

## 151. $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge in Dicarbonylverbindungen Der Einfluss der $n, n$ - und $\pi^*, \pi^*$ -Wechselwirkung

von W. Hug, J. Kuhn, K. J. Seibold, H. Labhart und G. Wagnière

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

(17. V. 71)

*Summary.* By CNDO-CI calculations we have found that dicarbonyl compounds exhibit only two  $n \rightarrow \pi^*$  transitions in the visible or near UV. region, instead of four as expected from simpler MO-models. The dominant features of the long-wavelength electronic spectra may be characterized by the relative energy of the two  $n$  and the two lowest  $\pi^*$  orbitals. In general we distinguish between three cases:

A. Large splitting (about 2 eV) both between the  $n$  and the  $\pi^*$  orbitals. The longest-wavelength  $n \rightarrow \pi^*$  transition is shifted to the red. The higher transition remains roughly where it would appear in the monocarbonyl compound.

B. No or very small splitting between either the two  $n$ , or the two  $\pi^*$  orbitals, or both. Both  $n \rightarrow \pi^*$  transitions merge, roughly, in the wavelength region of the corresponding monocarbonyl compound.

C. Intermediate (0.5–1.0 eV) splitting between the two  $n$  orbitals on one hand, the two  $\pi^*$  orbitals on the other. Spectral properties between A. and B.

The splitting between the two  $n$  orbitals and the two  $\pi^*$  orbitals depends not only on the distance between the two carbonyl groups, but also very strongly on their mutual position and on the nature of the molecular fragment connecting them. As one would expect, in  $\alpha$ -dicarbonyl compounds the splitting between the  $n$  orbitals is large, namely 1.8 eV. In some  $\gamma$ -diketones such as *p*-quinone, one still finds, however, a value of 0.7 eV. The splitting between the  $n$  orbitals gets significantly lowered if the two carbonyl groups are coaxial, but their  $2p_n$  nodal planes are perpendicular to each other. In planar  $\beta$ -diketones the splitting between the  $\pi^*$  orbitals is small, but may increase to an effective value of 0.4 eV when they are skewed.

Our calculations agree well with measured electronic spectra and CD. data. An electrochromism experiment on camphorquinone convincingly supports our conclusions on  $\alpha$ -dicarbonyl compounds.

**1. Einleitung.** – Die Elektronenspektren von Dicarbonylverbindungen haben mehrfach zu experimentellen [1]–[9] und theoretischen [10]–[14] Untersuchungen Anlass gegeben. Von besonderem Interesse ist die Lage der angeregten  $n \rightarrow \pi^*$ -Singulettzustände, und ein grosser Teil der experimentellen Arbeit zielt darauf, ihre Symmetrie und Lage abzuklären. Insbesondere stellt sich die Frage, wann und weshalb Diketone oft viel langwelligere Absorptionsmaxima zeigen als einfache oder auch  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Ketone. Beispielsweise findet man das erste Absorptionsmaximum im Elektronenspektrum von Glyoxal bei 450 nm, in demjenigen von Acrolein aber erst bei 330 nm. Bei fast allen Überlegungen ging man von einem MO-Bild aus, das  $\pi$ - und  $\sigma$ -Elektronen getrennt betrachtet. Insbesondere wurden die nichtbindenden Orbitale der Carbonylgruppen durch einfache  $2p$ -Funktionen auf den Sauerstoffatomen angenähert. Eine Abschätzung der Wechselwirkung solcher  $n$ -Orbitale führt selbst für  $\alpha$ -Diketone mit *cis*-ständigen Carbonylgruppen zu Werten von nur etwa  $100 \text{ cm}^{-1}$  [15]. Damit erhält man nahezu entartete Singulettzustände für Elektronen-

übergänge aus der symmetrischen und der antisymmetrischen Kombination beider Orbitale. Experimentell wurden jedoch in keinem Fall für  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen praktisch entartete Singulettzustände für die langwelligste Bande eindeutig nachgewiesen, weder durch Analyse der Feinstruktur von UV.-Spektren [8] noch auf Grund von Depolarisationsmessungen an Kristallen [16], wo *Davydov*-Aufspaltungen nicht ausgeschlossen werden können. Die Frage ist deshalb immer noch offen, ob und wann den beobachteten  $n \rightarrow \pi^*$ -Banden von Dicarbonylverbindungen ein oder zwei elektronische Singulett-Singulett-Übergänge zuzuordnen sind.

Es ist klar, dass zum Verständnis der Elektronenspektren von Dicarbonylverbindungen eine bessere Kenntnis der elektronischen Struktur auch des Grundzustandes unerlässlich ist. Eine solche kann nur durch Rechenverfahren gewonnen werden, die alle Valenzelektronen berücksichtigen. Im Zusammenhang mit der Berechnung der optischen Aktivität wurden bereits EH-Rechnungen und CNDO-Rechnungen an  $\alpha$ -Diketonen durchgeführt [11] [14]. In der vorliegenden Arbeit untersuchen wir allgemein den Zusammenhang zwischen der elektronischen Struktur des Grundzustandes und den Eigenschaften der tieferen angeregten Singulettzustände von  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Dicarbonylverbindungen mit der SCF-MO-CNDO-CI-Methode. Durch Messung der Elektrochromie und des Zirkulardichroismus erbringen wir den experimentellen Nachweis, dass unsere im Gegensatz zu den bisherigen Annahmen stehenden Überlegungen grundsätzlich richtig sind.

**2. Angeregte Zustände und Orbitallage von Dicarbonylverbindungen im MO-CI-Bild.** – Im Rahmen der MO-CI-Methode erhält man die Wellenfunktionen der angeregten Zustände als Linearkombinationen von einfach angeregten *Slater*-Determinanten in einer Basis von SCF-Molekelorbitalen des Grundzustandes. Die verwendeten Parameter sind aus dem Anhang ersichtlich. Der Beitrag, den einzelne Konfigurationen zu einem bestimmten Singulettzustand liefern, hängt von ihrer Energie und Symmetrie ab. Neben der Gesamtsymmetrie der Molekeln spielen auch lokale Symmetrien eine wichtige Rolle. Sehr oft mischen sich nur solche Konfigurationen stark miteinander, welche ähnliche Knotenverhältnisse aufweisen oder im wesentlichen aus denselben Basisfunktionen bestehen. Für die  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge von Carbonylverbindungen ist dies in besonderem Masse der Fall. Aus der Kenntnis der relativen energetischen Lage und Symmetrie einiger weniger kanonischer Orbitale lassen sich deshalb die wesentlichen qualitativen Merkmale der tieferen angeregten Singulettzustände solcher Verbindungen diskutieren.

In vielen der von uns berechneten Molekeln fehlt eine Spiegelebene, welche die strenge Unterteilung von Orbitalen in  $\pi$  und  $\sigma$  (bzw.  $n$ ) ermöglicht. Wir werden diese Bezeichnungen jedoch auch in diesen Fällen verwenden. Ausschlaggebend ist die lokale Symmetrie der Orbitale im Bereich der beiden Carbonylgruppen. Bei den  $\pi$ -Orbitalen stehen die  $2p$ -Funktionen senkrecht zu den Ebenen der Carbonylgruppen, bei den  $n$ -Orbitalen liegen sie in diesen Ebenen und quer zu den C–O-Bindungsachsen und weisen auf den Sauerstoffatomen die grösste Elektronenpopulation auf. Der  $1s$ -Anteil der Wasserstoffatome und der  $2s$ -Anteil der Hauptatome ist meist gering und liegt im allgemeinen unter 5%.  $n$ -Orbitale in Carbonylverbindungen lassen sich deshalb oft qualitativ befriedigend durch die  $2p$ -Funktionen der Hauptatome allein darstellen.

