

# Semiempirische LCAO-MO-SCF-Berechnungen von Alkyliденmeldrumsäuren und HMO-Berechnungen von Aryliденmeldrumsäuren und Aryliден-1,3-indandionen

Vergleich der berechneten und experimentellen  
Dipolmomente

(Zur Kenntnis organischer Lewissäuren, 29. Mitt.)

Von

**D. Köberl** und **O. E. Polansky**

Aus dem Institut für Theoretische Chemie der Universität Wien, Österreich,  
und dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlen-  
chemie, Mülheim an der Ruhr, Bundesrepublik Deutschland

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 27. Juni 1973)

*Semiempirical LCAO-MO-SCF-Calculations of Alkyliден  
Meldrum's Acids and HMO-Calculations of Aryliден Meldrum's  
Acids and Aryliден-1,3-indandiones*

The dipole moments of several alkyliден *Meldrum's* acids are calculated using the semiempirical LCAO-MO-SCF-method of *Pople*, and those of some substituted benzylidene *Meldrum's* acids and indandiones using the HMO-method and a  $\sigma$ -increment system. On the other hand, these dipole moments are determined experimentally using solutions of these compounds. Agreement between experimental and calculated data is found to be generally good.

Differences between the dipole moments, as determined experimentally, of mono- and of di-alkylated methylene *Meldrum's* acids indicate different conformations of these compounds.

## 1. Problemstellung

Bei der Diskussion der Eigenschaften substituierter Methylenmeldrumsäuren<sup>1-3</sup> stellt sich die Frage, inwieweit das  $\pi$ -Elektronensystem des Meldrumsäurerings mit dem aktiven Zentrum der Lewisäurereaktion gekoppelt ist, d. h. ob das  $\beta$ -C-Atom und die beiden Carboxylgruppen in einer Ebene liegen. Bei den bisher durchgeführten quantenchemischen Berechnungen<sup>3</sup> wurde dies vorausgesetzt.

Zur Untersuchung dieser Frage schien die Berechnung mehrerer

Alkylidenmeldrumsäuren mit Hilfe der semiempirischen CNDO/2-Methode und der Vergleich der berechneten Dipolmomente mit den experimentellen Werten von Interesse. Das CNDO/2-Rechenverfahren liefert für Dipolmomente Werte, welche im allgemeinen sehr gut mit den experimentellen Daten übereinstimmen<sup>4</sup>. Mit räumlichen Fragen betreffend den Meldrumsäurering und deren Auswirkungen auf das Dipolmoment haben wir uns bereits früher befaßt<sup>5</sup>: nach CNDO/2-Berechnungen erklärt sich das relativ große Dipolmoment der Meldrumsäure (3,08 D) als Folge der Beiträge der im Konformerengleichgewicht vorliegenden unsymmetrischen „Twist-Boat“- und „Half-Chair“-Konformationen.

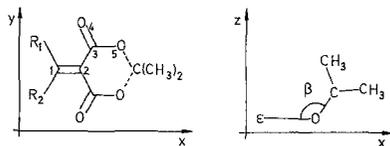


Abb. 1

Da die Berechnung von Konformationsgleichgewichten der Arylidenmeldrumsäuren mit dem CNDO-Verfahren einen zu großen Rechenaufwand erfordert, haben wir diese Verbindungen sowie die 2-Benzyliden-1,3-indandione mit Hilfe des einfacheren HMO-Verfahrens berechnet. Da hierbei nur die Beiträge der  $\pi$ -Elektronen erfaßt werden, müssen die Beiträge der  $\sigma$ - und der „lone pair“-Elektronen gesondert abgeschätzt und vektoriell addiert werden. Das verwendete Modell hat sich trotz der groben Vereinfachungen für die Korrelation der berechneten  $\pi$ -Momente mit den experimentellen Werten für einige Verbindungsklassen mit je einer bestimmten Heterostruktur als brauchbar erwiesen<sup>6-9</sup>. Wie die Ergebnisse zeigen, läßt sich dieses Verfahren auch auf die von uns berechneten Verbindungen anwenden, die verschiedene Heteroatome in unterschiedlichen funktionellen Gruppierungen enthalten.

