

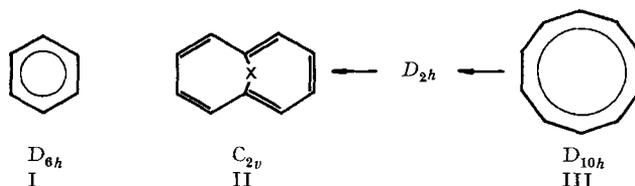
10. Die Elektronenzustände von Perimeter- π -Systemen

II. Das Elektronenspektrum des *trans*-15,16-Dimethyl-dihydropyrens

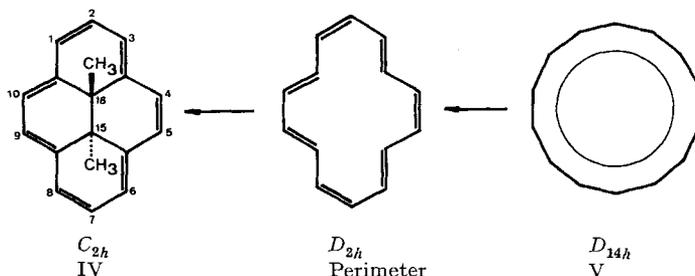
von H.-R. Blattmann¹⁾, V. Boekelheide²⁾, E. Heilbronner¹⁾ und J.-P. Weber¹⁾

(15. XI. 66)

In der vorhergehenden Arbeit dieser Reihe [1] wurde gezeigt, dass das Elektronenspektrum eines zehngliedrigen, monocyclischen π -Elektronensystems, wie es im 1,6-Methano-[10]-annulen (II, X = CH₂) [2] und anderen 1,6-überbrückten [10]-Annulenen (X = O, NH, NCH₃) [3] vorliegt, in seiner Bandenfolge 1L_b , 1L_a , ${}^1B_{a,b}$ weitgehend demjenigen des Benzols (I) entspricht. Sowohl die Reduktion in der Symmetrie des π -Perimeters von D_{10h} – die einem all-*cis*-[10]-Annulen (III) zukommen würde – über D_{2h} nach C_{2v} (wegen der mangelnden Planarität von II [4]) als auch die induktiven und konjugativen Einflüsse der Brückengruppen X führen zu Verschiebungen der Bandenlagen, relativ zu den Erwartungswerten für III. Insbesondere bewirken diese Störungen eine Aufspaltung der in III entarteten B-Banden, wobei die Reihenfolge 1B_b , 1B_a bzw. 1B_a , 1B_b von verschiedenen Faktoren (induktive Störungen, Beitrag von Ladungstransfer-Konfigurationen, mangelnde Koplanarität usw.) abhängt. Auch die Oszillatorstärken der einzelnen Banden erfahren Änderungen, die vor allem auf die von D_{10h} abweichende Geometrie des Perimeters zurückzuführen sind. All diese Effekte wurden anhand einfacher Konfigurationswechselwirkungs-Modellen vom PARISER-PARR-POPLE-Typ [5] [6] diskutiert.



In der vorliegenden Arbeit werden die Untersuchungen auf ein Perimeter- π -System von vierzehn Zentren ausgedehnt, welches wiederum eine der HÜCKEL-Regel gehorchende Zahl von π -Elektronen (in diesem Fall $Z_E = 14 = 2 + 4 \cdot 3$) enthält. Ein



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

²⁾ Department of Chemistry, University of Oregon, Eugene, Oregon, USA.

solcher Perimeter liegt in dem von BOEKELHEIDE & PHILLIPS dargestellten *trans*-15,16-Dimethyl-dihydropyren (IV) vor [7a].

Wie aus der Strukturanalyse des 2,7-Di-acetoxy-Derivates von IV hervorgeht [8], liegt – im Gegensatz zu den Verhältnissen in II – das π -Elektronensystem von IV als eine innerhalb der Fehlergrenzen der Strukturanalyse ebene Einheit vor. Es besitzt demzufolge die Eigensymmetrie D_{2h} , die nur durch die zentral gelegene Alkyleinheit $\text{CH}_3\text{-C}(15)\text{-C}(16)\text{-CH}_3$ auf die Molekelsymmetrie C_{2h} (mit der zweizähligen Achse in der Ebene des π -Elektronensystems) erniedrigt wird.

Über eine theoretische Berechnung der Bandenlagen des Elektronenspektrums von IV ist kurz im Zusammenhang mit einer Untersuchung der Elektronenspinresonanz-Spektren der Radikal-Anionen und -Kationen dieser Verbindung berichtet worden [9]. Es ergab sich bereits eine befriedigende Übereinstimmung zwischen den berechneten und experimentellen Grössen. Allerdings wurde durch diese Berechnungen für die beiden intensiven Banden bei 25000 bis 30000 cm^{-1} je nach dem Typ des verwendeten Modells eine unterschiedliche Reihenfolge der zugeordneten angeregten Zustände vorausgesagt. In dem vereinfachten Konfigurationswechselwirkungs-Verfahren [6] werden neben dem Resonanzintegral β nur noch die Zweizentrenintegrale γ_{11} und γ_{12} , d. h. die Wechselwirkungen zweier π -Elektronen im gleichen bzw. in zwei benachbarten AO's berücksichtigt. Demzufolge ist das Modell gegen topologische Verformungen in der Ebene unempfindlich, so dass die berechneten Bandenlagen diejenigen des D_{14h} -Perimeters V sind und somit B_a und B_b als entartet vorausgesagt werden (1L_b bei 2,2 eV; 1L_a bei 2,7 eV; ${}^1B_a, {}^1B_b$ bei 3,4 eV). Führt man im D_{2h} -Modell des Perimeters, wie er in IV vorliegt, auch die Zweizentrenintegrale $\gamma_{\mu\nu}$ zwischen nicht gebundenen Zentren μ, ν ein, so spalten sich, wie von SIMMONS gezeigt wurde [10], die B -Zustände auf, und zwar derart, dass 1B_b bei niedrigeren Energien zu liegen kommt als 1B_a . Die mit dieser Sequenz verknüpfte Reihenfolge der Intensität der Banden entspricht der Beobachtung (Oszillatorstärke $f({}^1B_b) < f({}^1B_a)$). Im Gegensatz dazu führt die Berücksichtigung der induktiven Störungen, die durch die Zentren C(15) und C(16) auf den Perimeter ausgeübt werden, ausgehend von den Ergebnissen für das vereinfachte Modell, zur entgegengesetzten Bandenfolge, nämlich 1B_a vor 1B_b . Obschon nun die Voraussage der Intensitätsverhältnisse verschlechtert wurde, konnte so eine fast perfekte Übereinstimmung mit den beobachteten Bandenlagen erzielt werden (1L_b bei 2,0 eV, 1L_a bei 2,7 eV, 1B_a bei 3,4 und 1B_b bei 3,6 eV; vgl. experimentelle Werte der Tabelle I). Es schien deshalb angezeigt, die Reihenfolge der Zustände experimentell festzulegen und die beobachtete Sequenz theoretisch zu deuten.

Elektronenspektrum und Polarisationsgradspektrum

In Fig. 1 ist das Elektronenspektrum des *trans*-15,16-Dimethyl-dihydropyrens (IV) dargestellt (die charakteristischen Daten finden sich in Tabelle I). Es besteht unterhalb von 35000 cm^{-1} zur Hauptsache aus vier sich deutlich abzeichnenden Banden: einer Bande **a** niedriger Intensität mit ausgeprägter Feinstruktur bei 15000 bis 20000 cm^{-1} , einer Bande **c** mittlerer Intensität bei 22000 cm^{-1} und aus zwei intensiven Banden **d, f** im Intervall von 25000 bis 33000 cm^{-1} , von denen die zweite den höheren ϵ -Wert aufweist. Daneben besteht durchaus die Möglichkeit, dass sich im erwähnten Gebiet auch noch intensitätsarme Übergänge befinden, deren Banden durch die oben

genannten maskiert werden. So scheint vor allem eine kleine Bande **b** bei 18000cm^{-1} vorzuliegen, die im Intervall zwischen **a** und **c** sichtbar wird. Ferner weist die intensive Bande **f** eine Vorbande **e** bei 28000cm^{-1} auf.