In Fig. 1 sind die Verhältnisse miteinander verglichen, wie sie für ein einfaches Keton, ein  $\alpha,\beta$ -ungesättigtes Keton und ein  $\alpha$ -Diketon gefunden werden. Während in einem einfachen Keton der niedrigste angeregte Singulettzustand vorwiegend aus *einer* einfach angeregten Konfiguration vom  $n \rightarrow \pi^*$ -Typ besteht, tragen in einem  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Keton *zwei* Konfigurationen massgeblich dazu bei. Sie entsprechen den Einelektronenübergängen vom höchsten  $n$ -Orbital zu den beiden  $\pi^*$ -Orbitalen. In einem Diketon sind zwei  $n$ -Orbitale und mindestens zwei  $\pi^*$ -Orbitale zu berücksichtigen, wobei *vier* einfach angeregte Konfigurationen entscheidend sind. Dies trifft für Dicarbonylverbindungen allgemein zu.

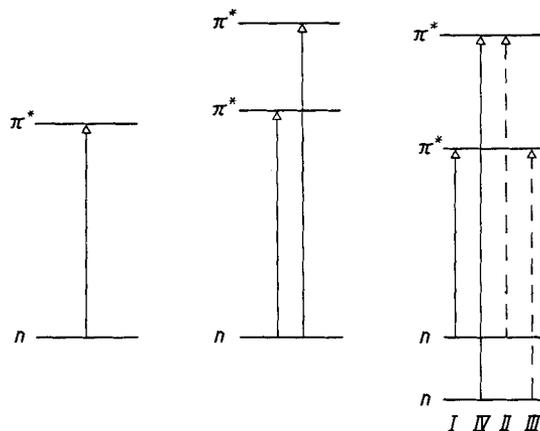


Fig. 1. Einfach angeregte Hauptkonfigurationen der langwelligen Übergänge in einem gesättigten Keton, einem  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Keton und einem  $\alpha$ -Diketon

Wir wollen zur Vereinfachung der folgenden Diskussion annehmen, dass der Dicarbonylchromophor lokal mindestens  $C_2$ - oder  $C_s$ -Symmetrie hat. Dann können nur die tiefstliegende Konfiguration I und die höchstliegende IV sowie die beiden mittleren II und III sich miteinander mischen<sup>1)</sup>. Für das Energieschema kann man drei praktisch wichtige Fälle unterscheiden<sup>2)</sup>:

*Fall A:* Grosse und vergleichbare Aufspaltung zwischen den beiden  $n$ - und  $\pi^*$ -Orbitalen.

*Fall B:* Keine oder nur geringe Aufspaltung zwischen einem oder beiden Orbitalpaaren.

*Fall C:* Mittlere Aufspaltung zwischen dem einen Orbitalpaar und mittlere oder grosse zwischen dem anderen.

<sup>1)</sup> Siehe Ref. [14], Fig. 6.

<sup>2)</sup> Anstelle der Energiedifferenzen der virtuellen  $\pi^*$ -Orbitale verwenden wir die Differenz der Anregungsenergien  $E_{n\pi^*}$  der Konfigurationen I und II in Fig. 1:

$$E_{n\pi^*} = \epsilon_{\pi^*} - \epsilon_n - J_{n\pi^*} + 2K_{n\pi^*}.$$

Im allgemeinen gilt recht gut

$$E_{n\pi^*}^{\text{II}} - E_{n\pi^*}^{\text{I}} \approx E_{n\pi^*}^{\text{IV}} - E_{n\pi^*}^{\text{III}}.$$

Über die energetische Lage der Singulettzustände lassen sich einige allgemeine Aussagen machen:

– In allen drei Fällen ergeben sich immer nur *zwei* relativ tiefliegende angeregte Zustände, welche sich durch die Kombinationen I + IV und II + III darstellen lassen. Die Kombinationen I-IV und II-III führen zu wesentlich höherliegenden Singulettzuständen, die wir hier nicht diskutieren, da meist andere angeregte Zustände tiefer liegen.

– Die Kombination II + III führt fast immer zu einem elektronischen Übergang mit ähnlicher Energie wie der  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang der entsprechenden Monocarbonylverbindung. Es ist dies verständlich, wenn wir uns das Orbitalschema vor und nach der Wechselwirkung der Carbonylgruppen anhand Fig. 1 vergegenwärtigen.

– Die Energie der Kombination I + IV hängt stark vom Ausmass der Kopplung der Carbonylgruppen ab. Im Fall A ergibt I + IV einen Singulettzustand, der 1–1,5 eV tiefer liegt als der Singulettzustand der Kombination II + III. Im Fall B ist I + IV nahezu oder exakt entartet mit II + III. Im Fall C liegt I + IV tiefer als II + III. Die experimentell gefundene Energiedifferenz zwischen den Übergängen, die I + IV und II + III entsprechen, ist meist von der gleichen Grösse wie die Energiedifferenz der beiden tiefsten einfach angeregten Konfigurationen in unserer Rechnung. Nach dem CI-Schritt erhalten wir im Rahmen der CNDO-Näherung mit unseren Parametern im allgemeinen eine zu kleine Aufspaltung für die zwei Singulettzustände.

**3. Die Wechselwirkung von zwei Carbonylgruppen.** – Die Orbitalschemata für die Fälle A, B und C, welche zu den verschiedenartigen UV.-Spektren von Dicarbonylverbindungen führen, ergeben sich durch unterschiedliche Wechselwirkung der beiden Carbonylgruppen in der Molekel. Die Wechselwirkung hängt von der relativen geometrischen Anordnung der Carbonylgruppen und von der Art des sie verbindenden Molekelbruchstücks ab. Es ist für eine Einteilung der Dicarbonylverbindungen deshalb notwendig, die Wechselwirkung der  $\pi^*$ - und  $n$ -Orbitale der beiden Carbonylgruppen zu untersuchen und die Struktur der Molekelorbitale in den Fällen A, B und C zu kennen.

*3.1.  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen.*  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen mit koplanaren oder nicht allzu stark gegeneinander verdrehten Carbonylgruppen fallen unter die Kategorie A. Die beiden  $\pi^*$ -Orbitale eines einfachen Diketons oder Dialdehyds entsprechen qualitativ den Orbitalen  $\pi_3$  und  $\pi_4$  in Butadien, und die berechnete Energiedifferenz von 3,2 eV in *trans*- oder in *cis*-Glyoxal ist von der erwarteten Grössenordnung. Ebenso stimmt die berechnete Energiedifferenz von 1,8 eV zwischen den  $n$ -Orbitalen gut mit dem photoelektronenspektroskopisch gemessenen Wert von 1,6 eV überein [17]. Das bezüglich der zweizähligen Achse des Chromophors symmetrische  $n$ -Orbital liegt höher als das antisymmetrische (Fig. 2). Wir haben die Struktur dieser Orbitale ebenso wie die Lage und Symmetrie der angeregten Zustände bereits an anderer Stelle behandelt [11] [14].

Der grosse Energieunterschied der  $n$ -Orbitale in  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen beruht nur teilweise auf einer besonderen Destabilisierung des höherliegenden  $n$ -Orbitals infolge Wechselwirkung zwischen den nichtbindenden Sauerstofforbitalen. Beispielsweise zeigt das höchste  $n$ -Orbital hinsichtlich berechneter Energie und gemessenem

Ionisationspotential [18] ähnliche Werte in den isoelektronischen Molekeln Glyoxal und Acrolein. Als typisches Merkmal der  $n$ -Orbitale in Carbonyl- und Dicarbonyl-Verbindungen finden wir quer zur C–O-Bindung einen Knoten. Eine Ausnahme bildet das tieferliegende  $n$ -Orbital in  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen. Wir führen die relativ stabile Lage dieses Orbitals und damit die grosse Energiedifferenz der  $n$ -Orbitale in  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen auf das Fehlen einer solchen Knotenfläche zurück.