## 2. Alkylidenmeldrumsäuren

### 2.1. Rechenverfahren und Rechenergebnisse

Der Meldrumsäurering wurde (mit Ausnahme der Isopropyliden-gruppierung) als eben (Ebene  $\epsilon$ ) angenommen (Abb. 1). Den Bindungslängen wurden die entsprechenden Abstände von Acrylsäuremethylester<sup>10</sup> bzw. Standardwerte<sup>4</sup> zugrunde gelegt.

Die Bindungswinkel an den drei  $sp^2$ -hybridisierten C-Atomen des Meldrumsäurerings ( $\widehat{532}$ ,  $\widehat{323'}$  und  $\widehat{23'5'}$  in Abb. 1) wurden mit  $118,7^\circ$

festgelegt; mit den gewählten Bindungslängen ergibt sich somit am  $sp^3$ -hybridisierten C-Atom ein Tetraederwinkel. Bei der Berechnung der Koordinaten von Cyclobutyliden- und Cyclopentylidenmethylsäure wurden die Cycloalkylidenringe als reguläre, in der Ebene liegende 4- bzw. 5-Ecke angenommen.

Tabelle 1. *Experimentelle und berechnete Dipolmomente*

Verb.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	$\mu_{\text{exp.}}$ (CCl <sub>4</sub> )	$\mu_{\text{exp.}}$ (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	$\mu_{\text{ber.}}$	$\Delta \mu^*$
1	H	H	—	—	2,44 D	—
2	H	CH <sub>3</sub>	—	2,67 D	2,40 D	0,27 D
3	H	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	—	2,58 D	2,42 D	0,14 D
4	H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	2,58 D	2,47 D	2,43 D	0,04 D
5	H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	2,77 D	2,86 D	—	—
6	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3,21 D	3,20 D	2,47 D	0,73 D
7		(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	—	—	2,52 D	—
8		(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	2,61 D	2,68 D	2,52 D	0,16 D
9		(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	3,55 D	3,66 D	—	—
10		(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	—	3,50 D	—	—

\* Bezogen auf den in Benzol gemessenen Wert.

Tabelle 2. *Komponenten der berechneten Dipolmomente*

Verb.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	$\mu_x$	$\mu_y$	$\mu_z$	$\mu$
1	H	H	0,37 D	0,0 D	— 2,41 D	2,44 D
2	H	CH <sub>3</sub>	0,32 D	0,34 D	— 2,36 D	2,41 D
6	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	0,86 D	0,0 D	— 2,31 D	2,47 D
7		(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	0,98 D	0,0 D	— 2,32 D	2,52 D
8		(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	1,02 D	0,0 D	— 2,31 D	2,52 D

Der Einfluß des Winkels  $\beta$  auf die Energie wurde durch CNDO/2-Berechnungen von Methylmethylsäure systematisch untersucht. Ein deutliches Energieminimum stellt sich für den Winkel  $\beta = 115^\circ$  ein. Diesem Wert für den Winkel  $\beta$  entspricht ein Bindungswinkel von  $105^\circ$  an den beiden Sauerstoffatomen des Ringes. Die Ergebnisse der CNDO/2-Rechnungen sind in Tab. 1 den experimentellen Daten gegenübergestellt.

In Tab. 2 sind für einige Verbindungen die Komponenten (Abb. 1) der berechneten Dipolmomente angegeben. Auf die Größe der z-Komponente, zu der die Hybridmomente der Ring-O-Atome den beträchtlichen Beitrag von 0,9 D liefern, sei besonders hingewiesen.

## 2.2. Diskussion

Die Rechnungen lassen den induktiven Effekt der Alkylgruppen auf die Dipolmomente erkennen. Diese treten in den  $x$ - und  $y$ -Komponenten (Tab. 2) stärker hervor als in den Dipolmomenten selbst. Man kann annehmen, daß CNDO/2-Berechnungen der Verbindungen **5**, **9** und **10** etwa gleichartige Ergebnisse liefern würden.