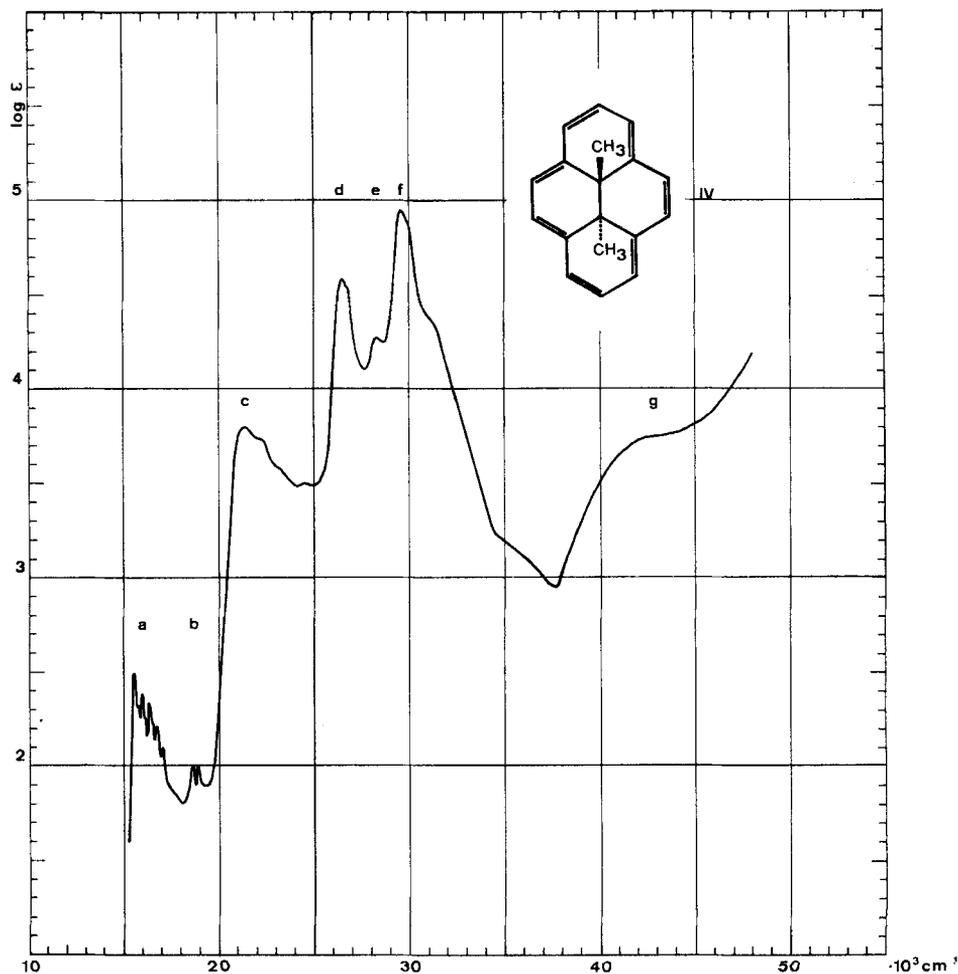


Fig. 1. Elektronenspektrum des *trans*-15,16-Dimethyl-dihydropyrens (IV)

Lösungsmittel: Cyclohexan. Feinstruktur-Maxima der Bande **a** (Schulterstellen in Klammern):

$10^{-1} \cdot \tilde{\nu}$ (in cm^{-1}):	1560,	1575,	1595,	(1610),	1630,	(1650),	1670,	1710
ϵ :	320,	210,	240,	(180),	220,	(160),	170,	120

Das Spektrum des *trans*-15,16-Diäthyl-dihydropyrens VIII [7b] (Fig. 2; Tabelle I) ist in seiner Gesamtheit gegenüber demjenigen von IV um etwa 1000cm^{-1} bathochrom verschoben. Die Struktur des Spektrums ist, abgesehen von einer Glättung der Bande **c**, weitgehend die gleiche geblieben, aber die Intensitäten der Banden haben relativ zu den bei IV beobachteten durchwegs abgenommen. Beachte, dass das Lösungsmittel hier Äthanol und nicht wie für IV Cyclohexan ist.

Tabelle I. Charakteristische Daten der Elektronenspektren des *trans*-15,16-Dimethyl-dihydropyrens (IV), des *trans*-15,16-Dimethyl-dihydropyrens (VIII) und des 2-Acetamido-*trans*-15,16-Dimethyl-dihydropyrens (VII)

Verb.	Bande	a	b	c	d	e	f	g	h
IV	$\tilde{\nu}_{max}$ (in cm^{-1})	15 600 ^{b)}	18 900 ^{c)}	21 400	26 500	28 300	29 600	(42 500)	
	λ_{max} (in nm)	641	529	467	377	353	337	235	
	ΔE (in eV)	1,93	2,34	2,65	3,29	3,52	3,67	5,27	
	$\log \epsilon$	2,50	2,00	3,80	4,60	4,30	4,95	3,75	
	f ^{a)}	0,002		0,085	0,20		0,68		
VIII	$\tilde{\nu}_{max}$ (in cm^{-1})	15 000 ^{b)}	18 300 ^{c)}	20 800	25 600 ^{c)}	27 300	29 000 ^{c)}	(40 800)	
	λ_{max} (in nm)	666	545	480	391	366	345	245	
	ΔE (in eV)	1,86	2,27	2,58	3,17	3,38	3,60	5,06	
	$\log \epsilon$	2,40	2,05	3,55	4,35	4,05	4,60	3,75	
VII	$\tilde{\nu}_{max}$ (in cm^{-1})	15 300	18 600	20 600	26 000	(27 900)	29 200	38 400	42 700
	λ_{max} (in nm)	653	538	485	385	358	343	260	234
	ΔE (in eV)	1,90	2,31	2,55	3,22	3,46	3,62	4,76	5,29
	$\log \epsilon$	3,30	2,60	4,10	4,45	4,35	5,00	4,00	4,05

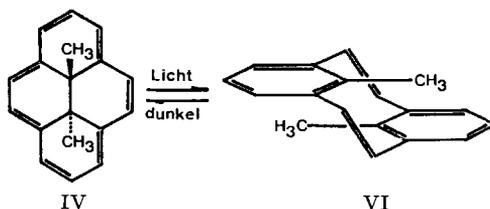
IV und VII in Cyclohexan, VIII in Äthanol (eingeklammerte Werte bedeuten Schulterstellen).

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

b) Diese Banden weisen eine ausgeprägte Feinstruktur auf.

c) Zwei Banden.

Die Messung des Polarisationsgrades $P(\nu)$ der Banden, nach dem von DÖRR & HELD angegebenen Verfahren der Bestimmung der Fluoreszenzpolarisation [11] [12], erwies sich im Falle des Kohlenwasserstoffs IV als unmöglich [13]. Dieser lagert sich nämlich bei der Belichtung in das isomere Metacyclophan-Derivat VI um (Quantenausbeute $\varphi = 0,01$ bei $\lambda = 365$ nm) [14].



Die Reaktion $\text{IV} \rightarrow \text{VI}$ ist völlig reversibel, indem im Dunkeln aus VI der Kohlenwasserstoff IV in einer Reaktion erster Ordnung mit einer Halbwertszeit $\tau_{1/2} = 10$ Std. bei 30°C zurückgebildet wird. Bei einer systematischen Untersuchung des Einflusses von Substituenten in Stellung 2 und 7 auf die Quantenausbeute φ und die Halbwertszeit $\tau_{1/2}$ [14] wurde die Beobachtung gemacht, dass das 2-Acetamido-*trans*-15,16-dimethyl-dihydropyren (VII) [7c] (Formel siehe Fig. 3) eine stärkere Fluoreszenz aufweist als IV und VIII [7b] oder andere ihrer Derivate. Das Elektronenspektrum von VII ist mit jenem des Grundkörpers praktisch identisch (Fig. 3; Tabelle I). Auf die kleinen, substitutionsbedingten Änderungen in der Lage und Intensität der Banden soll in einer weiteren Arbeit eingegangen werden. Es scheint somit gerechtfertigt