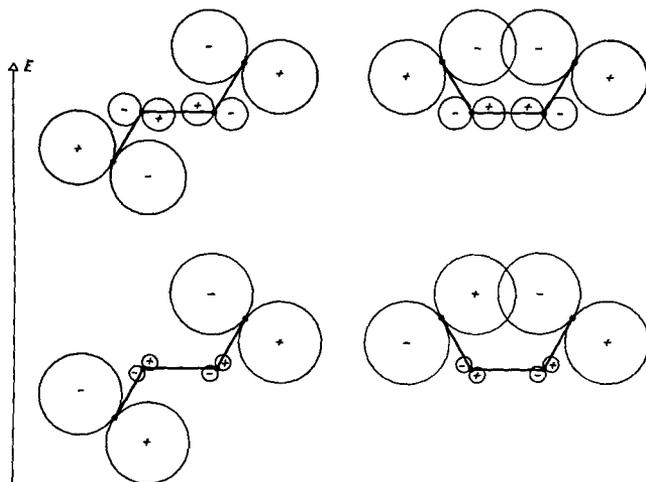


Fig. 2. Die  $n$ -Orbitale von *trans*- und *cis*-Glyoxal als Beispiel für die Knotenverhältnisse in  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen

In allen Figuren sind  $2s$ -Anteile unter 1% weggelassen worden. Der Radius der Kreise ist proportional dem entsprechenden LCAO-Koeffizienten

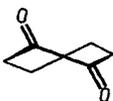
Die niedrige Energie des tiefsten angeregten Singulettzustandes in  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen muss also vorwiegend auf der Lage der  $\pi^*$ -Orbitale beruhen. Vergleicht man Glyoxal und Acrolein, so ist offensichtlich die stärkere Wechselwirkung der  $\pi^*$ -Orbitale von zwei Carbonylgruppen massgebend, verglichen mit der Wechselwirkung einer Carbonyl- und einer Vinylgruppe. Diese Argumentation wird erhärtet durch die Lage der Singulettzustände bei einer Verdrehung des Dicarbonylchromophors um  $90^\circ$  [14]. Hierdurch wird die Kopplung der  $\pi^*$ -Orbitale reduziert, die Lage der  $n$ -Orbitale ändert sich kaum. In  $\alpha$ -Diketonen werden die  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge in diesem Fall bei 300 nm gefunden [3]. Dicarbonylverbindungen mit einer solchen Anordnung der Carbonylgruppen gehören allgemein zur Kategorie B (starke Aufspaltung der  $n$ -Orbitale, verschwindende Aufspaltung der  $\pi^*$ -Orbitale).

Die berechneten Energien der tiefsten angeregten Singulettzustände weiterer typischer planarer und nichtplanarer  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen stimmen allgemein gut mit den experimentellen Absorptionsmaxima überein (Tab. 1). Cyclohexan-1,2-dion weist zwei aus der koplanaren Lage verdrehte Ketogruppen auf. Die Rechnung ergibt eine gegenüber der planaren Anordnung deutlich verminderte  $\pi^*$ ,  $\pi^*$ -Wechselwirkung, was durch die Beobachtung an 3,3,6,6-Tetramethylcyclohexan-1,2-dion bestätigt wird [3].

Tabelle 1.  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen

Die berechneten Energien der  $n$ -Orbitale, der beiden tiefsten angeregten Konfigurationen vom höheren  $n$ -Orbital aus, und der zwei tiefsten angeregten Singulettzustände

Verbindung	$n$ -Orbitale		$n \rightarrow \pi^*$		Singulettzustände	
	Sym.	Energie [eV]	Sym.	Energie [eV]	Sym.	Energie [eV]
Glyoxal	$a_g$	-12,953	$a_g \rightarrow a_u$	3,747	$A_u$	2,956
<i>trans</i> , $C_{2h}$	$b_u$	-14,800	$a_g \rightarrow b_g$	6,950	$B_g$	3,958
Glyoxal	$a$	-12,775	$a \rightarrow a$	5,072	$A$	3,728
90°, $C_2$	$b$	-14,691	$a \rightarrow b$	5,082	$B$	3,729
Glyoxal	$a_1$	-12,802	$a_1 \rightarrow b_2$	3,609	$B_2$	2,864
<i>cis</i> , $C_{2v}$	$b_1$	-14,602	$a_1 \rightarrow a_2$	6,789	$A_2$	3,839
Oxalsäure	$a_g$	-12,647	$a_g \rightarrow a_u$	4,826	$A_u$	4,174
$C_{2h}$	$b_u$	-14,488	$a_g \rightarrow b_g$	7,391	$B_g$	5,190
Orthobenzochinon	$a_1$	-12,028	$a_1 \rightarrow b_2$	3,480	$B_2$	2,451
$C_{2v}$	$b_1$	-13,911	$a_1 \rightarrow a_2$	7,095	$A_2$	3,616
Cyclohexan-1,2-dion (I)	$a$	-11,992	$a \rightarrow b$	3,710	$B$	2,915
$C_2$	$b$	-13,678	$a \rightarrow a$	5,952	$A$	3,714
3,5-Dimethyl-1,2-dioxo-						
cyclopentan	$a$	-11,687	$a \rightarrow b$	3,518	$B$	2,814
$C_2$	$b$	-13,894	$a \rightarrow a$	6,366	$A$	3,991
1,4-Oxido-2,3-dioxo-butan	$a_1$	-12,240	$a_1 \rightarrow b_2$	3,493	$B_2$	2,789
$C_{2v}$	$b_1$	-14,462	$a_1 \rightarrow a_2$	6,318	$A_2$	3,947

I Cyclohexan-  
1,2-dion

Die bathochrome Verschiebung der langwelligsten Absorptionsbande beim Übergang von gesättigten *cis*-Diketonen [7] ( $\sim 500$  nm) zu Orthobenzochinon [6] ( $\sim 600$  nm) kommt in der Rechnung in einer um 0,4 eV tieferen Lage des  $n\text{-}\pi^*$  Singulettzustandes in Orthobenzochinon, verglichen mit *cis*-Glyoxal, zum Ausdruck. Die Energieerniedrigung ergibt sich im Benzochinon durch Beimischung weiterer  $n \rightarrow \pi^*$ -Konfigurationen zu den diskutierten Konfigurationen I und IV (s. 2).

Ebenfalls gut wird die experimentell gefundene hypsochrome Verschiebung der beiden tiefsten Singulettzustände beim Übergang von *trans*-Glyoxal zu Oxalsäure [1] durch eine um 1,2 eV höhere Lage des betreffenden Singulettzustandes wiedergegeben.

3.2.  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen.  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen gehören zur Kategorie B oder C. Allgemein ist die berechnete Aufspaltung der  $n$ -Orbitale stärker von der Art der berechneten Molekel abhängig als in  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen. Mit Ausnahme spezieller Anordnungen der Ketogruppen wie in Cyclobutan-1,3-dion liegt das antisymmetrische  $n$ -Orbital höher als das symmetrische (Fig. 3). Die Energiedifferenz beträgt in  $\beta$ -Diketonen etwa 0,5 eV. Die Aufspaltung der  $\pi^*$ -Orbitale ist sehr stark geometrieabhängig. Fig. 4 gibt die bei Propan-1,3-dion gefundenen Verhältnisse wieder. Wir haben die beiden Carbonylgruppen von der Lage I nach II

