte zurückgeführt:

a) Die Alkylsubstitution erniedrigt die Energie  $E(A)$  der lokal angeregten Konfiguration  $A_c$  der exocyclischen Doppelbindung  $c$  um einen Betrag  $\delta E(A)$  von ca.  $-1/3$  bis  $-1/2$  eV pro Alkylgruppe [24].

b) Der Transfer eines Elektrons aus der exocyclischen Doppelbindung  $c$  in eine der Ring-Doppelbindungen (a oder b) wird durch Alkylsubstitution erleichtert, derjenige in der umgekehrten Richtung erschwert. Dies bedeutet, dass die Transfer-Konfigurationen vom Typ  $T_c^a$  und  $T_c^b$  nach niedrigeren Energien, die vom Typ  $T_a^c$  und  $T_b^c$  aber nach höheren Energien verlagert werden. Der Absolutbetrag in den Energie-Verschiebungen  $\delta E(T)$  ist in erster Näherung für beide Transferrichtungen der gleiche und beträgt rund  $1/2$  eV pro substituierende Alkylgruppe [25].

Der Einfluss, den die beiden Effekte auf die Lage der Banden  $B_2$  und  $A_1$  des Fulvens und des 6-Vinyl-fulvens ausüben, lässt sich nun leicht aus den entsprechenden Linearkombinationen  $\Psi_1$  und  $\Psi_2$  der Tab. D ablesen. Ist  $h$  der Störungsoperator, der den Effekten a) und b) entspricht, so wird die Änderung  $\delta \Delta E$  der Übergangsennergien  $\Delta E$  in erster Näherung durch folgende Ausdrücke gegeben:

$$\delta \Delta E(B_2) = \langle \Psi_1 | h | \Psi_1 \rangle; \quad \delta \Delta E(A_1) = \langle \Psi_2 | h | \Psi_2 \rangle$$

Betrachten wir im Falle des Fulvens I(H,H) zuerst das Verhalten der Bande  $B_2$ , so zeigt sich, dass der einzig nennenswerte, durch Alkylsubstitution bedingte Beitrag zu  $\delta \Delta E(B_2)$  auf der Erhöhung  $\delta E(T)$  der Energien der Konfigurationen  $T_a^c$  und  $T_b^c$  beruht:

$$\delta \Delta E(B_2) = (-0,331)^2 \delta E(T) = 0,11 \cdot 0,5 = 0,055 \text{ eV.}$$

Der Wert  $\delta \Delta E(B_2) = 0,06$  eV entspricht einer kleinen hypsochromen Verschiebung der  $B_2$ -Bande in I(R,H), relativ zu jener in I(H,H). Wie ein Vergleich mit dem experimentellen Wert (Tab. E) zeigt, ist diese berechnete Verschiebung von der richtigen Grössenordnung, wobei hier zu berücksichtigen ist, dass der betreffende Verschiebungswert in Tab. E dem Einfluss von zwei Alkylgruppen in Stellung 6 des Fulvens, d. h. I(R,R) entspricht.

Für die Bande  $A_1$  des Fulvens wird eine grössere, bathochrome Verschiebung bei der Alkylsubstitution zum I(R,H) vorausgesagt. Sie ist vor allem eine Folge der Erniedrigung um  $\delta E(A)$  der Energie der lokal angeregten Konfiguration  $A_c$  und wird nur zum kleineren Teil durch Änderungen  $\delta E(T)$  in den Energien der Transferkonfigurationen zwischen der exocyclischen Doppelbindung  $c$  und den Ring-Doppelbindungen a, b hervorgerufen:

$$\begin{aligned} \delta \Delta E(A_1) &= (0,766)^2 \delta E(A) + [(-0,344)^2 - (-0,493)^2] \delta E(T) \\ &= 0,59 \cdot (-0,5) + [0,12 - 0,24] \cdot 0,5 = -0,35 \text{ eV.} \end{aligned}$$

Der so erhaltene Wert entspricht genau der Beobachtung, da die in Tab. E angegebene Verschiebung von  $-0,5$  bis  $-0,7$  eV wiederum dem Einfluss von zwei Alkylgruppen in Stellung 6 zukommt.