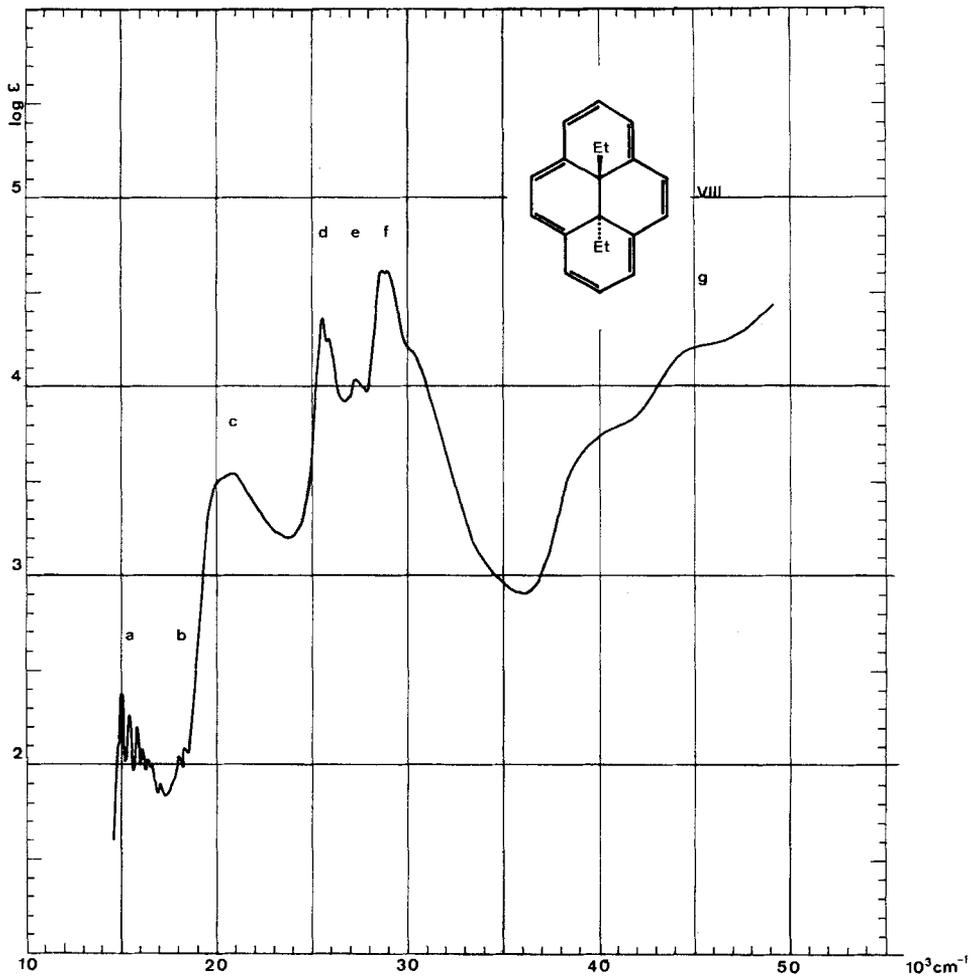


Fig. 2. Elektronenspektrum des *trans*-15,16-Diäthyl-dihydopyrens (VIII)
Lösungsmittel: Äthanol

anzunehmen, dass die diesem Spektrum zugrunde liegende Zahl der Banden und ihre relative Sequenz die gleiche ist wie die des Spektrums von IV und VIII [7b], so dass man demzufolge die Ergebnisse der Fluoreszenzpolarisationsmessungen an VII auf IV übertragen darf.

In der Fig. 3 ist der Polarisationsgrad $P(\tilde{\nu})$ (Kurve $AP(F)$), gemessen nach dem obenerwähnten Verfahren, für das Derivat VII angegeben³⁾. Die Verbindung wurde in glasig erstarrtem Äthanol bei ca. 100° K eingefroren. Die Polarisation des bei $\tilde{\nu}_F =$

³⁾ Da die von uns verwendete Apparatur im roten Spektralbereich eine zu geringe Empfindlichkeit besitzt, wurde der Polarisationsgrad mittels der Anlage des Physikalisch-chemischen Instituts der Technischen Hochschule München gemessen. Wir danken Herrn Prof. Dr. F. DÖRR für sein Entgegenkommen und für seine tatkräftige Hilfe,

15240 cm^{-1} emittierten Fluoreszenzlichtes, relativ zur Polarisation des Erregerlichtes der Wellenzahl $\tilde{\nu}$, ist definiert als:

$$P(\tilde{\nu}) = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + I_{\perp}) . \quad (1)$$

Darin bedeutet I_{\parallel} (I_{\perp}) den Intensitätsanteil des Fluoreszenzlichtes (gemessen bei ν_F), der parallel (senkrecht) zum Erregerlicht (Wellenzahl $\tilde{\nu}$) polarisiert ist.

Der Polarisationsgrad $P(\nu)$ hängt vom Winkel θ ab, den die Übergangsmomente des Absorptionsvorganges und des Emissionsvorganges in der Molekel untereinander einschliessen. In der vorliegenden Molekel VII – und damit auch in IV und VIII [7 b] – können die dem π -Perimeter zu-

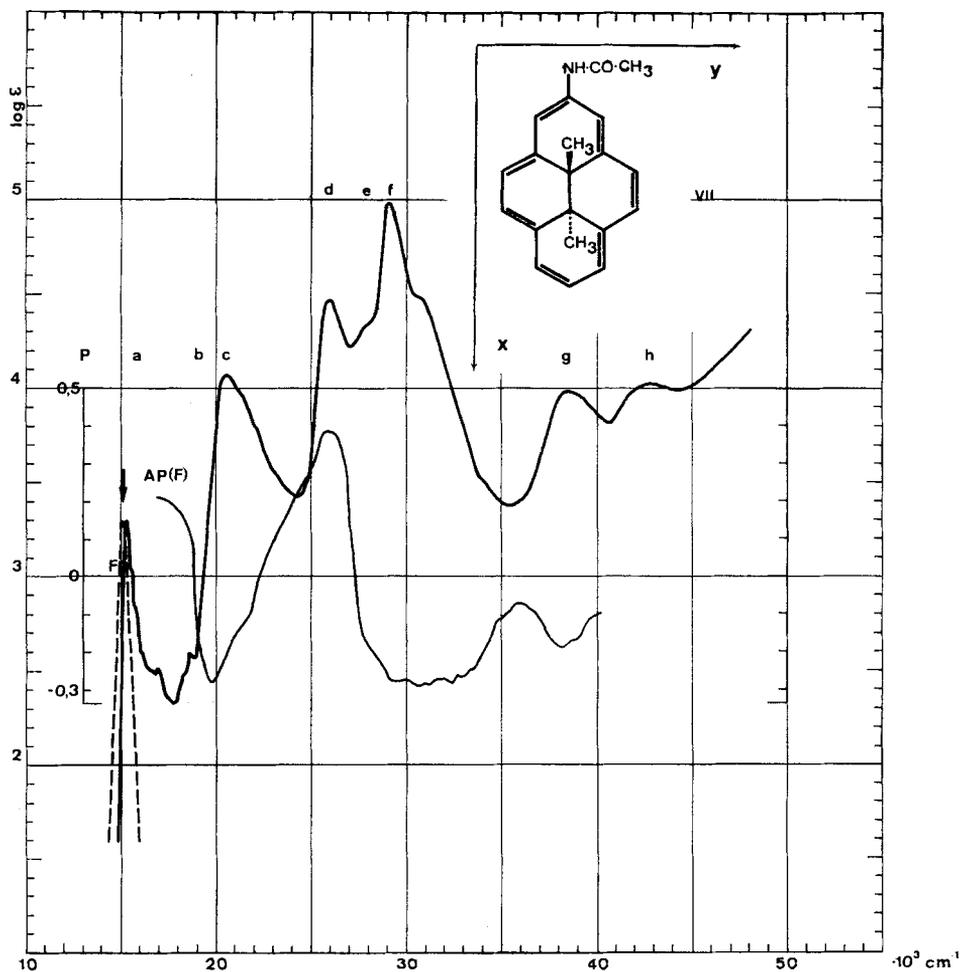


Fig. 3. *Elektronenspektrum und Absorptionpolarisationsspektrum der Fluoreszenz (AP(F)) des 2-Acetamido-trans-15,16-Dimethyl-dihydropyrens (VII)*

Lösungsmittel für die Aufnahme des Elektronenspektrums: Cyclohexan. Für die Messung des Absorptionpolarisationsspektrums wurde die Fluoreszenz an der mit dem vertikalen Pfeil markierten Stelle beobachtet. Matrix: glasig erstarrtes Äthanol bei 100°K. F = Fluoreszenzspektrum (gestrichelte Linie).

zuschreibenden Übergänge (innerhalb vernachlässigbarer Toleranzen) nur parallel, $\theta = 0$, bzw. senkrecht, $\theta = \pi/2$, ausgerichtet sein. Im ersten Fall ($\theta = 0$) wird $P(\tilde{\nu}) = 1/2$, im zweiten ($\theta = \pi/2$) hingegen $P(\tilde{\nu}) = -1/3$. (Betreffend experimentelle Details sei auf die Original-Literatur verwiesen [12].)