Wie die experimentellen Daten zeigen, sind im allgemeinen die Dipolmomente von mono-Alkyl-substituierten Methylenmeldrumsäuren etwas kleiner als die von di-Alkylsubstituierten Methylenmeldrumsäuren. Dieser Unterschied wird von den Rechnungen nur unzureichend wiedergegeben: Für einfach Alkyl-substituierte Methylenmeldrumsäuren stimmen die berechneten Dipolmomente mit den experimentellen Werten recht gut überein, für doppelt Alkyl-substituierte Methylenmeldrumsäuren fallen sie jedoch zu klein aus. Das läßt sich erklären, wenn man annimmt, daß bei diesen Verbindungen durch sterische Wechselwirkungen zwischen den Alkylgruppen und einer Carbonylgruppe des Meldrumsäurerings die Konformation verändert wird, so daß die bei der Berechnung der Koordinaten gemachten Annahmen hier nicht zutreffen. Auch die Dipolmomente der Neopentylidenmeldrumsäure (**5**) und der Cyclopentylidenmeldrumsäure (**8**) passen gut in dieses Bild, da für die tert. Butylgruppe eine stärkere Wechselwirkung als für die anderen Alkylgruppen und für den Cyclopentanring eine geringere Wechselwirkung als für den Cyclohexanring in **9** bzw. den Cycloheptanring in **10** bzw. die beiden Methylgruppen in **6** zu erwarten ist.

Bei der Berechnung der Koordinaten in der o. a. Weise betragen in Isopropylidenmeldrumsäure in der Tat die Abstände zwischen den Wasserstoffatomen der Methylgruppen und den Sauerstoffatomen der Carbonylgruppen je nach Stellung der Methylgruppe nur 1,56—2,23 Å. Es scheint, daß die Beeinflussung der Ringkonformation durch die Wechselwirkung der Carbonylgruppe mit einem Alkylsubstituenten ( $R_2$ ) nur dann gering ist, wenn entweder der zweite Substituent ( $R_1$ ) Wasserstoff ist — da  $R_2$  dann eine energetisch günstige Stellung zur Carbonylgruppe annehmen kann und die Ringkonformation wenig beeinflußt — oder wenn ein ebener Cycloalkylidenring (wie in **7** und **8**) vorliegt. Im letzteren Fall haben die Wasserstoffe von vornherein die günstigste Stellung zur Carbonylgruppe. In Einklang damit steht ferner, daß die Dipolmomente von **6**, **9** und **10** von etwa gleicher Größe sind.

Bei der Berechnung der Konformationen der unsubstituierten Meldrumsäure wurden für unsymmetrische Konformationen wesentlich höhere Dipolmomente erhalten als für symmetrische Konformationen<sup>5</sup>. Analog kann bei den Alkylidenmeldrumsäuren erwartet werden, daß Konformationen, bei denen die Carbonylgruppen nicht in einer Ebene

liegen, höhere Dipolmomente besitzen als jene mit einem ebenen  $\pi$ -Elektronensystem.

Da das Dipolmoment eine einfache Funktion der Nettoladungen und der Koordinaten darstellt, ist zu erwarten, daß die bereits oben erwähnte Gruppierung zu mono- bzw. di-Alkyl-substituierten Methylenmeldrumsäuren auch bei der Ordnung der berechneten Nettoladungen auftritt. Das trifft in der Tat zu; in Tab. 3 sind die Nettoladungen für die typi-

Tabelle 3. Berechnete Nettoladungen (vgl. Abb. 1)

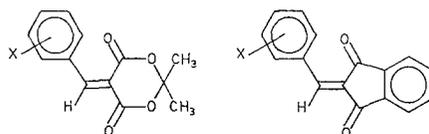
Verb.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	q <sub>1</sub>	q <sub>2</sub>	q <sub>3</sub>	q <sub>3'</sub>	q <sub>4</sub>
1	H	H	0,033	— 0,094	0,402	0,402	— 0,310
2	H	CH <sub>3</sub>	0,103	— 0,142	0,409	0,400	— 0,327
6	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	0,151	— 0,178	0,409	0,409	— 0,337
Verb.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	q <sub>4'</sub>	q <sub>5</sub>	q <sub>5'</sub>	q <sub>0</sub> *	q <sub>0'</sub> *
1	H	H	— 0,310	— 0,263	— 0,263	—	—
2	H	CH <sub>3</sub>	— 0,319	— 0,266	— 0,266	— 0,076	—
6	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	— 0,337	— 0,268	— 0,268	— 0,084	— 0,084

\* Mit <sub>0</sub> und <sub>0'</sub> werden die C-Atome der Methylgruppen bezeichnet.

schen Verbindungen **1**, **2** und **6** als Beispiele angeführt. Der Unterschied in den Nettoladungen zeigt sich vor allem an den Atomen 1 und 2 (Abb. 1). Das C-Atom 1 ist um so stärker positiv, je mehr Alkylgruppen es trägt. Diese Erhöhung der positiven Ladung durch Alkylsubstituenten steht in Übereinstimmung mit Rechnungen von *Kollmar* und *Smith*<sup>11</sup>.