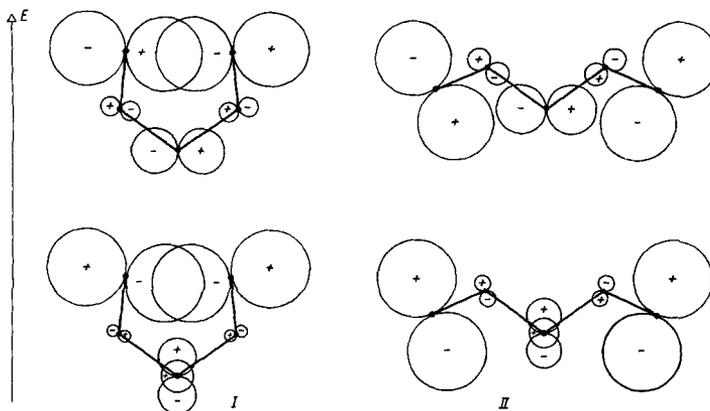


Fig. 3. Die n-Orbitale von Propan-1,3-dion

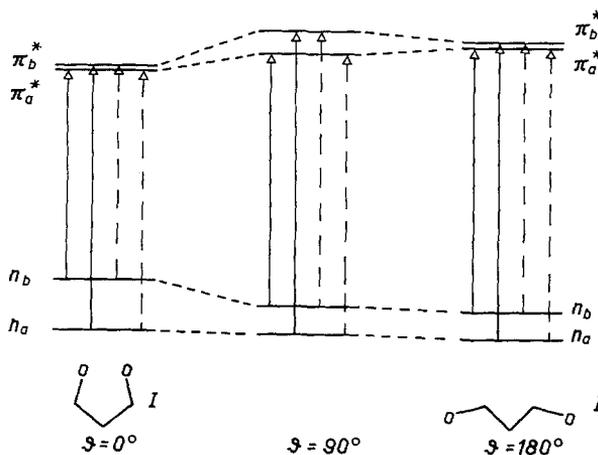


Fig. 4. Die Lage einfach angeregter Konfigurationen in  $\beta$ -Diketonen mit verschiedener Anordnung der Ketogruppen

Für die Definition von  $\vartheta$  siehe Text und Fig. 5

so gegeneinander verdreht, dass die eine Gruppe dabei oberhalb der Ebene C1–C2–C3 und die andere unterhalb dieser Ebene zu liegen kommt.  $\vartheta$  charakterisiert den Diederwinkel zwischen den Ebenen O1–C1–C2 und C1–C2–C3 bzw. O2–C3–C2 und C1–C2–C3.

Bei einer koplanaren Anordnung der Ketogruppen ist die Energiedifferenz der  $\pi^*$ -Orbitale minimal. Solche Diketone oder Dialdehyde gehören zur Kategorie B. Man findet im UV.-Spektrum derartiger nichtenolisierter Verbindungen nur eine  $n-\pi^*$ -Bande [19], welche also der Überlagerung zweier verschiedener elektronischer Übergänge entsprechen muss. Bei einer Verdrehung der Carbonylgruppen resultiert für die  $2p_\pi$ -Orbitale der Kohlenstoffatome 1 und 3 eine erhebliche Überlappung (Fig. 5), was zu einer grösseren Stabilität des symmetrischen  $\pi^*$ -Orbitals gegenüber dem antisymmetrischen führt. Ein solches  $\beta$ -Diketon gehört also zur Kategorie C,

Tabelle 2.  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen

Verbindung	$n$ -Orbitale		$n \rightarrow \pi^*$		Singulett-zustände	
	Sym.	Energie [eV]	Sym.	Energie [eV]	Sym.	Energie [eV]
Propan-1,3-dion (I, Fig. 4) $C_{2v}$	$b_1$	-12,356	$b_1 \rightarrow a_2$	5,634	$B_2$	3,865
	$a_1$	-13,410	$b_1 \rightarrow b_2$	5,695	$A_2$	3,879
Propan-1,3-dion $90^\circ, C_2$	$b$	-12,934	$b \rightarrow a$	6,277	$B$	3,966
	$a$	-13,420	$b \rightarrow b$	6,618	$A$	4,006
Propan-1,3-dion (II, Fig. 4), $C_{2v}$	$b_1$	-12,999	$b_1 \rightarrow a_2$	6,492	$B_2$	3,907
	$a_1$	-13,599	$b_1 \rightarrow b_2$	6,505	$A_2$	3,908
Spiro[4.4]nonan-1,6-dion $C_2$ (II)	$b$	-12,054	$b \rightarrow a$	5,995	$B$	3,860
	$a$	-12,508	$b \rightarrow b$	6,081	$A$	3,879
Cyclobutan-1,3-dion $D_{2h}$	$b_{2u}$	-11,695	$b_{2u} \rightarrow b_{2g}$	5,445	$A_u$	3,818
	$b_{1g}$	-12,608	$b_{2u} \rightarrow b_{1u}$	5,463	$B_{3g}$	3,821
Bernsteinsäureanhydrid $C_{2v}$	$b_1$	-13,184	$b_1 \rightarrow a_2$	6,728	$B_2$	4,533
	$a_1$	-13,367	$b_1 \rightarrow b_2$	6,959	$A_2$	4,550

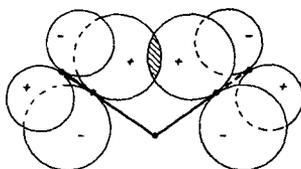
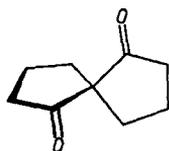


Fig. 5. Die direkte Überlappung der  $2p_{\pi}$ -Orbitale auf C1 und C3 in einer  $\beta$ -Dicarbonylverbindung. Die Carbonylgruppen weisen einen Diederwinkel  $\theta$  von  $90^\circ$  gegenüber der Ebene C1-C2-C3 auf. Gezeichnet ist das stabilere  $\pi^*$ -Orbital

und der tiefstliegende angeregte Singulettzustand sollte  $B$ -Symmetrie haben, der nächste  $A$ -Symmetrie. (-)-(5*S*)-Spiro[4.4]nonan-1,6-dion zeigt eine solche Anordnung der beiden Ketogruppen. Bereits im UV.-Spektrum findet man eine Andeutung von zwei Übergängen [20]. Das CD.-Spektrum (Fig. 6) bestätigt unsere Rechnungen. Der tiefste Singulettzustand führt in diesem linkshändigen Chromophoren zu einem negativen, der nächste zu einem positiven Cotton-Effekt [14] [21].

Ein interessantes Beispiel ist Cyclobutan-1,3-dion bzw. die entsprechende Tetramethylverbindung (Fig. 7). Die energetische Lage des  $n$ -Orbitals, das der antisymmetrischen Kombination der beiden  $n$ -Orbitale der Ketogruppen entspricht, ist vergleichbar mit der Lage des höchsten  $n$ -Orbitals in Propan-1,3-dion. In Cyclobutan-1,3-dion wird aber das symmetrische  $n$ -Orbital durch antibindende Wechselwirkung zwischen den Methylen-Kohlenstoffatomen destabilisiert und kommt so höher zu



II (-)-(5*S*)-Spiro  
[4.4]nonan-  
1,6-dion

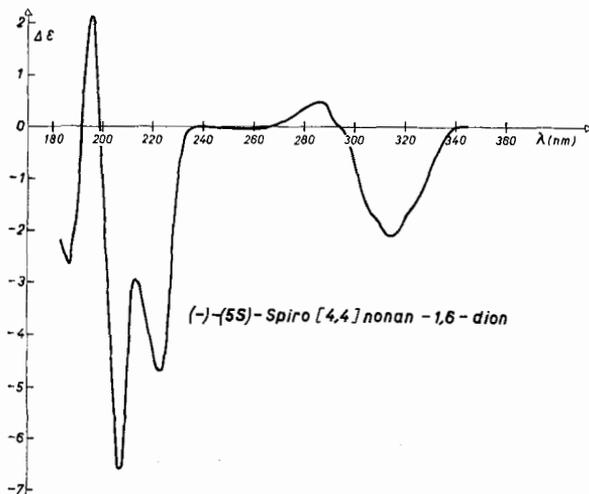


Fig. 6. Das CD.-Spektrum von  $(-)-(5S)$ -Spiro[4.4]nonan-1,6-dion  
 Der Verdrehungssinn der Ketogruppen entspricht Fig. 5

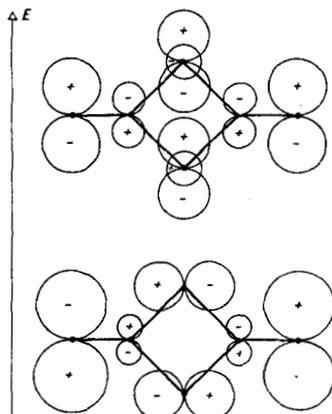


Fig. 7. Die n-Orbitale von Cyclobutan-1,3-dion

liegen als das antisymmetrische. Die  $\pi^*$ -Orbitale zeigen keine nennenswerte Aufspaltung, und das UV.-Spektrum sollte vom Typus B sein.