In Fig. 3 ist der Verlauf des Polarisationsgrades $P(\tilde{\nu})$ in Funktion von $\tilde{\nu}$ für VII angegeben (Kurve $AP(F)$). Es ist deutlich ersichtlich, dass die zweite Bande **c** bei 20000 cm^{-1} senkrecht zur ersten Bande **a** polarisiert ist, denn der Polarisationsgrad fällt scharf auf fast $-0,3$ ab (theoretischer Extremwert = $-1/3$). Die dritte, intensive Bande **d** bei 26000 cm^{-1} ist wieder parallel zur Bande **a** polarisiert ($P(26000 \text{ cm}^{-1}) = +0,4$) und die darauf folgende Bande **f** bei 29000 cm^{-1} senkrecht ($P(\tilde{\nu})$ im Intervall 30000 cm^{-1} bis 33000 cm^{-1} praktisch $-0,3$). Es folgen im Spektrum von VII zwei Banden (Maxima bei 38000 cm^{-1} und 42000 cm^{-1}), während die $AP(F)$ -Kurve auf drei Übergänge hinzuweisen scheint, von denen zwei parallel (bei 35000 und ca. 40000 cm^{-1}) und einer senkrecht (bei ca. 38000 cm^{-1}) zur Bande **a** polarisiert wären.

Die Reihenfolge der vier niedrigsten Singulettzustände, die zu den Banden **a**, **c**, **d** und **f** Anlass geben, ist demzufolge:

	a	c	d	f
	1L_b	1L_a	1B_b	1B_a
$\tilde{\nu}$	15000	21000	26000	29000 cm^{-1}

Nomenklatur nach PLATT [15]

Sie entspricht (abgesehen von der Aufhebung der Entartung der ${}^1B_{a,b}$ -Zustände) derjenigen im Benzol (I) und der Reihenfolge, wie sie für die zehngliedrigen π -Perimeter in den 1,6-überbrückten [10]-Annulenen II mit $X = \text{CH}_2$ und $X = \text{NCH}_3$ gefunden wurde [1]. Schliesslich deckt sie sich mit der von SIMMONS vorausgesagten Sequenz [10].

MO-Berechnungen

In Analogie zur Behandlung der Elektronenspektren 1,6-überbrückter [10]-Annulene [1] wählen wir wiederum das von PLATT vorgeschlagene Perimetermodell [15] als Ausgangspunkt. Für einen vierzehngliedrigen Ring V von $2p_z$ -AO's ϕ_μ , der die Symmetrie D_{14h} besitzt, lauten die zu den irreduziblen Darstellungen $I^{(J)}$ gehörigen Linearkombinationen

$$\psi_J = \frac{1}{\sqrt{14}} \sum_{\mu=0}^{13} \omega^{J\mu} \phi_\mu; \quad \omega = \exp \frac{2\pi i}{14} \quad (2)$$

$$J = 0, 1, 2, \dots 13.$$

Die zugehörigen Orbitalenergien sind:

$$\varepsilon_J = \alpha + 2\beta \cos \frac{\pi}{7} J; \quad \varepsilon_J = \varepsilon_{14-J} \quad (3)$$

$$J = 0, 1, 2, \dots 13.$$

Da das π -Elektronensystem in IV die Eigensymmetrie D_{2h} aufweist, ist es vorteilhaft, die Linearkombinationen (2) durch ihre reellen Äquivalente zu ersetzen.

$$\Phi_J = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_J + \psi_{14-J}) = \frac{1}{\sqrt{7}} \sum_{\mu=0}^{13} \left(\cos \frac{\pi}{7} J\mu \right) \phi_{\mu};$$

$$\Phi_{-J} = \frac{1}{i\sqrt{2}} (\psi_J - \psi_{14-J}) = \frac{1}{\sqrt{7}} \sum_{\mu=0}^{13} \left(\sin \frac{\pi}{7} J\mu \right) \phi_{\mu}.$$
(4)

Diese Funktionen Φ_J und Φ_{-J} sind für das oberste bindende Niveau ($J = 3$) und das unterste antibindende Niveau ($J = 4$) in Fig. 4 graphisch dargestellt. Die Geometrie entspricht der Anordnung der AO's im Perimeter des Kohlenwasserstoffs IV und die Zuordnung zu den irreduziblen Darstellungen wurde innerhalb der Gruppe D_{2h} vorgenommen, wobei die z -Achse senkrecht auf der Ebene des Perimetersystems steht.

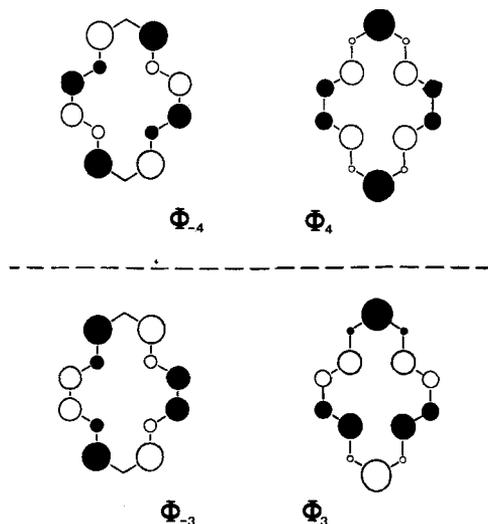


Fig. 4. Schematische Darstellung der beiden obersten besetzten (Φ_3, Φ_{-3}) und der beiden untersten unbesetzten (Φ_4, Φ_{-4}) HMO's des 14-gliedrigen π -Perimeters von IV

Die Beträge der Koeffizienten der Linearkombinationen lauten:

$ c_{31} $	$= c_{41} $	$= 0,084$	$ c_{-31} $	$= c_{-41} $	$= 0,368$
$ c_{32} $	$= c_{42} $	$= 0,378$	$ c_{-32} $	$= c_{-42} $	$= 0,000$
$ c_{311} $	$= c_{411} $	$= 0,341$	$ c_{-311} $	$= c_{-411} $	$= 0,164$
$ c_{34} $	$= c_{44} $	$= 0,236$	$ c_{-34} $	$= c_{-44} $	$= 0,296$

(In D_{14h} würden Φ_3 und Φ_{-3} zu E_{3g} , Φ_4 und Φ_{-4} zu E_{4u} gehören.) Die elektronische Grundkonfiguration des Perimeters ist:

$$\Gamma = (0)^2 (1)^4 (2)^4 (3)^4 \quad \text{bzw.} \quad \Gamma(1A) = (c)^2 (d)^4 (e)^4 (f)^4. \quad (5)$$

Die letztgenannte Schreibweise entspricht der von PLATT vorgeschlagenen Nomenklatur [15].

Promoviert man ein Elektron aus dem Niveau $J = 3$ in das Niveau $J = 4$ (bzw. von f nach g), so lassen sich auf diese Art vier einfach angeregte Singulettkonfigurationen

$$(0)^2 (1)^4 (2)^4 (3)^3 (4)^1 \quad \text{bzw.} \quad (c)^2 (d)^4 (e)^4 (f)^3 (g)^1 \quad (6)$$

erzeugen. Im HMO-Schema oder einem anderen Einelektronenschema sind diese vier angeregten Konfigurationen niedrigster Energie im D_{14h} -Modell V entartet. Berücksichtigt man in der üblichen Weise nur die Wechselwirkungen zwischen gebundenen Zentren, so bleibt dieser hohe Entartungsgrad auch im D_{2h} -Modell des π -Perimeters in IV erhalten. Unter dem Einfluss der Wechselwirkung zwischen den π -Elektronen spaltet sich der vierfach entartete Zustand (6) für das D_{14h} -Modell in folgende drei Zustände auf:

$$E_{3g} \times E_{4u} = B_{1u} + B_{2u} + E_{1u} \quad (7)$$

Die zugehörigen Linearkombinationen von Konfigurationen, basierend auf den reellen Einelektronen-MO's Φ_J (4) (siehe Fig. 4) lauten:

$$E_{1u} \quad \left\{ \begin{array}{l} \Psi(^1B_a) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_3^{-1} \Phi_4 - \Phi_{-3}^{-1} \Phi_{-4}) \\ \Psi(^1B_b) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_3^{-1} \Phi_{-4} + \Phi_{-3}^{-1} \Phi_4) \end{array} \right. \quad (8)$$

$$B_{1u} \quad \Psi(^1L_a) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_3^{-1} \Phi_4 + \Phi_{-3}^{-1} \Phi_{-4})$$

$$B_{2u} \quad \Psi(^1L_b) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_3^{-1} \Phi_{-4} - \Phi_{-3}^{-1} \Phi_4)$$

worin die Abkürzungen $\Phi_J^{-1} \Phi_K$ in üblicher Weise für die einfach angeregten Konfigurationen des folgenden Typs stehen:

$$\Phi_J^{-1} \Phi_K = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ || 0\bar{0} \dots J\bar{K} \dots || + || 0\bar{0} \dots K\bar{J} \dots || \}. \quad (9)$$

