

Über ungesättigte Monocyclen mit durchlaufender Konjugation, 1. Mitt.

(Vorläufige, kurze Mitteilung)

Von

O. Polansky

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 12. November 1959)

Wie sich im Zuge einer anderen, noch laufenden Arbeit ergab, sind zwei Reihen von ungespannten, ungesättigten Monocyclen mit durchlaufender Konjugation der Bruttoformel C_aH_a möglich, nämlich solche, in denen $a = 18 + 4n$ (Reihe A) und solche, in denen $a = 25 + 4n$ (Reihe B) ist ($n = 0, 1, 2, \dots$). Die Synthese von Vertretern dieser Reihen wurde kürzlich veröffentlicht¹.

Wie sich zeigen läßt, betragen die Energieeigenwerte der π -Elektronen in den Molekülen dieser beiden Reihen nach der LCAO-MO-Methode $\varepsilon_j = \alpha + 2\beta \cdot \cos(2j\pi/a)$, worin $j = 0, 1, 2, \dots (a-1)$ ist. Dies bedeutet, daß alle Moleküle der beiden Reihen als tiefstes, besetztes π -Elektronenniveau ($\alpha + 2\beta$) und als höchstes, unbesetztes π -Elektronenniveau ($\alpha - 2\beta$) besitzen. Zwischen diesen beiden Niveaus befinden sich $\frac{1}{2}(a-2)$ zweifach degenerierte Elektronenniveaus, von denen bei Vertretern der Reihe A $\frac{1}{4}(a-2)$ zweifach degenerierte Niveaus bindend sind (sich also zwischen $\varepsilon = \alpha$ und $\varepsilon = \alpha + 2\beta$ befinden), während bei Vertretern der Reihe B zwei Niveaus den Wert $\varepsilon = \alpha$ besitzen und von dem Rest $\frac{1}{4}(a-4)$ zweifach degenerierte Niveaus bindend sind.

Bei Molekülen, die der Reihe A angehören, werden im Grundzustand alle bindenden Niveaus zweifach besetzt und umgekehrt genügt diese Besetzung, um alle vorhandenen π -Elektronen „unterzubringen“. Wie die ausführliche Rechnung zeigte, bewegt sich die Resonanzenergie je CH-Gruppe bei den Vertretern der Reihe A in dem Bereich von ca. 70—85%

¹ F. Sondheimer und R. Wolovsky, Tetrahedron Lett. **1959**/3/3 (1959); J. Amer. Chem. Soc. **81**, 4755 (1959).

der Resonanzenergie des Benzols. Aus diesem und aus anderen, hier nicht erörterbaren Gründen ist für die Vertreter der Reihe A aromatischer Charakter zu erwarten. In diesem Zusammenhang sei ferner vermerkt, daß auch Benzol der Reihe A — gewissermaßen singular — angehört.

Bei Molekülen der Reihe B lassen sich $a - 2$ Elektronen in den bindenden Niveaus unterbringen; die zwei restlichen Elektronen besetzen die zwei miteinander degenerierten Elektronenniveaus $\varepsilon = \alpha$, u. zw. entsprechend dem *Hundschen* Multiplizitätsprinzip jedes der beiden einfach. Für Moleküle der Reihe B sind daher biradikalische Eigenschaften zu erwarten.

Da die Energieeigenwerte der π -Elektronen der Vertreter dieser beiden Reihen innerhalb der Grenzen $\varepsilon_o = \alpha + 2\beta$ und $\varepsilon_a = \alpha - 2\beta$ liegen und in diesem Bereiche ein Band zweifach degenerierter Elektronenniveaus bilden, und da ferner bei Vergrößerung des ursprünglichen Monocyclus die einzelnen Energieniveaus dieser Bänder näher aneinander rücken müssen, sind für große ungespannte Monocyclen mit durchlaufender Konjugation interessante physikalisch-chemische Eigenschaften zu erwarten.

Eine vollständige Mitteilung wird demnächst erscheinen.

Der Österreichischen Akademie der Wissenschaften danke ich für die Gewährung einer Subvention.