In Bernsteinsäureanhydrid ist im Vergleich mit den erwähnten  $\beta$ -Diketonen die Methylengruppe zwischen deren  $\beta$ -ständigen Carbonylgruppen durch ein Sauerstoffatom ersetzt. Die berechnete  $n, n$ -Aufspaltung ist mit 0,18 eV in dieser Verbindung klein. Die  $\pi^*, \pi^*$ -Aufspaltung wächst wie zu erwarten an, nämlich auf 0,23 eV. In Anhydriden oder Imiden dieses Typs sollte der tiefste angeregte Singulettzustand  $B_2$ -Symmetrie haben.

Eine  $\beta$ -Dicarbonylverbindung mit einer speziellen Anordnung der Ketogruppen liegt im Kohlensuboxid vor. Die « $n$ »- und « $\pi$ »-Orbitale transformieren sich nach entarteten Darstellungen der Punktgruppe  $D_{\infty h}$ , die Molekel gehört also zur Kategorie B. Wir können sie als Vertreter von Verbindungen auffassen, bei welchen die eine

Carbonylgruppe in der Knotenebene der  $2p$ -Orbitale der anderen liegt (Fig. 8). Ganz allgemein erwarten wir für Molekeln mit einer derartigen Anordnung der Carbonylgruppen auch dann eine verminderte Wechselwirkung der  $n$ -Orbitale, wenn sie nicht zu einer Punktgruppe mit entarteten Darstellungen gehören.

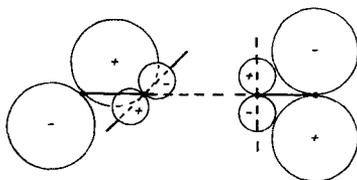


Fig. 8. Anordnung von zwei Carbonylgruppen bei der die eine in der  $2p$ -Knotenebene der andern liegt

3.3. Konjugierte  $\gamma$ -Dicarbonylverbindungen. Bei konjugierten Carbonylgruppen erwarten wir im allgemeinen Fall immer eine erhebliche Energiedifferenz zwischen den  $\pi^*$ -Orbitalen. Wir haben andererseits auch zwischen den  $n$ -Orbitalen beträchtliche Energiedifferenzen gefunden, nämlich 0,49 eV in Buten-1,4-dion und 0,73 eV in Parabenzochinon. Buten-1,4-dion haben wir mit der gleichen geometrischen Anordnung der Carbonylgruppen berechnet wie sie in Parabenzochinon vorliegt. In beiden Molekeln erscheint das antisymmetrische  $n$ -Orbital am höchsten. Die Knotenlagen der  $n$ -Orbitale sind in beiden Molekeln gleich (Fig. 9). Die Systeme gehören also beide

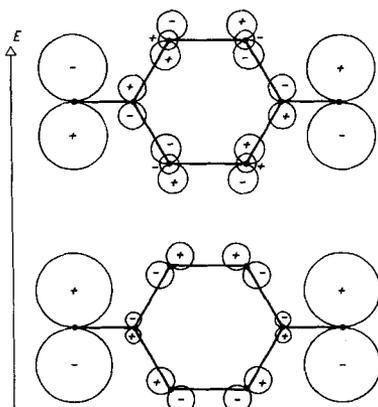


Fig. 9. Die Knotenverhältnisse der  $n$ -Orbitale in Parabenzochinon und Cyclohexan-1,4-dion

zur Kategorie C, und es sollten deshalb zwei  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge getrennt beobachtbar sein [4]. In Parabenzochinon ( $D_{2h}$ ) haben wir die Energie der zwei tiefsten angeregten Singulettzustände zu 3,08 eV ( $B_{3g}$ ) und 3,39 eV ( $A_u$ ) berechnet. Die experimentelle Energiedifferenz ist nach unseren Erfahrungen mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Diketonen gewöhnlich grösser als mit den im Anhang aufgeführten Parametern berechnet. Eine Berechnung dieser Energien mit dem in Ref. [11] verwendeten Parametersatz ergibt 2,67 eV. bzw. 3,50 eV.

Diese Resultate stehen im Widerspruch zu früheren experimentellen [9] und theoretischen [10] [13] Untersuchungen. Photoelektronenspektroskopische Messungen der  $n$ - und  $\pi$ -Orbitallage stimmen jedoch sehr gut mit unseren Rechnungen überein

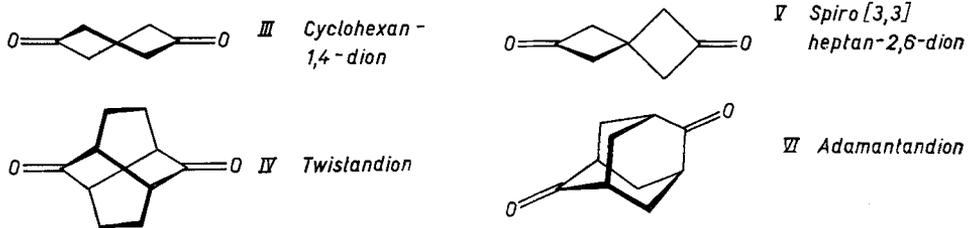
Tabelle 3.  $\gamma$ - und  $\delta$ -Dicarbonylverbindungen

Verbindung	n-Orbitale		$n \rightarrow \pi^*$		Singulettzustände	
	Sym.	Energie [eV]	Sym.	Energie [eV]	Sym.	Energie [eV]
Parabenzochinon $D_{2h}$	$b_{1g}$	-12,532	$b_{1g} \rightarrow b_{2g}$	4,180	$B_{3g}$	3,082
	$b_{2u}$	-13,268	$b_{1g} \rightarrow b_{1u}$	7,461	$A_u$	3,391
Buten-1,4-dion $C_{2v}$	$b_1$	-13,072	$b_1 \rightarrow a_2$	5,392	$B_2$	3,581
	$a_1$	-13,562	$b_1 \rightarrow b_2$	7,373	$A_2$	3,707
Cyclohexan-1,4-dion Sessel, $C_{2h}$	$b_g$	-12,480	$b_g \rightarrow b_u$	6,140	$A_u$	3,822
	$a_u$	-12,840	$b_g \rightarrow a_g$	6,856	$B_g$	3,855
Cyclohexan-1,4-dion Wanne, $C_{2v}$	$a_2$	-12,265	$a_2 \rightarrow b_1$	6,102	$B_2$	3,830
	$b_2$	-12,955	$a_2 \rightarrow a_1$	6,144	$A_2$	3,833
Cyclohexan-1,4-dion Twist-Wanne, $C_2$	$a$	-12,528	$a \rightarrow a$	6,424	$A$	3,741
	$b$	-12,898	$a \rightarrow b$	6,470	$B$	3,742
Cyclohexan-1,4-dion Twist, $D_2$ (III)	$b_1$	-12,712	$b_1 \rightarrow b_1$	6,544	$A$	3,793
	$b_2$	-12,859	$b_1 \rightarrow b_2$	6,833	$B_3$	3,796
Twistandion $D_2$ (IV)	$b_2$	-12,218	$b_2 \rightarrow b_1$	6,554	$B_3$	3,969
	$b_1$	-12,268	$b_2 \rightarrow b_2$	6,817	$A$	3,972
1,4-Dioxan-2,5-dion $C_2$	$a$	-13,173	$a \rightarrow a$	6,953	$A$	4,657
	$b$	-13,523	$a \rightarrow b$	7,310	$B$	4,672
Spiro[3.3]heptan-2,3-dion $D_{2d}$ (V)	$e$	-12,259	$e \rightarrow e$	6,427	$E$	3,911
	$e$	-12,259	$e \rightarrow e$	6,427	$E$	3,911