Reduziert man die Symmetrie des Perimeters von D_{14h} auf D_{2h} , so spaltet sich auch noch die entartete Darstellung E_{1u} in zwei nicht entartete Darstellungen auf. (Innerhalb des vereinfachten Konfigurationswechselwirkungs-Verfahrens sind diese beiden Zustände, in Anbetracht der Vernachlässigung von γ -Termen zwischen nicht benachbarten $2p_z$ -AO's, immer noch zufällig entartet.) Bezogen auf ein Koordinatensystem, dessen x -Achse durch die Zentren 2 und 7 geht, und dessen y -Achse die Bindungen 4-5 und 9-10 in ihrem Mittelpunkt schneidet, sind die vier Übergänge vom Grundzustand Γ (bzw. 1A) zu den vier Zuständen (8) wie folgt polarisiert:

Übergang	D_{14h}	D_{2h}
$\Gamma(^1A) \longrightarrow \Psi(^1B_a)$	$E_{1u}; \quad x, y\text{-pol.}$	$\left\{ \begin{array}{l} B_{3u}; \quad x\text{-pol.} \\ B_{2u}; \quad y\text{-pol.} \end{array} \right.$
$\Gamma(^1A) \longrightarrow \Psi(^1B_b)$		
$\Gamma(^1A) \longrightarrow \Psi(^1L_a)$	$B_{1u}; \quad \text{verboten}$	$B_{3u}; \quad x\text{-pol.}$
$\Gamma(^1A) \longrightarrow \Psi(^1L_b)$	$B_{2u}; \quad \text{verboten}$	$B_{2u}; \quad (y\text{-pol.})$

Der zuletzt genannte Übergang ($\Gamma(^1A) \rightarrow \Psi(^1L_b)$) bleibt auch unter D_{2h} verboten, da die Übergangsdichte an allen Zentren Null ist.

In völliger Analogie zum ersten Teil dieser Reihe [1] wurden für den D_{2h} -Perimeter, wie er in IV, VII und VIII vorliegt, zwei Modelle nach dem PARISER-PARR-POPLE-

Verfahren berechnet [5] [6], wobei eine vereinfachte Geometrie zugrunde gelegt wurde, in welcher alle Bindungslängen mit 1,40 Å und alle Winkel mit 120° in Rechnung gesetzt wurden. In beiden Modellen ist die Zahl der einbezogenen Konfigurationen 17, nämlich die Grundkonfiguration $\Gamma(^1A)$ (5) und jene 16 einfach angeregten Konfigurationen $\Phi_J^{-1} \Phi_K$ (9), in denen $J = 2, -2, 3, -3$ und $K = 4, -4, 5, -5$ beträgt.

Die beiden Modelle (A und B) unterscheiden sich wie folgt:

Modell A: Vereinfachtes Konfigurationswechselwirkungsverfahren [6]. In diesem werden nur die Wechselwirkungen zwischen gebundenen Zentren berücksichtigt, und zwar

1) das Resonanzintegral β für aneinandergedundene AO's ϕ_μ und ϕ_ν ,

$$\beta = \langle \phi_\mu | \mathcal{H} | \phi_\nu \rangle, \quad (11)$$

2) die Wechselwirkungsenergie γ_{11} zweier Elektronen im gleichen AO ϕ_μ ,

$$\gamma_{11} = \gamma_{\mu\mu} = \left\langle \phi_\mu(1) \phi_\mu(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_\mu(1) \phi_\mu(2) \right\rangle, \quad (12)$$

3) die Wechselwirkungsenergie γ_{12} zweier Elektronen, von denen das eine das AO ϕ_μ und das andere das benachbarte AO ϕ_ν besetzt.

$$\gamma_{12} = \gamma_{\mu\nu} = \left\langle \phi_\mu(1) \phi_\nu(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_\mu(1) \phi_\nu(2) \right\rangle. \quad (13)$$

(μ, ν gebunden)

Beschränkt man sich in dem vereinfachten Verfahren auf die vier niedrigsten, einfach angeregten Konfigurationen (8) und auf die Grundkonfiguration Γ (entsprechend dem Modell A der vorhergehenden Arbeit dieser Reihe [1]), so kann man die drei Parameter (11), (12) und (13) anhand der bekannten Anregungsenergien des Benzols eichen [16] (Banden: 1L_b (B_{2u}) 38000 cm^{-1} ; 1L_a (B_{1u}) 48000 cm^{-1} ; ${}^1B_{a,b}$ (E_{1u}) 54500 cm^{-1}). Man erhält so den Parametersatz (14 a). Es ist aber vorteilhafter, sich bei der Eichung der Parameter auf die Spektren mehrerer Systeme niedriger Symmetrie zu stützen und das Resonanzintegral β als Funktion der HMO-Bindungsordnungen $p_{\mu\nu}$ zwischen gebundenen AO's ϕ_μ, ϕ_ν anzusetzen [6], was zu dem Parametersatz (14 b) führt.

$$\text{a: } \beta = -18042 \text{ cm}^{-1}; \gamma_{11} = 64500 \text{ cm}^{-1}; \gamma_{12} = 11500 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{b: } \beta = -10890 p_{\mu\nu}^2 - 3630 p_{\mu\nu} - 12900 \text{ cm}^{-1} \quad (14)$$

$$\gamma_{11} = 56460 \text{ cm}^{-1}$$

$$\gamma_{12} = 13710 \text{ cm}^{-1}$$

Modell B: Konventionelle Konfigurationswechselwirkungsverfahren [5]. Zusätzlich zu den Integralen (11) bis (13) treten hier noch die Wechselwirkungen (15) zwischen beliebigen Paaren von AO's ϕ_μ und ϕ_ν auf:

$$\gamma_{\mu\nu} = \left\langle \phi_\mu(1) \phi_\nu(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_\mu(1) \phi_\nu(2) \right\rangle. \quad (15)$$

Der hier verwendete Satz von Parameter-Werten lautet:

$$\begin{aligned}\beta &= -19120 \text{ cm}^{-1} = -2,371 \text{ eV} \\ \gamma_{11} &= 88400 \text{ cm}^{-1} = 10,959 \text{ eV} \\ \gamma_{12} &= 54710 \text{ cm}^{-1} = 6,783 \text{ eV} \\ \gamma_{\mu\nu} &= (328,8 + r_{\mu\nu}) / (30,0 + 12,34 r_{\mu\nu} + r_{\mu\nu}^2) \text{ eV} \\ &\quad (r_{\mu\nu} = \text{zwischenatomarer Abstand} \leq 6 \text{ \AA}) \\ \gamma_{\mu\nu} &= 116100 / r_{\mu\nu} \text{ cm}^{-1} = 14,4 / r_{\mu\nu} \text{ eV} \\ &\quad (r_{\mu\nu} = \text{zwischenatomarer Abstand} > 6 \text{ \AA})\end{aligned}$$

Tabelle II. *Energien* $E(\Psi_j) - E(\Psi_0)$ *in eV und Oszillatorstärken* f *für die vier niedrigsten Singulettzustände des* D_{2h} - π -*Perimeters der Verbindungen* IV, VII *und* VIII *nach einem Konfigurationswechselwirkungsverfahren mit 17 Konfigurationen*

Zustand	Modell		Experiment		Bande	E^a	$\log \epsilon^a$	Polarisationsrichtung	
	A	B	Irred. Darst.	$E(\Psi_j) - f$ $E(\Psi_0)$					
Ψ_1 (1L_b)	2,17	0	B_{2u}	1,95	0	a	1,9	2,5	y
Ψ_2 (1L_a)	2,67	0,010	B_{3u}	2,46	0,003	c	2,6	3,7	x
Ψ_3 (1B_b)	3,36	1,41	B_{2u}	4,17	1,82	d	3,2	4,5	y
Ψ_4 (1B_a)	3,36	2,70	B_{3u}	4,75	3,68	f	3,6	4,8	x
a) Durchschnittswerte (vgl. Tabelle I).									

In der Tabelle II sind die Ergebnisse für die vier tiefstliegenden Linearkombinationen Ψ_j , die sich nach A und B ergeben, zusammengefasst und mit den beobachteten Werten der vier hervorstechenden Banden **a**, **c**, **d**, **f** der Spektren von IV, VII und VIII verglichen. (Weitere Eigenwerte und die Koeffizienten der einzelnen Konfigurationen, die zu den Linearkombinationen Ψ_j beitragen, finden sich in den Tabellen IV und V des Anhangs.)