Die analoge Diskussion der Verschiebungen der beiden als  $B_2$  und  $A_1$  bezeichneten Banden beim Übergang vom 6-Vinyl-fulven II(H) zum Derivat II(8-Me), d. h. dem einzigen hier untersuchten Methylderivat, welches voraussichtlich keine sterische Einschränkung in der Koplanarität des  $\pi$ -Elektronensystems aufweist, liefert folgende Voraussagen:

Die Bande  $B_2$  sollte sich bei Substitution in Stellung 8 des Systems nur um einen unmessbar kleinen Betrag verschieben, in qualitativ richtiger Übereinstimmung mit der Beobachtung.

Der dominierende Term, der die durch Substitution in Stellung 8 bedingte Verschiebung der Bande  $A_1$  bestimmt, ist die Reduktion  $\delta E(A)$  der Energie der lokal angeregten Konfiguration  $A_c$ :

$$\delta \Delta E(A_1) \approx (-0,459)^2 \delta E(A) = 0,21 \cdot (-0,5) = -0,10 \text{ eV.}$$

Der so errechnete Verschiebungswert stimmt mit der Beobachtung gut überein, wie ein Vergleich mit der Tab. E zeigt. Bei all diesen Vergleichen ist zu bedenken, dass die Werte  $\delta E(A)$  und  $\delta E(T)$  nur sehr ungenaue Schätzungen darstellen und man durch eine nachträgliche Eichung eine deutliche, wenn auch nicht bedeutungsvolle Verbesserung der Übereinstimmung erzielen könnte.

Zusammenfassend darf deshalb gesagt werden, dass das MIM-Modell, so wie es hier verwendet wurde, eine befriedigende Deutung der im Abschnitt B unter 1) bis 4) zusammengefassten Beobachtungen liefert:

1) und 2): Die Struktur der Spektren und die durch die Substitution mit einer Vinylgruppe beim Übergang von I(H, H) zu II(H) hervorgerufenen spektralen Änderungen werden semi-quantitativ richtig vorausgesagt (Energien in eV; Werte in eckigen Klammern bedeuten Oszillatorstärken  $f$ ).

Banden	I(H, H)		II(H)	
	Beobachtet $\Delta E$	Berechnet $\Delta E$	Beobachtet $\Delta E$	Berechnet $\Delta E$
$B_2$	3,4 [0,01]	3,5 [0,01]	3,1 [0,01]	3,5 [0,02]
$A_1$	5,1 [0,34]	5,4 [0,52]	4,2 [0,54]	4,0 [0,82]
höhere	>6,2	(7,0)	>5,6	(6,2)

3) und 4): Die beobachteten Verschiebungen  $\delta \Delta E$ , bedingt durch den Einfluss von Alkylsubstituenten in der Seitenkette (bei fehlender sterischer Wechselwirkung), werden ebenfalls durch das MIM-Modell befriedigend erklärt, wie nachstehende Zusammenstellung zeigt (Verschiebungen in eV):

Banden	I(H, H)		II(H)	
	Beobachtet <sup>a)</sup> $\delta \Delta E$	Berechnet <sup>a)</sup> $\delta \Delta E$	Beobachtet <sup>b)</sup> $\delta \Delta E$	Berechnet <sup>b)</sup> $\delta \Delta E$
$B_2$	0,05 ÷ 0,03	0,12	0,04	0,00
$A_1$	-0,50 ÷ -0,08	-0,70	-0,16	-0,10

<sup>a)</sup> Für zwei Alkylgruppen in Stellung 6. <sup>b)</sup> Für eine Methylgruppe in Stellung 8.