[22]. Wir halten deshalb die von *Sidman* auf Grund von Kristall-Absorptionsspektren vorgenommene Zuordnung von zwei  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen zur langwelligsten Absorptionsbande von Parabenzochinon nicht für richtig (2,5 und 2,6 eV für die O-O-Übergänge, bzw. 2,8 eV für das *Franck-Condon*-Maximum). Der  $A_u$ -Übergang liegt nach unserer Auffassung vielmehr unter der langwelligen Flanke der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge. In Übereinstimmung mit den Resultaten von *Leibovici* [13] [23] hat der langwelligste  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang nach unseren Rechnungen  $B_{1g}$ -Symmetrie. Er wird normalerweise der im experimentellen Spektrum bei 4,3 eV gefundenen Schulter mit  $\epsilon \sim 300$  zugeordnet [23].

3.4. *Nichtkonjugierte  $\gamma$ - und  $\delta$ -Dicarbonylverbindungen.* In unkonjugierten  $\gamma$ - und  $\delta$ -Dicarbonylverbindungen hängt die  $n, n$ - und  $\pi^*, \pi^*$ -Aufspaltung sehr stark von der Molekelgeometrie ab. Im Gegensatz zur  $n, n$ -Aufspaltung ist die  $\pi^*, \pi^*$ -Aufspaltung im allgemeinen nur klein und führt deshalb meist nicht zu getrennt beobachtbaren Übergängen im Elektronenspektrum. Insbesondere gehören planare unkonjugierte  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ - und höhere Diketone oder Dialdehyde immer zur Kategorie B. Eine verstärkte  $\pi^*, \pi^*$ -Wechselwirkung tritt bei unplanaren Molekeln dann auf, wenn sich die  $\pi^*$ -Orbitale der Carbonylgruppen wie in verdrehtem Propan-1,3-dion direkt überlappen (siehe Fig. 5), wenn die  $\pi^*$ -Orbitale eine erhebliche  $\sigma$ -Überlappung mit dem nichtplanaren Molekelgerüst aufweisen, oder wenn zwischen den Carbonylgruppen ein Molekelbruchstück mit doppelbindungsähnlichem Charakter liegt [24] (z. B. ein Cyclopropan- [25] oder Epoxidring). Den letztgenannten Fall haben wir hier nicht näher untersucht.

Als Beispiel für die Konformationsabhängigkeit [26] der  $n, n$ - und  $\pi^*, \pi^*$ -Aufspaltung haben wir Cyclohexan-1,4-dion betrachtet. Die Knotenlage und energetische Reihenfolge der  $n$ -Orbitale ist immer identisch mit derjenigen in Parabenzochinon. Die Energiedifferenz dieser Orbitale beträgt in der Sesselform ( $C_{2v}$ ) 0,36 eV. In der Wannenförmung ( $C_{2v}$ ) ist sie mit 0,69 eV vergleichbar mit dem Wert für Parabenzochinon. In der Twist-Wannenform ( $C_2$ ) sinkt sie auf 0,37 eV und in der gestreckten Twistform ( $D_2$ ) beträgt sie nur noch 0,15 eV. Beim Übergang von der Wannenförmung zur Twistform kommt die eine Ketogruppe allmählich in die Knotenebene der  $2p$ -Orbitale der anderen zu liegen, nähert sich also einer Lage wie in Kohlenstoffdioxid oder Spiro[3.3]heptan-2,6-dion. Wir führen die Verminderung der  $n, n$ -Wechselwirkung auf diesen Umstand zurück. Unsere Überlegung wird dadurch gestützt, dass wir für die Twistform von 1,4-Dioxan-2,5-dion, einem cyclischen Lactid, eine  $n, n$ -Aufspaltung von 0,35 eV berechnen. Die Knotenflächen dieser Verbindung haben nicht mehr die Symmetrie wie in der Twistform von Cyclohexan-1,4-dion, was zu der erhöhten Aufspaltung Anlass gibt.



Die energetische Reihenfolge der  $\pi^*$ -Orbitale hängt von der Konformation des Cyclohexan-1,4-dion-Rings ab. Für Sessel und Wanne ist für die Wechselwirkung der Orbitale  $\pi_{I}^*$  und  $\pi_{II}^*$  der Ketogruppen I und II die Überlappung mit den  $\sigma$ -Orbitalen der Atome C2, C3 und C5, C6 entscheidend (Fig. 10). Diese Wechselwirkung führt in der Sesselform zur tieferen Energie für die Kombination  $\pi_{I}^* + \pi_{II}^*$ , in der

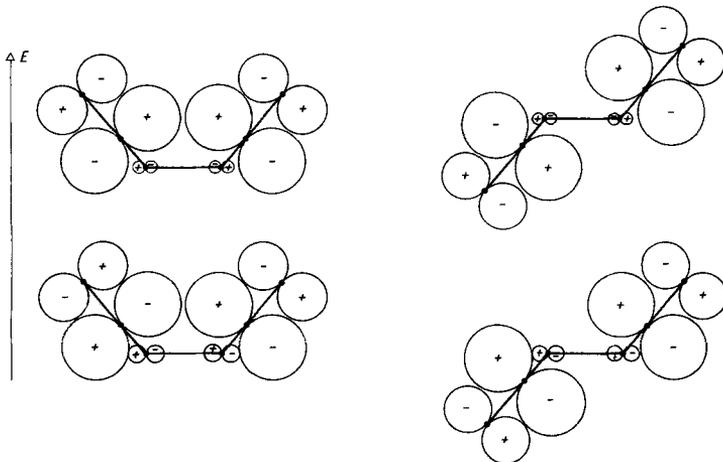


Fig. 10. Die  $\pi^*$ -Orbitale von Cyclohexan-1,4-dion in der Wannenförmung und Sesselförmung entlang der Kette  $O-C-C-C-C-O$  projiziert

Wannenform für  $\pi_1^* - \pi_{II}^*$ . Die Aufspaltung in der Wannenform ist nur klein, weil die direkte Überlappung der  $2p_\pi$ -Funktionen auf C1 und C4 grösser ist und die umgekehrte Reihenfolge der  $\pi^*$ -Orbitale stabilisieren würde. Es scheint also, dass in Cyclohexan-1,4-dion-Systemen  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge nicht getrennt beobachtbar sind, mit Ausnahme vielleicht der Sesselform.

Einen in der Twistform fixierten Cyclohexan-1,4-dion-Ring besitzt Twistandion. Die berechneten Aufspaltungen für die  $n$ - und  $\pi^*$ -Orbitale sind mit den Werten der Twistform von Cyclohexan-1,4-dion vergleichbar. Die Kombination  $\pi_1^* + \pi_{II}^*$  liegt tiefer, wahrscheinlich zufolge der direkten Überlappung der  $\pi^*$ -Orbitale I und II. Ein interessantes experimentelles Beispiel, bei dem die beiden Ketogruppen auf einer gemeinsamen Achse liegen und gegeneinander um  $90^\circ$  gedreht sind, ist das  $\delta$ -Diketon Adamantandion [27]. UV.- und CD.-Spektren zeigen keine nennenswerte Wechselwirkung der Ketogruppen in substituierten Adamantandionen.