Im Modell A sind die beiden Zustände 1B_b (B_{2u}) und 1B_a (B_{3u}) infolge der vereinfachenden Annahmen zufällig entartet, wobei der betreffende Eigenwert bei 3,36 eV praktisch mit dem beobachteten Schwerpunkt bei 3,4 eV der beiden Banden **d** und **f** zusammenfällt. Es sei daran erinnert, dass mittels der Parameter (14a), wie in [9] gezeigt wurde, bereits gute Voraussagen für die Bandenlagen erhalten werden, die sich von denen nach (14b) (vgl. Tabelle II) nur wenig unterscheiden: ${}^1L_b = 2,01$ eV, ${}^1L_a = 2,70$ eV, ${}^1B_{a,b} = 3,14$ eV. Offensichtlich ist es so, dass auf diese Art eine weitgehende Kompensation von Fehlern, die notgedrungen mit den vereinfachenden Annahmen in das Verfahren eingeführt werden, erreicht wird. Das Modell B, welches, abgesehen von der kleineren Zahl von Konfigurationen, demjenigen von SIMMONS [10] entspricht und in welchem die üblichen PARISER-PARR-POPLE-Parameter verwendet werden [5], die nicht speziell dem vorliegenden Problem angepasst sind, liefert Übergangsenergien, die für die 1B_b - und 1B_a -Bande um rund 1 eV zu hoch liegen. Hingegen ist die Sequenz der Zustände und die Folge der relativen Bandenintensitäten in Übereinstimmung mit der Beobachtung.

Diskussion der Resultate

Wie aus den Ergebnissen der Berechnungen des vorhergehenden Abschnittes hervorgeht, kann man die beobachtete Sequenz der längstwelligeren Banden bezüglich ihrer Polarisationsrichtung und ihrer relativen Intensität bereits weitgehend durch ein D_{2h} -Modell des π -Perimeters derjenigen Geometrie, wie er in IV, VII oder VIII vorliegt, erklären. Die Aufspaltung der B -Banden, die für einen störungsfreien Perimeter der Symmetrie D_{14h} entartet wären (Darstellung E_{1u}), in die beiden nicht entarteten Zustände B_{3u} und B_{2u} (vgl. (10)) ist eine Folge der COULOMB-Wechselwirkung zwischen den π -Elektronen, und die resultierende Sequenz der zugehörigen Energien $E(B_{2u}; y\text{-polarisiert}) < E(B_{3u}; x\text{-polarisiert})$ entspricht den Ergebnissen der Fluoreszenzpolarisationsmessungen (Fig. 3).

Es bleibt nun noch zu untersuchen, wie sich die Störungen, welche durch die innerhalb des Perimeters gelegene Alkyleinheit $\text{CH}_3\text{-C}(15)\text{-C}(16)\text{-CH}_3$ verursacht werden, auf die Lage und die Intensität der Banden auswirken und in welcher Hinsicht die nach den Modellen A und B berechneten Grössen korrigiert werden müssten. Dabei sollen zwei Einflüsse getrennt betrachtet werden:

a) Die *induktive Störung*, die durch die sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatome C(15) und C(16) auf die $2p_z$ -Zentren 11, 12, 13 und 14 ausgeübt wird, und

b) der Einfluss eines eventuellen *hyperkonjugativen Beitrages* der zentralen Butaneinheit.

a) Die induktive Störung wurde in den beiden Konfigurationswechselwirkungsverfahren (Modelle A und B) dadurch in Rechnung gesetzt, dass man sie durch eine positive Verschiebung ΔU_μ der Energien U_μ (die einem π -Elektron im AO ϕ_μ entspricht) an den Stellen 11, 12, 13 und 14 simuliert. Die Wechselwirkungsintegrale $\gamma_{\mu\mu}$ (12) wurden hingegen für die gestörten Zentren unverändert beibehalten. Die so berechnete Auswirkung $\Delta\tilde{\nu}$ der Störungen ΔU_μ auf die berechneten Lagen $\tilde{\nu}$ (in cm^{-1}) und auf die Oszillatorstärken f der 1L_b -, 1L_a -, 1B_b - und 1B_a -Banden ist in der Tabelle III und in der Fig. 5 für den Parameterbereich $\Delta U_\mu = 0,0$ bis $0,5$ eV zusammengefasst.

Im Modell A, in welchem für $\Delta U_\mu = 0$ die beiden B -Zustände entartet sind, bewirkt die induktive Störung, wie die Modelle mit $\Delta U_\mu > 0$ zeigen, eine Aufspaltung, die aber zur falschen Voraussage der Sequenz der Zustände und damit der Polarisationsrichtung der beiden B -Banden führt. Allerdings ist zu bemerken, dass der induktive Effekt, wie für ein alternierendes System nicht anders zu erwarten, einen betragsmässig sehr geringfügigen Einfluss auf die Energie der angeregten Zustände (relativ zum Grundzustand) und demzufolge auf die Bandenlagen ausübt, da die elektronische Anregung in solchen Systemen nicht mit einer Änderung der Ladungsdichte an den einzelnen Zentren verbunden ist. Dies lässt sich auch anhand der für das Modell B gefundenen Resultate bestätigen, in denen die Aufspaltung der B -Banden, die auf die Wechselwirkungsterme $\gamma_{\mu\nu}$ (15) zwischen nicht gebundenen AO's ϕ_μ , ϕ_ν zurückgeführt werden kann, nur minim durch die kleinen, induktiv bedingten Verschiebungen kompensiert wird.

Im Gegensatz dazu bewirken die induktiven Störungen an den Zentren 11, 12, 13 und 14 eine deutliche Änderung in den Voraussagen der Oszillatorstärke f der längstwelligeren 1L_b -Bande, die für $\Delta U_\mu = 0$ den Wert Null annimmt, da die Übergangsdichte des an sich Symmetrie-erlaubten Überganges ${}^1A \rightarrow {}^1L_b$, an allen Zentren μ des Perimeters verschwindet. Mit zunehmender Störung $\Delta U_\mu > 0$ wächst die Oszillator-

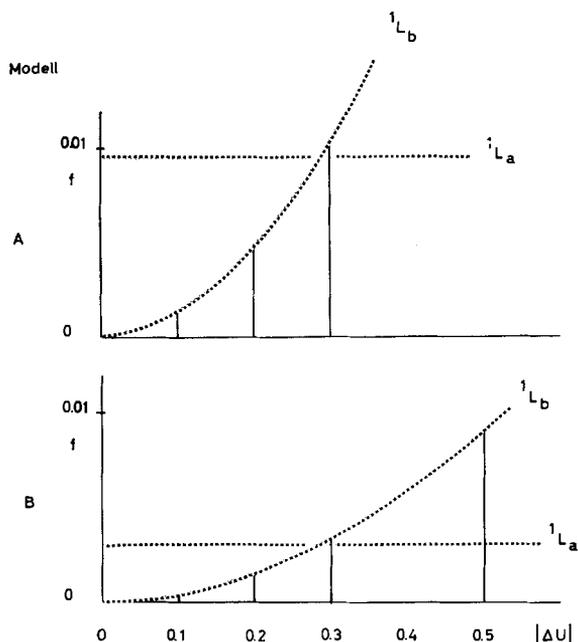


Fig. 5. Abhängigkeit der Bandenintensitäten der 1L_b und der 1L_a -Bande vom Betrag der induktiven Störung ΔU an den Zentren 11, 12, 13 und 14

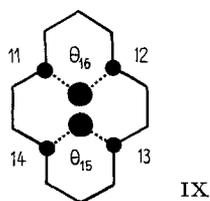
Tabelle III. Einfluss einer induktiven Störung an den Stellen 11, 12, 13, 14 des $D_{2h}\pi$ -Perimeters ΔU in eV; Bandenlagen, ΔE in cm^{-1} (vgl. Fig. 5)

Modell A									
$ \Delta U =$		0,0		0,1		0,2		0,5	
Zustand	Polarisation	ΔE [cm^{-1}]	f						
1L_b	y	17 530	0	17 520	0,001	17 510	0,005	17 430	0,028
1L_a	x	21 510	0,010	21 510	0,010	21 530	0,010	21 620	0,010
1B_b	x	27 080	2,696	27 080	2,696	27 100	2,695	27 190	2,692
1B_a	y	27 080	1,413	27 090	1,412	27 130	1,409	27 400	1,388
Modell B									
$ \Delta U =$		0,0		0,1		0,2		0,5	
Zustand	Polarisation	ΔE [cm^{-1}]	f						
1L_b	y	15 750	0	15 750	0,000	15 750	0,002	15 750	0,009
1L_a	x	19 850	0,003	19 850	0,003	19 870	0,003	19 960	0,003
1B_b	y	33 620	1,818	33 630	1,818	33 650	1,817	33 830	1,812
1B_a	x	38 300	3,683	38 300	3,682	38 320	3,682	38 410	3,675

stärke $f(^1L_b)$ an, da höhere Zustände der gleichen Symmetrie (B_{2u}), für welche der Übergang aus dem Grundzustand erlaubt ist, dem 1L_b -Zustand zugemischt werden. Da es sich bei diesem Effekt um einen solchen zweiter Ordnung in ΔU_μ handelt, findet man, dass $f(^1L_b) \approx 0,11 (\Delta U_\mu)^2$ ist, wie auch Fig. 5 zeigt. Es genügt eine relativ kleine Störung ΔU_μ von ca. 0,3 eV, damit sowohl innerhalb des Modells A als auch des Modells B für die 1L_b - und die 1L_a -Bande die gleiche Intensität vorausgesagt wird (vgl. Fig. 5). Hier ist allerdings zu berücksichtigen, dass auch in diesem Falle die den B-Banden näher liegende 1L_a -Bande trotzdem intensiver sein dürfte, da sie durch Schwingungskopplung mit der 1B_a -Bande von dieser stärker aktiviert wird. So ist beispielsweise das Verhältnis der Intensitäten im Falle des Benzols $f(^1L_a):f(^1L_b) = 0,002:0,10$, obschon hier aus Symmetriegründen der Übergang zu beiden Zuständen verboten ist. Gesamthaft gesehen zeigt sich aber, dass das für IV, VII und VIII beobachtete Intensitätsverhältnis der vier Banden 1L_b , 1L_a , 1B_b und 1B_a durchaus den theoretischen Erwartungen entspricht.