### 3. Substituierte Benzylidenmeldrumsäuren (**11**) und 2-Benzyliden-1,3-Indandione (**12**)

#### 3.1. Modell zur Berechnung von Dipolmomenten konjugierter Verbindungen mit Hilfe der HMO-Methode



Substituierte                      Substituierte  
Benzylidenmeldrumsäuren    2-Benzyliden-1,3-indandione  
X = H, NO<sub>2</sub>, CN, OCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, F, Cl, Br, J

Unter Benutzung einer Punktladungsnäherung lassen sich mit der HMO-Methode die Beiträge der  $\pi$ -Elektronen zu den Dipolmomenten berechnen. Der Beitrag der  $\sigma$ -Elektronen wird gesondert (mit Hilfe eines Inkrementsystems) abgeschätzt. Die künstliche Aufspaltung des Dipolmoments in zwei prinzipiell nicht meßbare Vektoren

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_\sigma + \vec{\mu}_\pi, \quad (1)$$

worin  $\vec{\mu}_\sigma$  die Summe der Beiträge der  $\sigma$ - und lone-pair-Elektronen,  $\vec{\mu}_\pi$  den Beitrag der  $\pi$ -Elektronen bedeuten (in der Folge kurz „ $\sigma$ “- bzw. „ $\pi$ -Moment“), dürfte die Ursache dafür sein, daß eingehende Studien zur Berechnung von Dipolmomenten mit der einfachen HMO-Methode selten sind und sich auf einfache Carbonylverbindungen und substituierte Heterocyclen beschränken<sup>6-9</sup>. Trotz der großen Nachteile einer solchen Aufspaltung scheint sie zusammen mit der HMO-Methode zur Beschreibung der Eigenschaften stark konjugierter Systeme jedoch besser geeignet zu sein als ein Inkrementsystem, das die Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen nicht zu berücksichtigen vermag.

Von den beiden Beiträgen in (1) sollte  $\vec{\mu}_\sigma$  mit Hilfe eines einfachen Inkrementsystems der Bindungsmomente  $\vec{\mu}_{i,j}$  ( $i, j$  bezeichnen benachbarte Atome) berechenbar sein.

$$\vec{\mu}_\sigma = \sum_{ij} \vec{\mu}_{ij} \quad (2)$$

Nach Gl. (1) gilt

$$\vec{\mu}_\pi = \vec{\mu} - \vec{\mu}_\sigma, \quad (3)$$

worin die Richtung von  $\vec{\mu}$  in der Regel unbekannt ist. Wir führen die Vektorsubtraktion (3) so aus, daß  $\vec{\mu}_\pi$  und das mittels der HMO-Methode berechnete  $\pi$ -Moment  $\vec{\mu}_\pi^{\text{HMO}}$  gleich gerichtet sind. In erster Näherung müßte gelten

$$\vec{\mu}_\pi = a \cdot \vec{\mu}_\pi^{\text{HMO}}, \quad (4)$$

worin  $a$  für Verbindungen ähnlicher Struktur eine Konstante sein sollte. Dem Näherungscharakter der HMO-Methode und der Aufteilung (1) Rechnung tragend und im Hinblick auf die Ermittlung von  $a$  durch eine Ausgleichrechnung setzen wir anstelle (4) an:

$$\vec{\mu}_\pi = a \cdot \vec{\mu}_\pi^{\text{HMO}} + b \cdot \vec{e}, \quad (5)$$

worin  $\vec{e}$  einen zu  $\vec{\mu}_\pi^{\text{HMO}}$  parallelen Einheitsvektor darstellt.

Der Wert für  $b$  beträgt im Idealfall Null. *Mehlhorn* hat bei substituier-

ten Pyridinen, Pyrrolen, Ketonen  $b$ -Werte zwischen 0,00 D und 0,05 D erhalten<sup>8</sup>.