**4. Experimentelle Untersuchung eines  $\alpha$ -Diketons.** – Das Campherdiketon VII ist eines der seltenen  $\alpha$ -Diketone, welche weder ein Enol noch ein Hydrat oder ein Acetal bilden. Es eignet sich deshalb für eine eingehendere experimentelle Untersuchung seines Spektrums.

Die beiden Carbonylgruppen liegen nahezu koplanar. Das UV.-Spektrum, das im wesentlichen durch dieses chromophore System bedingt ist, zeigt in Dioxan um 470 nm ( $\epsilon_{\max} = 37$ ) eine Bande und um 300 nm ( $\epsilon_{\max} \approx 15$ ) eine Schulter (vgl. Fig. 11), welche wir gemäss den Ausführungen von Abschnitt 3.1. den zwei  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen stark verschiedener Energie zuordnen. Beide Banden sollten je einem einzelnen elektronischen Übergang entsprechen. Das Übergangsmoment des langwelligeren Übergangs sollte senkrecht zum Dipolmoment und zur «Ebene» des wenig verdrehten chromophoren Systems stehen; das Übergangsmoment der kurzwelligeren Bande sollte parallel zum Dipolmoment orientiert sein.

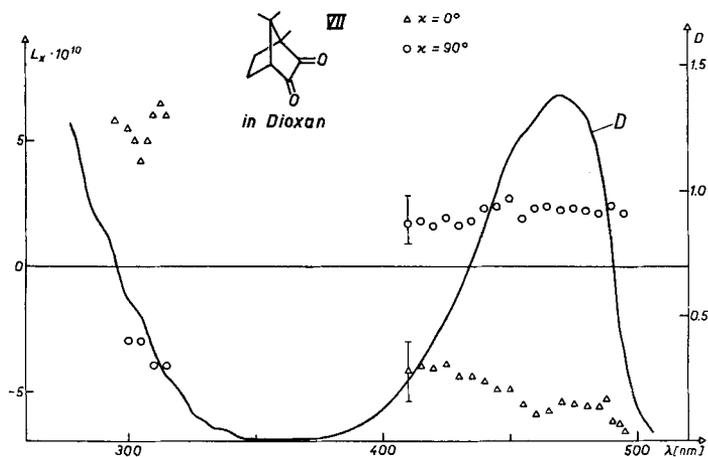


Fig. 11. – Optische Dichte einer Lösung des Campherdiketons in Dioxan

△ Messwerte von  $L_{0^\circ}$ . ○ Messwerte von  $L_{90^\circ}$ . Die Messwerte von  $L_\chi$  wurden an mehreren Lösungen verschiedener optischer Dichte gewonnen

Aus der Beobachtung des Zirkulardichroismus [14] ergaben sich bereits Hinweise darauf, dass jede der beiden Banden nur durch *einen* elektronischen Übergang bedingt ist. Eine eindeutige Bestimmung der Richtungen der Übergangsmomente sowie der experimentelle Nachweis, dass die beiden Banden nicht durch Überlagerung von zwei energetisch benachbarten elektronischen Übergängen bedingt sind, ist durch Messung der Elektrochromie [28] möglich.

Legt man an eine Lösung von polaren Molekeln ein elektrisches Feld, so orientieren sie sich so, dass ihr Dipolmoment bevorzugt in Feldrichtung weist. Für polarisiertes Licht, dessen elektrischer Vektor in der Feldrichtung schwingt, erhöht sich die Absorption gegenüber dem feldfreien Zustand, wenn das Übergangsmoment parallel zum Dipolmoment liegt. Steht das Übergangsmoment senkrecht zum Dipolmoment, so nimmt beim Anlegen des Feldes die optische Dichte ab. Wenn der elektrische Vektor des Lichtes senkrecht zum angelegten elektrischen Feld steht, beobachtet man umgekehrt für einen parallel zum Dipolmoment polarisierten Übergang eine Abnahme und für einen senkrecht zum Dipolmoment polarisierten Übergang eine Zunahme der optischen Dichte. Die Theorie dieses Effektes [29] [30] zeigt, dass die relative Intensitätsänderung bei Einschalten des Feldes  $\Delta I = (I_F - I_{F=0})/I_{F=0}$  des durch eine Lösung der optischen Dichte  $D$  durchtretenden Lichtes der optischen Dichte und dem Quadrat der Feldstärke  $F$  am Ort der Molekel proportional läuft. Die Grösse

$$L_x = -\Delta I/DF^2 \ln 10 \quad (1)$$

wurde daher als Mass für die Grösse dieses Effektes eingeführt.  $\chi$  bezeichnet den Winkel zwischen dem elektrischen Vektor des Messlichtes und dem angelegten statischen elektrischen Feld. Gemäss [30] hängt die Grösse von  $L_x$  vom Dipolmoment im Grundzustand  $\mu$ , vom Einheitsvektor  $m$  in Richtung des Übergangsmomentes und von der Temperatur  $T$  ab:

$$L_x = \frac{(3 \cos^2 \chi - 1)}{30 k^2 T^2} [3 (m \cdot \mu)^2 - \mu^2]. \quad (2)$$

In diesem Ausdruck wurden für das hier behandelte Problem unwichtige Terme weggelassen.

Aus (2) folgt, dass für einen parallel zum Dipolmoment  $\mu$  polarisierten Übergang  $L_{0^\circ}$  positiv sein muss und  $L_{0^\circ} = -2 L_{90^\circ}$  gilt. Für einen senkrecht zu  $\mu$  polarisierten Übergang wird  $L_{0^\circ}$  negativ, und man erwartet ebenfalls  $L_{0^\circ} = -2 L_{90^\circ}$ .

Die in Fig. 11 eingezeichneten Messwerte von  $L_x$  zeigen eindeutig, dass im ganzen Bereich der langwelligen Bande das Übergangsmoment senkrecht zum Dipolmoment steht, während im Bereich der kurzwelligen Bande das Übergangsmoment parallel zum Dipolmoment gerichtet ist. Die Auswertung gemäss (2) liefert ein Dipolmoment der erwarteten Grösse, nämlich  $3,7 \pm 0,4$  D. Würde eine Überlappung von Banden verschiedener Polarisationsrichtungen vorliegen, so wäre die beobachtete annähernde Konstanz der  $L_x$ -Werte im Bereich der beiden Banden kaum möglich und die Auswertung des Dipolmomentes müsste zu einem gegenüber dem erwarteten wesentlich kleineren Wert führen.

Damit finden sich die entsprechend unserer Theorie gemachten Voraussagen für das Campherdiketon VII vollauf bestätigt.

**Anhang.** – *Parametrisierung der CNDO-Berechnungen.* Die Matrixelemente der *Hartree-Fock*-Matrix in einer Basis von *s*- und *p*-Atomorbitalen lauten im CNDO-Formalismus folgendermassen, wenn  $\chi_\mu$  und  $\chi_\nu$  Atomorbitale des Atoms A,  $\chi_\lambda$  ein Orbital des Atoms B ist [31]:

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + (P_{AA} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu}) \cdot \gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} (P_{BB} \gamma_{AB} - V_{AB})$$

$$F_{\mu\nu} = -\frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{AA}$$

$$F_{\mu\lambda} = \beta_{AB} \cdot S_{\mu\lambda} - \frac{1}{2} P_{\mu\lambda} \cdot \gamma_{AB}$$

Für die Einzentrenintegrale  $U_{\mu\mu}$  (Valenzorbitalenergien) und  $\gamma_{AA}$  (Einzentren-Coulomb-Integrale) verwendeten wir Werte, die semiempirisch aus Atomspektren bestimmt wurden [32].