b) Bereits bei der Besprechung der ESR.-Spektren des Kohlenwasserstoffs IV [9] wurde darauf hingewiesen, dass in den vorliegenden Systemen der hyperkonjugative Einfluss der zentral gelegenen Alkylgruppe $\text{CH}_3\text{-C}(15)\text{-C}(16)\text{-CH}_3$ einen Einfluss auf das π -Elektronensystem des Perimeters zeitigen könnte. Berechnet man für die Geometrie, wie sie aus der RÖNTGEN-Analyse des 2,7-Diacetoxy-Derivates von IV hervorgeht [8], die Überlappungs-Integrale zwischen den $2p_z$ -AO's des Perimeters (bzw. ihren Linearkombinationen (4)) und den einzelnen Atom- oder Bindungs-Orbitalen der gesättigten Insel, so findet man, dass aus Symmetrie- und aus Abstands-Gründen nur eine Wechselwirkung mit der C-C- σ -Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen C(15) bzw. C(16) und den beiden Methylgruppen für eine solche zusätzliche konjugative Wechselwirkung in Frage kommen kann (vgl. Fig. 6 der Abhandlung [9]).

Um den Einfluss, den eine solche Hyperkonjugation auf Lage und Intensität der uns interessierenden Banden wenigstens qualitativ ausübt, abschätzen zu können, sind die beiden Modelle A und B im Sinne des Schemas IX erweitert worden, indem man die beiden σ -Orbitale θ_{15} und θ_{16} in die Konjugation mit einbezogen hat.



IX

Die für ein solches Modell notwendigen zusätzlichen Parameter wurden innerhalb eines weitgesteckten Feldes variiert. So wurden bei der Berechnung der HMO-Einelektronen-Basisfunktionen ψ_j die COULOMB-Integrale α_{15} und α_{16} für die beiden σ -MO's θ_{15} und θ_{16} als $\alpha = \alpha + h\beta$ angenommen, mit h im Intervall von 1,5 bis 2,5, und die Resonanzintegrale $\beta_{\mu\nu}$ zwischen diesen beiden MO's θ_μ und den $2p_z$ -AO's ϕ_ν der Kohlenstoffatome 11, 12, 13 und 14 als $\beta_{\mu\nu} = k \cdot \beta$, mit $k = 0,1$ bis 0,5, eingesetzt. In den Konfigurationswechselwirkungs-Verfahren, die den Modellen A und B entsprechen, ist dann sinngemäss der Wert der Energie U_μ eines Elektrons in den MO's θ_{15} und θ_{16} als 4,5 bis 7,5 eV tiefer als derjenige für ein Elektron in den AO's ϕ_ν des Perimeters angenommen worden, und schliesslich hat man die Resonanzintegrale $\beta_{11,16}$, $\beta_{12,16}$, $\beta_{13,15}$, $\beta_{14,15}$ des Verfahrens – entsprechend ihren Werten bei der Berechnung der Basisfunktionen ψ_j – auf das Intervall – 0,2 bis – 1,2 eV beschränkt.

Das Ergebnis dieser Berechnungen lässt sich einfach in der Feststellung zusammenfassen, dass der Einfluss, den eine solchermaßen modellmässig dargestellte Hyperkonjugation auf die Lage und die Intensität der Banden des Spektrums von IV, VII und VIII liefert, von genau dem gleichen Typus wie derjenige der induktiven Störung ist. Weder im Betrag der zu erwartenden Verschiebungen, noch in dem Ausmass der Intensivierung der schwachen 1L_b -Bande kann man den Ergebnissen ablesen, ob sie durch den einen oder den anderen Effekt hervorgerufen worden sind.

Somit ergibt sich, dass weder die induktive Störung noch ein hyperkonjugativer Beitrag der zentralen $\text{CH}_3\text{-C}(15)\text{-C}(16)\text{-CH}_3$ -Gruppierung den Charakter des Spektrums, wie er unter dem Einschluss der Wechselwirkung zwischen den π -Elektronen für einen D_{2h} -Perimeter ohne Insel berechnet wurde, wesentlich verändern.

Wie die Fig. 1, 2 und 3 zeigen, tritt zwischen der Bande **a** (1L_b) und der Bande **c** (1L_a) offensichtlich eine weitere, sehr schwache Bande **b** zutage, für die das von uns verwendete Modell weder in der Fassung A noch in der Fassung B eine Erklärung liefert. Auch die weitaus vollständigere Berechnung, die unter Einschluss sämtlicher 49 einfach angeregter Konfigurationen von SIMMONS durchgeführt worden ist [10], liefert keine Voraussage für einen zusätzlichen Zustand zwischen den beiden genannten Zuständen 1L_b und 1L_a . In der Polarisationsgrad-Kurve $AP(F)$ der Fig. 3 ist diese Bande nicht zu erkennen, da sie von der sehr viel intensiveren Bande **c** dominiert wird. In Anbetracht der Tatsache, dass diese Bande **b** in den Elektronenspektren aller bisher untersuchten Proben der Verbindungen IV, VII und VIII erkannt werden kann und auch in denjenigen der meisten bekannten Derivate auftritt, glauben wir, dass sie reell ist und nicht etwa auf eine kleine Spur einer Verunreinigung oder einer isomeren Verbindung zurückzuführen ist.

Die vorliegende Arbeit ist Teil des Projekts Nr. 3745 des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS. Ausserdem danken wir der Firma J. R. GEIGY AG. für die uns gewährte Unterstützung.

Anhang. – Die beiden folgenden Tabellen IV und V enthalten die Ergebnisse für den D_{2h} - π -Perimeter, die nach den beiden im Text angegebenen Konfigurationswechselwirkungs-Verfahren

Tabelle IV. *Modell A*

<i>j</i>	Eigenwerte E_j [eV]	Linearkombinationen Ψ_j	<i>f</i>	Symmetrie
0	0	Γ		A_g
1	2,1731	$-0,7052([1.2] - [2.1]) + 0,0523([3.3] - [4.4])$	0	B_{2u}
2	2,6664	$0,7071([1.1] + [2.2]) + 0,0059([3.4] + [4.3])$	0,0095	B_{3u}
3	3,3570	$-0,7071([1.1] - [2.2])$	2,6961	B_{3u}
4	3,3570	$0,7071([1.2] + [2.1])$	1,4131	B_{2u}
5	4,6666	$-0,5000([1.4] - [2.3]) + 0,5000([3.1] - [4.2])$	0	A_g
6	4,6666	$0,5000([1.3] + [2.4]) - 0,5000([3.2] + [4.1])$	0	A_g
7	5,0368	$-0,5000([1.4] + [2.3]) + 0,5000([3.1] + [4.2])$	0	A_g
8	5,0368	$-0,5000([1.3] - [2.4]) - 0,5000([3.2] - [4.1])$	0	A_g
9	5,0942	$0,5000([1.4] - [2.3]) + 0,5000([3.1] - [4.2])$	0	A_g
10	5,0942	$0,5000([1.3] + [2.4]) + 0,5000([3.2] + [4.1])$	0	A_g
11	6,2049	$0,5000([1.3] - [2.4]) - 0,5000([3.2] - [4.1])$	0	A_g
12	6,2049	$0,5000([1.4] + [2.3]) + 0,5000([3.1] + [4.2])$	0	A_g
13	7,1900	$0,0523([1.2] - [2.1]) + 0,7052([3.3] - [4.4])$	0	B_{2u}
14	7,2995	$-0,0059([1.1] + [2.2]) + 0,7071([3.4] + [4.3])$	0,0251	B_{3u}
15	7,8247	$0,7071([3.4] - [4.3])$	0,1020	B_{3u}
16	7,8247	$0,7071([3.3] + [4.4])$	0,0079	B_{2u}

erhalten werden. Die Konfigurationen bezogen auf die HMO-Basis (4), sind als $[J. K]$ abgekürzt worden. Die Eigenwerte E_j sind in eV angegeben, wobei im Modell B die Depression des Grundzustandes nicht miteingeschlossen ist.