In den mit den Gl. (1) bis (5) beschriebenen Modellen berechnet sich das Gesamtmoment zu:

$$\vec{\mu}_{\text{ges}}^{\text{ber}} = \vec{\mu}_{\sigma} + a \cdot \vec{\mu}_{\pi}^{\text{HMO}} + b \cdot \vec{e}, \quad (6)$$

Tabelle 4. *Coulomb- und Resonanzintegrale der Hückelrechnung*  
Coulombintegral:  $\alpha_x = \alpha + \omega_x \beta$ ; Resonanzintegral:  $\beta_{c-x} = \rho_{c-x} \beta$

Atom	$\omega_x$	Bindung	$\rho_{c-x}$	Lit.
—O— (Ester)	2,0	—C—O—	0,8	12
=O	1,0	—C=O	1,0	12
—O—R	1,65	—C—OR	0,9	3
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N—	0,6	—C—N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,9	3
Nitrogruppe:				
N	1,8	C—N	1,1	13
O	1,5	N—O	1,6	13
$\alpha$ -C	0,25			
Nitrilgruppe:				
N	1,0	C $\equiv$ N	1,0	14
$\alpha$ -C	0,1			
Methylgruppe:				
$\alpha$ -C	— 0,5	H <sub>3</sub> C—C	0,0	12

### 3.2. Rechentechnische Details

Die bei der HMO-Rechnung verwendeten Parameter sind in Tab. 4 angeführt. Sie haben sich bei früheren Berechnungen dieser Verbindungen<sup>3</sup> bewährt, lediglich zur Beschreibung der Carbonylgruppe wurden die bei *Streitwieser* angegebenen Parameter verwendet, mit welchen eine bessere Korrelation gemäß Gl. (5) erzielt wurde. Das Inkrementsystem  $\vec{\mu}_{ij}$  ist in Tab. 5 angegeben.

Für die Berechnung der in der Punktladungsnäherung erforderlichen Koordinaten der Atome und für die Berechnung von  $\vec{\mu}_{\pi}^{\text{HMO}}$  wurden alle C—C, C—N, N—O, C=N gleich 1,2 Å gesetzt. Die Bindungswinkel in offenkettigen Teilen wurden als regelmäßige ebene  $n$ -Ecke angesetzt. Die CH<sub>3</sub>O-Gruppierung wurde vereinfachend als collinear und die (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-Gruppe als coplanar mit dem Ring angenommen. Für den Meldrumsäurering wurde die in der Abb. 1 dargestellte Konformation mit  $\beta = 115^\circ$  benutzt.

Tabelle 5. Inkrementsystem  $\vec{\mu}_{ij}$  zur Berechnung der  $\sigma$ -Momente<sup>17</sup>  
 $\vec{\mu}_{ij}$  hat dieselbe Richtung wie eine vom Atom  $j$  zum Atom  $i$  führende Gerade

$i$	Bindung	$j$	$\mu_{ij}$
C( $sp^3$ )	—	H	0,3 D
C( $sp^2$ )	—	H	0,6
O	—	C	0,8
N	—	C	0,45
Nitrilgruppe			
N	—	C	0,9

Tabelle 6. Experimentelle Dipolmomente (20 °C)  $D$ .  
(In 1,4-Dioxan gemessene Werte sind in Klammer angegeben)

X =	o-	m-	p-
1. Benzylidenmelldrumsäuren			
H	—	—	3,03
F	3,23	3,02	2,76
Cl	3,20	3,08	2,78
Br	3,20	3,00	2,69
J	2,86	3,10	2,78
CH <sub>3</sub>	2,75	3,15	3,48
CH <sub>3</sub> O	3,62	3,00	3,64
NO <sub>2</sub>	4,01	4,22	4,10
OH	—	3,05	—
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	—	—	6,00
CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub>	—	—	4,40
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> O	—	—	3,93
CN	—	—	4,05
Benzhydrylidenmelldrumsäure	—	—	3,49
2. Benzylidenindandione			
X =			
H	—	—	1,13
NO <sub>2</sub>	—	—	5,00
CH <sub>3</sub>	—	—	1,26
CH <sub>3</sub>	—	—	1,97
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	—	—	3,93

(4,22)