Bei den Zweizentrenintegralen setzten wir wie üblich  $V_{AB} = Z_B \cdot \gamma_{AB}$ . Für die  $\beta_{AB}$  und die  $\gamma_{AB}$  wählten wir die folgenden Parametrisierungen:

$$\beta_{AB} = \frac{\beta'_A + \beta'_B}{2R_{AB}} \cdot K.$$

$K$  hat für  $\sigma$ -ständige Orbitale den Wert 1, für  $\pi$ -ständige den Wert 0,7. Die Werte für  $\beta'$  entsprechen denjenigen von *Wratten* [33].

$$\gamma_{AB} = \gamma_{AB}^{\text{th}} - \alpha \cdot \exp(-\eta \cdot R_{AB}^n),$$

mit  $\eta = 0,71 \text{ \AA}^{-n}$ ,  $n = 1,80$ .

$\gamma_{AB}^{\text{th}}$  ist das analytisch ermittelte Integral ( $s_A(1) s_A(1) | s_B(2) s_B(2)$ ).  $\alpha$  ist die Differenz zwischen  $\gamma_{AA}^{\text{th}}$  und dem entsprechenden semiempirischen Einzentrenintegral. (Falls A und B verschiedenartige Atome sind, so verwenden wir das arithmetische Mittel der semiempirischen Einzentren-Coulomb-Integrale.)

In Tab. 4 sind alle Einzentrenparameter aufgeführt, wobei  $\xi$  der *Slater*-Exponent ist.

Tabelle 4. *Verwendete CNDO-Parameter*

Atom	$\xi$	$U_{ss}$ [eV]	$U_{pp}$ [eV]	$\gamma_{AA}$ [eV]	$\beta'_A$ [eV · Å]
H	1,200	-13,595		12,848	-17,278
C	1,625	-50,686	-41,530	10,207	-23,401
N	1,950	-70,093	-57,848	11,052	-28,079
O	2,275	-101,306	-84,284	13,625	-32,757
F	2,600	-129,544	-108,933	15,054	-37,441

Bei der Berechnung der angeregten Zustände berücksichtigten wir maximal 120 einfach angeregte Konfigurationen, deren Übergangsenergie in der Eindeterminantennäherung kleiner als 20 eV war.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *H. Ley & B. Ahrends*, Z. physik. Chem. *B* 17, 177 (1932).
- [2] *C. W. Shoppee*, J. chem. Soc. 1936, 269; *L. S. Forster*, J. Amer. chem. Soc. 77, 1417 (1955); *J. W. Sidman*, *ibid.* 78, 4567 (1956); *C. Sandris & G. Ourisson*, Bull. Soc. chim. France 1956, 958; 1958, 338, 350.
- [3] *N. J. Leonard & P. M. Mader*, J. Amer. chem. Soc. 72, 5388 (1950).
- [4] *H. Hartmann & E. Lorenz*, Z. Naturforsch. 7a, 360 (1952).
- [5] *J. C. D. Brand*, Trans. Faraday Soc. 50, 431 (1954).
- [6] *S. Nagakura & A. Kuboyama*, J. Amer. chem. Soc. 76, 1003 (1954).
- [7] *K. Alder, H. K. Schäfer, H. Esser, H. Krieger & R. Reubke*, Liebigs Ann. Chem. 593, 23 (1955).
- [8] *J. W. Sidman & D. S. McClure*, J. Amer. chem. Soc. 77, 6461 (1955).
- [9] *J. W. Sidman*, J. Amer. chem. Soc. 78, 2363 (1956).
- [10] *H. L. McMurry*, J. chem. Physics 9, 241 (1941).
- [11] *W. Hug & G. Wagnière*, Theoret. chim. Acta 18, 57 (1970).
- [12] *L. W. Chow & N. L. Allinger*, Tetrahedron 26, 3717 (1970); *A. Y. Meyer & Y. Kesten*, Theoret. chim. Acta 20, 352 (1971).

- [13] *C. Leibovici*, *Anales de Física* 66, 105 (1970).  
 [14] *W. Hug & G. Wagnière*, *Helv.* 54, 633 (1971).  
 [15] *J. N. Murrell*, «The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules», S. 168, Methuen & Co Ltd., London 1963.  
 [16] *E. Charney*, private Mitteilung.  
 [17] *D. W. Turner, A. D. Baker, C. Baker & C. R. Brundle*, «Molecular Photoelectron Spectroscopy», J. Wiley and Sons, Inc., New York 1970.  
 [18] *A. D. Walsh*, *Trans. Farad. Soc.* 41, 498 (1945); 42, 56 (1946); *H. I. Reed & J. C. Brand*, *ibid.* 54, 478 (1958); *D. W. Turner*, in «Advances in Physical Organic Chemistry», edited by *V. Gold*, Vol. 4 «Ionization Potentials», S. 31–69, Academic Press, London und New York 1966.  
 [19] *C. Tamm & R. Albrecht*, *Helv.* 43, 768 (1960).  
 [20] *H. Gerlach*, *Helv.* 51, 1587 (1968).  
 [21] *W. Hug & G. Wagnière*, *Chimia* 24, 37 (1970); *G. Wagnière & W. Hug*, *Tetrahedron Letters* 1970, 4765.  
 [22] *E. Heilbronner & R. Gleiter*, private Mitteilung.  
 [23] *C. Leibovici & J. Deschamps*, *Theoret. chim. Acta* 4, 321 (1966).  
 [24] *W. C. Howell, M. Ktenas & J. M. MacDonald*, *Tetrahedron Letters* 1964, 1719; *B. Eistert, H. Fink, J. Riedinger, H.-G. Hahn & H. Dürr*, *Chem. Ber.* 102, 3111 (1969).  
 [25] *W. Hug & G. Wagnière*, *Tetrahedron* 25, 631 (1969).  
 [26] *P. Dowd, T. Dyke & W. Klemperer*, *J. Amer. chem. Soc.* 92, 6327 (1970).  
 [27] *G. Snatzke & G. Eckhardt*, *Tetrahedron* 24, 4543 (1968).  
 [28] *H. Labhart*, *Adv. chem. Physics* 13, 179 (1967).  
 [29] *W. Kuhn, H. Dührkop & H. Martin*, *Z. physik. Chem.* B 45, 121 (1939).  
 [30] *W. Liptay*, *Z. Naturforsch.* 20a, 272 (1965).  
 [31] *J. A. Pople, D. P. Santry, G. A. Segal*, *J. chem. Physics* 43, s 129 (1965).  
 [32] *J. M. Sichel, M. A. Whitehead*, *Theoret. chim. Acta* 7, 32 (1967).  
 [33] *R. J. Wratten*, *Chem. Physics Letters* 1, 667 (1967).

## 152. Chimie et pharmacologie de l'apiose. IV<sup>1)</sup>

### (Hydroxyméthyl-3-β-D-érythrofurannosyl)-9-adenine:

### Synthèse, conformation en solution et essais biologiques préliminaires

par **J. M. J. Tronchet** et **Mme J. Tronchet**

Institut de Chimie Pharmaceutique de l'Université, 10, boulevard d'Yvoy, 1205 Genève

(17 V 71)

*Summary.* The title compound, an apionucleoside, has been synthesized and is shown by NMR, to exist mainly in the conformation  $E_2$ . The reasons why this branched-chain nucleoside is not a substrate for adenosine deaminase are discussed. The compound inhibits the growth of *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* in synthetic liquid media.

Depuis la synthèse par *Walton* et coll. [2] en 1966 du premier nucléoside à sucre ramifié, un certain nombre d'exemples de ce type d'analogues de nucléosides naturels ont été préparés [3] [4] [5] et l'activité antivirale ou anticancéreuse de quelques-uns d'entre eux a été démontrée [4]. L'intérêt biologique de ces composés provient de leur analogie structurale avec les nucléosides naturels et l'on peut, *a priori*, penser que plus étroite sera cette analogie, plus intéressants seront les composés préparés. Dans une

<sup>1)</sup> La référence [1] constitue la troisième communication de cette série.