Es sei nochmals daran erinnert, dass die oben angegebenen Ergebnisse des MIM-Modells unter der Annahme berechnet wurden, dass sich das Fulven I(H, H) und das 6-Vinyl-fulven II(H) aus drei bzw. vier Doppelbindungen zusammensetzen, die im elektronischen Grundzustand in vernachlässigbarem Ausmass miteinander in Wechselwirkung stehen. Die ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung, die auf diesem Wege für die Elektronenspektren gefunden wurde, scheint

obige Annahme zu bestätigen, oder doch zumindest darauf hinzuweisen, dass sie mit den UV.-spektroskopischen Ergebnissen vereinbar ist. Daraus kann man dann andererseits den Schluss ziehen, dass die physikalischen Eigenschaften dieser Molekeln im ungestörten elektronischen Grundzustand diejenigen eines klassischen, kreuzkonjugierten Triens bzw. Tetraens der Formel I(H, H) bzw. II(H) sein sollten. Diese Extrapolation deckt sich durchaus mit den bekannten Tatsachen, wie z. B. mit den thermodynamischen Daten [18] oder den NMR.-spektroskopischen Ergebnissen [8].

Die Sonderstellung des Elektronenspektrums mit der ihm eigenen, im Vergleich zu offenen, kreuzkonjugierten Trienen recht langwelligen Absorption [26], ist demzufolge im Rahmen des MIM-Modells vollends auf die spezielle Elektronenverteilung in den elektronisch angeregten Zuständen zurückzuführen. Bedingt durch die Topologie des nicht alternierenden  $\pi$ -Elektronensystems und die damit verknüpften Möglichkeiten des molekularen Ladungstransfers, errechnet man für diese angeregten Zustände Ladungsverteilungen, die recht deutlich von den ausgeglichenen Verteilungen abweichen, die man für alternierende, offenkettige Triene und Tetraene erwarten würde (siehe Fig. 2).

Schliesslich kann man die Frage aufwerfen, ob diese Schlussfolgerungen den eingangs zitierten Ansichten von HAFNER und Mitarbeitern [17] widersprechen. Sie formulieren Fulven in Anbetracht seines reaktiven Verhaltens als Mesomeres zwischen der rein kovalenten Grenzstruktur K und der polaren Sammelstruktur P mit einem sich über den Fünfring erstreckenden Elektronensextett (vgl. Fig. 3). Fasst man diese Formulierung so auf, dass Fulven bereits im ungestörten Grundzustand weitgehend als mesomere Verbindung X mit entsprechender Resonanzstabilisierung vorliegt (gestrichelte Linie und «Resonanz-Energie» RE (X) in Fig. 3), so steht eine solche Ansicht im Widerspruch mit den bekannten physikalischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften des nicht elektronisch angeregten Fulvens. Richtiger ist es, die erwähnte Mesomerie wie folgt zu deuten (ausgezogene Linie der Fig. 3): Das Fulven liegt im Grundzustand als ein praktisch der kovalenten Grenzstruktur entsprechendes System Y ohne nennenswerte Resonanzstabilisierung vor. Seine Energiekurve (in Funktion eines Mischungsparameters für die beiden Grenzstrukturen K und P) verläuft aber in der Umgebung von Y sehr flach. In anderen Worten: das System ist sehr leicht polarisierbar und spricht demzufolge ohne grossen Energieverlust auf Störungen an, wie sie z. B. durch ein angreifendes Reagens hervorgerufen werden. Das Gewicht der polaren Struktur P wird dadurch erhöht. Es ist also durchaus angebracht, formal eine Verlagerung des Schwerpunktes der Mesomerie  $K \longleftrightarrow P$  in Rich-

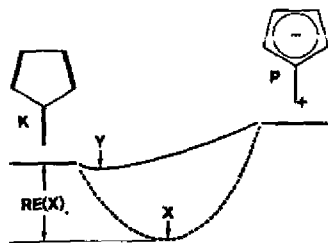


Fig. 3. Schema des Resonanzformalismus für Fulven.

K = kovalente Struktur, P = polare Sammelstruktur, RE = Resonanz-Energie



ung auf P zu postulieren, wenn man sich, beispielsweise für eine (nucleophile) Substitutionsreaktion, entlang der Reaktionskoordinate gegen den Übergangszustand hin bewegt. Die Formulierung  $K \leftrightarrow P$  soll in diesem Sinne eine leichte Polarisierbarkeit der Molekel ausdrücken, nicht aber eine hohe Polarität. Deshalb darf man aus dem Resonanzformalismus nicht den Schluss ableiten, dass im Fulven bereits im ungestörten Grundzustand eine weitgehende Delokalisierung auftritt.