### 3.3. Ergebnisse und Diskussion

Die experimentellen Dipolmomente sind in Tab. 6 angeführt. Die Korrelation nach Gl. (5) wurde auf die parasubstituierten Verbindungen beschränkt. Substituenten in meta-Stellung haben erfahrungsgemäß nur

einen geringen Einfluß auf die HMO-Elektronenstruktur, was im Einklang mit der geringfügigen Variation der Dipolmomente der meta-substituierten Verbindungen steht; außerdem sind zwei geometrische Isomere (*X cis* bzw. *trans* zum Meldrumsäurering) möglich. Dieselbe Isomerie tritt bei den orthosubstituierten Verbindungen auf, bei denen neben dem sterischen ortho-Effekt noch spezifisch sterische Wechselwirkungen zwischen dem Meldrumsäurering und den Substituenten

Tabelle 7. *Parasubstituierte Benzylidenmeldrumsäuren. Berechnete und experimentelle Dipolmomente in [D].*  $a = 0,47$ ;  $b = 1,33$ ;  $r = 0,974$

Verbindung	$\mu_{\sigma}$	HMO $\mu_{\pi}$	$\mu_{\pi}$	ber $\mu_{\text{ges}}$	$\mu_{\text{exp}}$
Benzylidenmeldrumsäure	1,46	1,97	2,51	2,81	3,03
p-NO <sub>2</sub> -Benzylidenmeldrumsäure	1,77	4,22	2,92	4,47	4,10
p-CN-Benzylidenmeldrumsäure	1,77	3,69	2,89	4,21	4,05
p-CH <sub>3</sub> -Benzylidenmeldrumsäure	1,39	3,77	3,12	3,46	3,48
p-CH <sub>3</sub> O-Benzylidenmeldrumsäure	1,39	4,57	3,28	3,83	3,64
p-CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> O-Benzylidenmeldrumsäure	1,39	4,57	3,59	3,83	3,93
p-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N-Benzylidenmeldrumsäure	1,39	8,78	5,68	5,79	6,00
Benzhydrylidenmeldrumsäure	1,46	1,81	2,37	3,28	3,47

Tabelle 8. *Parasubstituierte Benzylidenindandione. Berechnete und experimentelle Dipolmomente.*  $a = 0,67$ ;  $b = -0,54$ ;  $r = 0,987$

Verbindung	$\mu_{\sigma}$	HMO $\mu_{\pi}$	$\mu_{\pi}$	ber $\mu_{\text{ges}}$	$\mu_{\text{exp}}$
p-NO <sub>2</sub> -Benzylidenindandion	2,17 D	4,89 D	2,83 D	4,93 D	5,00 D
Benzylidenindandion	0,94 D	1,75 D	0,53 D	1,19 D	1,13 D
p-CH <sub>3</sub> O-Benzylidenindandion	1,34 D	4,07 D	2,67 D	1,58 D	1,97 D
p-CH <sub>3</sub> -Benzylidenindandion	1,34 D	2,52 D	0,91 D	1,35 D	1,26 D
p-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -Benzylidenindandion	1,34 D	8,29 D	4,89 D	4,09 D	3,93 D

wahrscheinlich sind. Besonders auffallend ist der Unterschied zwischen dem Dipolmoment der o-Jodbenzylidenmeldrumsäure und den Dipolmomenten der anderen o-Halogenbenzylidenmeldrumsäuren.

Die in para-Stellung mit Halogen substituierten Verbindungen fügen sich wie üblich in die Korrelation nicht ein und sind daher in Tab. 7 nicht angeführt; Ursache hierfür scheint die starke Polarisierung der  $\sigma$ -Elektronen zu sein<sup>18</sup>.

Die für die anderen para-substituierten Verbindungen erzielten Ergebnisse sind in den Tab. 7 und 8 zusammengefaßt. Bei Anwendung einer Ausgleichsrechnung auf (5) erhält man für die Korrelationen: substituierte Benzylidenmeldrumsäuren:  $a = 0,47$ ,  $b = 1,30$ ,  $r = 0,974$ ;

substituierte 2-Benzyliden-1,3-indandione:  $a = 0,67$ ,  $b = -0,56$ ,  $r = 0,987$ .