Tabelle V. *Modell B*

j	Eigenwerte E_j [eV]	Linearkombinationen Ψ_j	f	Symmetrie
0	-0,0070	$0,9994(I) + 0,0111([1.3] - [4.1]) - 0,0214([4.2] - [3.2])$		A_g
1	1,9460	$0,6974([1.2] - [2.1]) - 0,1168([3.3] - [4.4])$	0	B_{2u}
2	2,4539	$0,7215([1.1] + 0,6832[2.2] + 0,0721[3.4] + 0,0861[4.3])$	0,0031	B_{3u}
3	4,1608	$0,7061([1.2] + [2.1]) + 0,0378([3.3] + [4.4])$	1,8183	B_{2u}
4	4,7410	$-0,6879[1.1] + 0,7252[2.2] + 0,0274[3.4] - 0,0131[4.3]$	3,6827	B_{3u}
5	4,9200	$0,5690([1.4] - [3.1]) - 0,4198([2.3] - [4.2])$	0	A_g
6	5,2416	$0,0140(I) + 0,4391([1.3] - [4.1]) + 0,5541([2.4] - [3.2])$	0	A_g
7	5,3762	$0,4516([1.3] + [4.1]) + 0,5441([2.4] + [3.2])$	0	A_g
8	5,4870	$0,6967([1.4] + [3.1]) - 0,1210([2.3] + [4.2])$	0	A_g
9	5,8997	$0,6967([2.3] + [4.2]) + 0,1210([1.4] + [3.1])$	0	A_g
10	6,1577	$0,5690([2.3] - [4.2]) + 0,4198([1.4] - [3.1])$	0	A_g
11	6,1593	$0,0310(I) - 0,5541([1.3] - [4.1]) + 0,4387([2.4] - [3.2])$	0	A_g
12	6,3062	$0,5441([1.3] + [4.1]) - 0,4516([2.4] + [3.2])$	0	A_g
13	8,2869	$-0,0457[1.1] - 0,0772[2.2] + 0,9806[3.4] + 0,1741[4.3]$	0,0914	B_{3u}
14	8,2984	$0,1168([1.2] - [2.1]) + 0,6974([3.3] - [4.4])$	0	B_{2u}
15	8,6235	$-0,0378([1.2] + [2.1]) + 0,7061([3.3] + [4.4])$	0,0226	B_{2u}
16	8,7455	$-0,0644[1.1] - 0,0366[2.2] - 0,1800[3.4] + 0,9809[4.3]$	0,0318	B_{3u}

SUMMARY

The electronic spectrum and the polarisation of the transitions have been determined in the region from 15000 to 50000 cm^{-1} for the 2-acetamino derivative of *trans*-15,16-dimethyl-dihydropyrene, whose spectrum resembles closely that of the parent compound and its di-ethyl analogue. It is shown that the sequence of states is 1L_b , 1L_a , 1B_b , 1B_a , in agreement with theoretical predictions which were deduced from a configuration interaction model for the D_{2h} - π -perimeter of these systems. The influence of inductive and hyperconjugative effects on the band positions and the band intensities has been discussed.

Laboratorium für organische Chemie
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

Department of Chemistry,
University of Oregon, Eugene, Oregon

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H.-R. BLATTMANN, W. A. BÖLL, E. HEILBRONNER, G. HOHLNEICHER, E. VOGEL & J.-P. WEBER, *Helv.* **49**, 2017 (1966).
- [2] E. VOGEL & H. D. ROTH, *Angew. Chemie* **76**, 145 (1964).
- [3] E. VOGEL, M. BISKUP, W. PRETZER & W. A. BÖLL, *Angew. Chemie* **76**, 785 (1964); F. SONDEHEIMER & A. SHANI, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 3168 (1964); E. VOGEL, W. PRETZER & W. A. BÖLL, *Tetrahedron Letters* **1965**, 3613.
- [4] M. DOBLER & J. D. DUNITZ, *Helv.* **48**, 1429 (1965).
- [5] R. PARISER & R. G. PARR, *J. chem. Physics* **21**, 466, 767 (1953); R. PARISER, *ibid.* **24**, 250 (1956); J. A. POPLE, *Trans. Faraday Soc.* **49**, 1375 (1953); *Proc. Phys. Soc. A* **68**, 81 (1955).
- [6] E. WELTIN, J. P. WEBER & E. HEILBRONNER, *Theoret. chim. Acta* **2**, 114 (1964).

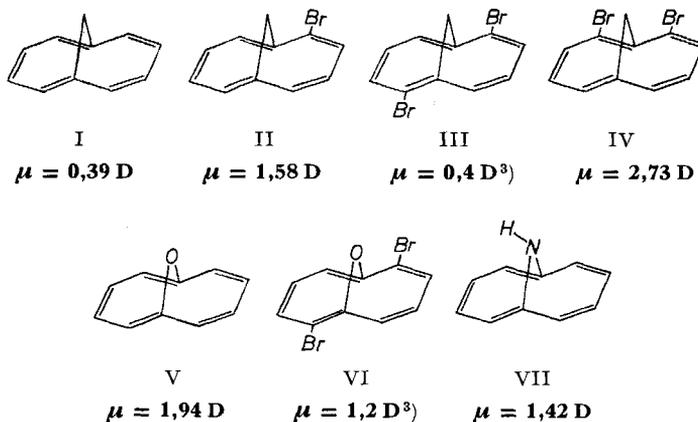
- [7] a) V. BOEKELHEIDE & J. B. PHILLIPS, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 1545 (1963); *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **57**, 550 (1964). – b) V. BOEKELHEIDE & T. MIYASAKA, *J. Amer. chem. Soc.*, im Druck. – c) J. B. PHILLIPS, R. J. MOLYNEUX, E. STURM & V. BOEKELHEIDE, *J. Amer. chem. Soc.*, im Druck.
- [8] A. W. HANSON, *Acta cryst.* **78**, 599 (1965).
- [9] F. GERSON, E. HEILBRONNER & V. BOEKELHEIDE, *Helv.* **47**, 1123 (1964).
- [10] H. E. SIMMONS (DU PONT DE NEMOURS, Wilmington, Delaware), persönliche Mitteilung.
- [11] F. DÖRR & M. HELD, *Angew. Chem.* **72**, 287 (1960); F. DÖRR, *Z. angew. Chem.* **797**, 241 (1963).
- [12] F. DÖRR, *Angew. Chem.* **78**, 457 (1966).
- [13] Wir danken Herrn Prof. H. ZIMMERMANN (Universität München) für die Ausführung dieser Versuche.
- [14] H.-R. BLATTMANN, V. BOEKELHEIDE & E. HEILBRONNER, unveröffentlichte Versuche.
- [15] J. R. PLATT, *J. chem. Physics* **17**, 484 (1949); **18**, 1168 (1950).
- [16] E. HEILBRONNER & J. N. MURRELL, *Mol. Physics* **6**, 1 (1963).

11. Dipolmomente 1,6-überbrückter [10]-Annulene

von W. Bremser¹⁾, H. T. Grunder²⁾, E. Heilbronner²⁾ und E. Vogel¹⁾

(8. X. 66)

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die physikalisch-chemischen Eigenschaften überbrückter [10]-Annulene wurden die Dipolmomente μ der folgenden Verbindungen bestimmt: 1,6-Methano-[10]-annulen (I) [1], 2-Brom-1,6-methano-[10]-annulen (II) [2], 2,7-Dibrom-1,6-methano-[10]-annulen (III) [2], 2,10-Dibrom-1,6-methano-[10]-annulen (IV) [3], 1,6-Oxido-[10]-annulen (V) [4], 2,7-Dibrom-1,6-oxido-[10]-annulen (VI) [3] und 1,6-Imino-[10]-annulen (VII) [5]. (Dipolmomente μ in Debye, 1 D = 10^{-18} el.-stat. Einheit.)



¹⁾ Institut für organische Chemie der Universität Köln.

²⁾ Laboratorium für organische Chemie der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

³⁾ Für diese Verbindungen betragen die Vertrauensgrenzen der Dipolmomente bei einer Sicherheitgrenze von 95% ungefähr $\pm 0,2$ bis $\pm 0,3$ D (siehe Tabelle).