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

## SUMMARY

A «Molecules-in-Molecules» approximation yields excellent predictions for the positions and integrated intensities of the absorption bands in the electronic spectra of fulvene, 6-vinyl-fulvene and their alkyl-substituted derivatives. A comparison of the corresponding predictions derived from HMO- or CI-models, which exaggerate electron delocalization, indicates that fulvene and 6-vinyl-fulvene are best represented in their electronic ground state by three and four localized double bonds respectively. This conclusion is in agreement with thermochemical measurements and not at variance with the chemical behaviour of these compounds.

Organisch-chemisches Laboratorium der  
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] C. A. COULSON, Proc. physic. Soc. *A* **65**, 933 (1952).
- [2] H. C. LONGUET-HIGGINS & R. G. SOWDEN, J. chem. Soc. *1952*, 1404.
- [3] Vgl. z. B. E. HEILBRONNER & J. N. MURRELL, Theoret. chim. Acta *7*, 235 (1963); D. PETERS, J. chem. Soc. *1957*, 646.
- [4] Zusammenfassung: E. HEILBRONNER, «Azulenes», Kap. V in «Non-Benzenoid Aromatic Compounds» (D. GINSBURG, Edit.), New York (1959); E. HEILBRONNER, Tetrahedron *19* (Suppl. 2), 289 (1963).
- [5] J. THIEC & J. WIEMANN, Bull. Soc. chim. France *23*, 177 (1956); *27*, 1066 (1960).
- [6] DORIS MEUCHE, M. NEUENSCHWANDER, H. SCHALTEGGER & H. U. SCHLUNEGGER, Helv. *47*, 1211 (1964); E. STURM & K. HAFNER, Angew. Chem. *20*, 862 (1964); H. SCHALTEGGER, M. NEUENSCHWANDER & DORIS MEUCHE, Helv. *48*, 955 (1965).
- [7] M. NEUENSCHWANDER, DORIS MEUCHE & H. SCHALTEGGER, Helv. *46*, 1760 (1963); *47*, 1022 (1964).
- [8] DORIS MEUCHE, Helv. (in Vorbereitung).
- [9] Unter anderen: a) C. A. COULSON, Proc. physic. Soc. *61*, 22 (1948); b) A. PULLMAN, B. PULLMAN & P. RUMPF, Bull. Soc. chim. France *1948*, 280; c) A. PULLMAN, G. BERTHIER & B. PULLMAN, *ibid.* *1950*, 1097; d) A. JULG & A. PULLMAN, J. Chim. phys. *50*, 459 (1950).
- [10] Unter anderen: a) G. BERTHIER, J. Chim. phys. *50*, 344 (1953); b) A. JULG, *ibid.* *57*, 19 (1960); c) A. JULG & Ph. FRANÇOIS, *ibid.* *57*, 63 (1960); d) Ph. FRANÇOIS & A. JULG, *ibid.* *57*, 490 (1960); e) A. JULG & A. PULLMAN, *ibid.* *50*, 459 (1953); f) A. JULG & B. PULLMAN, *ibid.* *52*, 481 (1955).
- [11] A. STREITWIESER, JR., «Molecular Orbital Theory for Organic Chemists», New York (1961).
- [12] C. A. COULSON & A. STREITWIESER, JR., «Dictionary of  $\pi$ -Electron Calculations», Oxford (1965).
- [13] R. PARISER & R. G. PARR, J. chem. Physics *21*, 466, 767 (1953); J. A. POPLI, Trans. Faraday Soc. *49*, 1375 (1953).
- [14] E. WELTIN, J.-P. WEBER & E. HEILBRONNER, Theoret. chim. Acta *2*, 114 (1964).
- [15] W. SIMPSON, Theories of Electrons in Molecules, Englewood Cliffs (1962).
- [16] H. C. LONGUET-HIGGINS & J. N. MURRELL, Proc. physic. Soc. *68*, 601 (1955); vgl. auch J. N. MURRELL, The Theory of Electronic Spectra of Organic Molecules, London (1964).