Die Größe des Proportionalitätsfaktors aus Gl. (5), nämlich  $a = 0,47$  bzw.  $0,67$  zeigt, daß im Rahmen der HMO-Methode das  $\pi$ -Moment dieser Verbindung um einen Faktor von 1,5 bis 2 überschätzt wird. Zieht man in Betracht, daß die Benzylidenmeldrumsäuren und die 2-Benzyliden-1,3-indandione eine kompliziertere Struktur als die von *Mehlhorn*<sup>8</sup> berechneten Substanzen besitzen und daß wir in einer Verbindungsklasse Verbindungen mit verschiedenen Heteroatomen zusammenfassen, ist es nicht überraschend, daß sich für die Konstante  $b$  nun wesentlich größere Werte ergeben. Der besonders hohe Wert von 1,30 D bei den substituierten Benzylidenmeldrumsäuren ist wohl darauf zurückzuführen, daß das  $\sigma$ -Inkrementensystem das Hybridmoment nicht ausreichend berücksichtigt. Während sich für die  $z$ -Komponente des Dipolmomentes mehrerer Alkylidenmeldrumsäuren nach der CNDO-Methode (bei guter Übereinstimmung der berechneten mit den experimentellen Dipolmomenten) ein Wert von 2,4 D berechnet, liefert die Addition der  $\sigma$ -Inkmente nur einen Wert von 1,15 D. Da das  $\pi$ -Elektronensystem senkrecht zur  $z$ -Achse liegt, ist nicht anzunehmen, daß sich Alkyliden- und Arylidenmeldrumsäuren in diesem Beitrag zum Dipolmoment sehr unterscheiden. Die Größe  $\mu_\pi$  wurde also sicher mit Hilfe eines zu kleinen  $\sigma$ -Moments berechnet. Diese Mängel am  $\sigma$ -Inkrementensystem sind auch die Ursache dafür, daß bei der Benzhydryliden- und der Benzylidenmeldrumsäure  $\mu_\pi$  entgegen dem üblichen Trend größer ist als  $\mu_\pi^{\text{HMO}}$ .

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß eine brauchbare Beschreibung der Dipolmomente auch von komplizierteren konjugierten Verbindungen, die mehrere Heteroatome enthalten, mit Hilfe dieses einfachen HMO-Modells möglich ist. Die Gründe für Unstimmigkeiten konnten durch Vergleich mit CNDO-Rechnungen in erster Linie auf Mängel des  $\sigma$ -Inkrementensystems  $\mu_{ij}$  zurückgeführt werden.

Die CNDO/2-Rechnungen wurden mit dem Programm CNDO/2 von *G. A. Segal* an den elektronischen Rechenanlagen des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung in Mülheim/Ruhr und des Interfakultären Rechenzentrums der Universität Wien durchgeführt; für die HMO-Rechnungen wurde ein Programm von Herrn Dr. *W. Jakubetz* verwendet.

Herrn Doz. Dr. *Peter Schuster* (Institut für Theoretische Chemie der Universität Wien) danken wir für zahlreiche Diskussionen, Herrn Prof. Dr. *F. Kohler* (Lehrkanzel für Chemische Physik am Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien) für die Möglichkeit, das Dipolmeter DM 01 benutzen zu können.

Einer der Autoren (*D. K.*) dankt dem Verein Österreichischer Chemiker für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit aus dem Jubiläumfonds der Oesterreichischen Nationalbank (Projekt Nr. 152)

und der Max-Planck-Gesellschaft für die Gewährung eines Stipendiums zur Ermöglichung eines Aufenthaltes am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie, in Mülheim/Ruhr.

### Experimenteller Teil

p-CN-Benzylidenmeldrumsäure und p-(n-Butoxy)-benzylidenmeldrumsäure wurden in üblicher Weise aus Meldrumsäure und den entsprechenden substituierten Aldehyden dargestellt<sup>1</sup>:

#### *p*-CN-Benzylidenmeldrumsäure

Ausb. 72%, Schmp. 163—165 °C.

$C_{14}H_{11}NO_4$ . Ber. C 65,43, H 4,31, N 5,20.  
Gef. C 64,72, H 4,32, N 5,45.

#### *p*-Butoxybenzylidenmeldrumsäure

Ausb. 69%, Schmp. 93 °C.

$C_{17}H_{20}O_5$ . Ber. C 67,11, H 6,62. Gef. C 66,76, H 6,32.

Alle anderen Verbindungen, deren Dipolmomente gemessen wurden, sind nach den in der Literatur angegebenen Verfahren<sup>1</sup> dargestellt und durch Umkristallisation aus Alkohol oder Chloroform bzw. durch Hochvakuumsublimation gereinigt worden.

Die Bestimmung der Dipolmomente erfolgte nach der *Hedestrand-Guggenheim-Halverstadt-Kumler*-Methode<sup>15</sup>. Die Dielektrizitätskonstanten von Lösungen verschiedener Konzentrationen wurden auf einem WTW-Gerät DM 01 unter Verwendung der Meßzelle DFL 1 gemessen. Die Brechungsindizes  $[n]_D$  wurden mit einem Abbe-Eintauchrefraktometer der Fa. Zeiss bestimmt. Beide Geräte wurden durch einen Anschluß an einen Durchlaufthermostaten auf  $20,00 \pm 0,01$  °C gehalten.

Die Dipolmomente einiger Alkylidenmeldrumsäuren wurden in mehreren Lösungsmitteln bestimmt, da bei diesen Verbindungen größere Lösungsmittelleffekte denkbar sind. In Tab. 1 sind die in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff gemessenen Dipolmomente angegeben. Die Unterschiede zwischen den in verschiedenen Lösungsmitteln für dieselbe Verbindung erhaltenen Werten sind gering, es ist kein besonderer Einfluß des Lösungsmittels auf das Dipolmoment erkennbar. Das Dipolmoment der Neopentylidenmeldrumsäure (7) wurde auch in 1,4-Dioxan bestimmt, es beträgt 2,90 D. Auch hier ist also der Einfluß des Lösungsmittels auf das Dipolmoment gering.

### Literatur

<sup>1</sup> F. J. Kunz, P. Margaretha, und O. E. Polansky, *Chimia* **24**, 165 (1970); P. Schuster und O. E. Polansky, *Mh. Chem.* **99**, 1234 (1968); P. Schuster, O. E. Polansky und F. Wessely, *Mh. Chem.* **95**, 53 (1964).

<sup>2</sup> P. Schuster, A. Stephen, O. E. Polansky und F. Wessely, *Mh. Chem.* **99**, 1246 (1968).

<sup>3</sup> O. E. Polansky, *Mh. Chem.* **92**, 820 (1961); P. Schuster und O. E. Polansky, *Mh. Chem.* **95**, 281 (1964).

- <sup>4</sup> *J. A. Pople* und *M. Gordon*, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 4253 (1967).
- <sup>5</sup> *D. Köberl* und *P. Schuster*, *Mh. Chem.* **103**, 1483 (1972).
- <sup>6</sup> *L. E. Orgel*, *T. L. Cottrell*, *W. Dick* und *L. E. Sutton*, *Trans. Faraday Soc.* **47**, 113 (1951).
- <sup>7</sup> *A. J. Owen*, *Tetrahedron* **25**, 3693 (1969).
- <sup>8</sup> *A. Mehlhorn* und *R. Mayer*, *Z. Chem.* **9**, 321 (1968).
- <sup>9</sup> *A. Mehlhorn*, *Chem. Listy.* **61**, 32 (1967).
- <sup>10</sup> *L. E. Sutton*, *Tables of Interatomic Distances and Conformations in Molecules and Ions* (*A. D. Mitchell*, Hrsg.), The Chemical Society (London), Special Publication No. 11 (1958), Suppl. 1956—1959, Special Publication No. 18 (1965).
- <sup>11</sup> *H. Kollman* und *H. O. Smith*, *Angew. Chem.* **82**, 444 (1970).
- <sup>12</sup> *A. Streitwieser*, *Molecular Orbital Theory for Organic Chemistry*, S. 134. New York: Wiley. 1969.
- <sup>13</sup> *P. Schuster* und *O. E. Polansky*, *Mh. Chem.* **97**, 1365 (1966).
- <sup>14</sup> *K. Fukui*, *K. Morokuma* und *C. Nagata*, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **34**, 1224 (1961).
- <sup>15</sup> *G. Hedestrand*, *Z. Phys. Chem. B* **2**, 428; (1929); *E. A. Guggenheim*, *Trans. Farad. Soc.* **45**, 714 (1969); *F. Halverstadt* und *W. D. Kumler*, *J. Amer. Chem. Soc.* **64**, 2988 (1942).
- <sup>16</sup> *H. Weiler-Feilchenfeld*, *Ruth M. J. Loewenstein*, *I. Agranat* und *E. D. Bergman*, *Israel J. Chem.* **7**, 99 (1969).
- <sup>17</sup> *C. P. Smyth*, *Dielectric Behaviour and Structure*, New York: McGraw-Hill. 1955.
- <sup>18</sup> Lit. <sup>12</sup>, S. 141.