- [17] K. HAFNER, K. H. HÄFNER, C. KÖNIG, M. KREUDER, G. PLOSS, G. SCHULZ, E. STURM & K. M. VÖPEL, *Angew. Chem.* **75**, 35 (1963).
- [18] ALICE L. H. CHUNG & M. J. S. DEWAR, *J. chem. Physics* **42**, 756 (1962); M. J. S. DEWAR & G. J. GLEICHER, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 685, 692 (1965).
- [19] T. NAKAJIMA & S. KATAGIRI, *Bull. chem. Soc. Japan* **35**, 910 (1962); T. NAKAJIMA, «Molecular Orbital Calculations and the Aromaticity of some Nonbenzenoid Aromatic Hydrocarbons», in «Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology» (P.-O. LÖWDIN & B. PULLMAN, Edit.), New York (1964).
- [20] D. P. CRAIG, a) «Aromaticity» in «Non-Benzenoid Aromatic Compounds» (D. GINSBURG, Edit.), New York (1959); b) *J. chem. Soc.* **1957**, 3175.
- [21] A. PULLMAN & B. PULLMAN, *Les Théories Electroniques de la Chimie Organique*, Paris (1952), a) Seite 399, b) Seite 526.
- [22] G. W. WHELAND & D. E. MANN, *J. chem. Physics* **17**, 264 (1949).
- [23] B. PULLMAN, M. MAYOT & G. BERTHIER, *J. chem. Physics* **18**, 257 (1950); A. PULLMAN, G. BERTHIER & B. PULLMAN, *Bull. Soc. chim. France* **17**, 1097 (1950).
- [24] D. W. TURNER, *Far UV Spectra of Organic Compounds*, in Band II von: «Determination of Organic Structures by Physical Methods» (F. C. NACHOD & W. D. PHILLIPS, Edit.), New York (1962).
- [25] R. W. KISER, *Tables of Ionization Potentials*, Manhattan, Kansas (1960).
- [26] A. I. SCOTT, *Interpretation of the Ultraviolet Spectra of Natural Products*, Oxford (1964).

## 59. Über Pyromellitsäure- und Cumidinsäure-Derivate

XIII. Teil [1]

### Imidazole und Perimidine aus Pyromellitsäure-dianhydrid

von B. K. Manukian

(15. X. 65)

Da bei der Umsetzung von Pyromellitsäure-dianhydrid (I) mit *o*-Phenylendiamin nur das *trans*-Isomere II («Terephthaloylen-bis-benzimidazol») und kein *cis*-Isomeres III («Isophthaloylen-bis-benzimidazol») festgestellt wurde, stellte sich die Frage, ob dieses Verhalten auch bei den Derivaten der Pyromellitsäure zutrefte. Dabei wurden Dihalogenide von I herangezogen, wegen der dabei neu erhaltenen halogenhaltigen Benzimidazole, die möglicherweise eine bessere Lichtechtheit [2] aufweisen könnten als II<sup>1)</sup>.

Die Umsetzung von Dichlorpyromellitsäure-dianhydrid (IV) mit *o*-Phenylendiamin in Nitrobenzol ergab ein orangegefärbtes Produkt, aus dem sich zwei farbige Substanzen (gelb und orangerot) isolieren liessen. Die gelbe Verbindung wurde mit heissem *o*-Dichlorbenzol extrahiert. Der verbliebene Rückstand bestand aus lauter orangefarbenen Kristallen. Die Verbrenungsanalyse beider Substanzen deutete auf ein und dieselbe Bruttoformel  $C_{22}H_8O_2N_4Cl_2$  hin. Beide Substanzen waren bis 400° noch nicht geschmolzen. Ihre IR.-Spektren waren wohl verschieden, jedoch zeigten sie je eine Fünfring-Ketobande bei 1755  $cm^{-1}$  bzw. bei 1760  $cm^{-1}$ . Diese kleine Frequenz-Verschiebung der Ketobande bei beiden Verbindungen, verglichen mit dem

<sup>1)</sup> Bei der coloristischen Prüfung nach dem ISO-Blaumaßstab [3] erhielt das «Terephthaloylen-bis-benzimidazol» (II) folgende Noten: Lichtechtheit-Xeno = 1 und -Dach = 1, Migration = 2-3.