

LADUNGSVERTEILUNG UND REAKTIVITÄT PHOSPHORORGANISCHER VERBINDUNGEN—XVI^{1a}

BERECHNUNGEN UND BEFUNDE ZUR d_{π} - p_{π} -KONJUGATION IN PHOSPHOR(V)-VERBINDUNGEN^{1a}

H. GOETZ und F. MARSCHNER²

Lehrgebiet für Theoretische Organische Chemie der Technischen Universität Berlin

(Received in Germany 25 February 1971; Received in the UK for publication 22 March 1971)

Zusammenfassung—Mit einer SC-HMO-Modellvorstellung über die d_{π} - p_{π} -Konjugation in Phosphor(V)-Verbindungen werden die Elektronenenergien und Ladungsverteilungen folgender *p*-*Y*-Phenyl-dipropyl-P(V)-Verbindungen mit $Y = H, Cl$ und $(CH_3)_2N$ berechnet: -Phosphin-(2,7-dibrom-fluorenylidene-9); -Pyrrol-phosphonium-perchlorate; -Phosphin(*p*-nitrophenyl)imine; Fluorenon-9-phosphazine. Die Ergebnisse liefern nicht nur richtige Aussagen für das langwellige UV-Spektrum, sondern deuten auch qualitativ die experimentellen Befunde zur Ladungsverteilung im Grundzustand. Nur bei den Phosphazinen treten teilweise Abweichungen auf, die durch die allgemeinen Vereinfachungen der HMO-Theorie verursacht werden. Für die übrigen Verbindungs-Klassen lässt sich eine theoretische Masszahl für die Grösse der auftretenden d_{π} - p_{π} -Konjugation angeben.

Abstract—By means of a SC-HMO model conception, concerning the d_{π} - p_{π} -conjugation in phosphorous(V)-compounds, the electron energies and charge distributions of the following *p*-*Y*-phenyl-dipropyl-P(V)-compounds with $Y = H, Cl,$ and Me_2N have been calculated: 2,7-dibromine-9-fluorenylidene-phosphoranes; -pyrrole-phosphonium-perchlorates; *p*-nitrophenyl-phosphine imines; fluorenone-9-phosphazines. The results give correct assertions for the long-waved UV-spectra, and also interpret qualitatively the experimental measurements on the charge distribution in the ground state. In the phosphazines there are certain discrepancies caused by the general simplification of the HMO theory, but in the other classes of compounds it is possible, to calculate a theoretical proportion-number for the size of the appearing d_{π} - p_{π} -conjugation.

A. AUSGANGSPUNKT

FÜR Phosphor(V)-Verbindungen der Koordinationszahl 4 beschrieben wir kürzlich eine HMO- d_{π} , d_{yz} -Modellkonzeption,^{1a} die zur Erfassung der Beteiligung der d-AOs des Phosphors an der d_{π} - p_{π} -Konjugation zweier Liganden mit π -MOs geeignet erscheint. Mit diesem Modell haben wir jetzt die π -Elektronenstrukturen von *p*-*Y*-Phenyl-dipropyl-phosphin-(2,7-dibrom-fluorenylidene-9)^{1c} (1a-c), -pyrrol-phosphonium-perchloraten^{1d} (2a-c), -phosphin-(*p*-nitrophenyl)-iminen^{1e} (3a-c) und Fluorenon-9-(*p*-*Y*-phenyl-dipropyl)-phosphazinen^{1f} (4a-c) mit $Y = H$ (a), Cl (b) und $(CH_3)_2N$ (c) berechnet und die Ergebnisse mit experimentellen Befunden verglichen. Dabei wurde innerhalb der Verbindungs-Reihen 1-4 der Coulomb-Parameter h_p des Phosphors an den experimentellen Maxima der längstwelligsten UV-Bande justiert. (Die Resonanz-Integrale des Dreizentren-Systems am Phosphor werden nach einer SC-Methode^{1a} bestimmt.) Für die Coulomb- und Resonanz-Parameter der Substituenten *Y* (mit +M-Effekt) haben wir bei sämtlichen Strukturen die konstanten Werte $h_{Cl} = 2.0$, $h_N = 1.5$, $k_{CCl} = 0.4$ und $k_{CN} = 0.8$ verwendet.³ Die bei 2a-c zusätzlich benötigten Parameter für den Pyrrol-Stickstoff wurden mit $h_N = 1.0$ und

TABELLE I. EXPERIMENTELLE UV-MAXIMA [cm^{-1}] DER LÄNGSTWELLENIGEN BANDE, OZILLATORSTÄRKEN UND BERECHNETE GRÖSSEN (ERKLÄRUNG S. TEXT)

Verb.	k_1	k_2	ϑ	$\Delta\epsilon_1$ [β]	M_1 M_2	$\tilde{\nu}_{\text{Exp}} (\log \epsilon)$	f_{Exp}	f_{theor}	$\beta \cdot 10^{-4} [\text{cm}^{-1}]$	h_p
1a	0.9128	0.8847	7°58'	0.8515 1.1362	-0.532 -0.904	25400 (3.46)	0.024	0.225	2.23	-0.7
b	0.9107	0.8834	8°2'	0.8607 1.1347	-0.540 -0.903	25400 (3.43)	0.021	0.224	2.23	-0.7
c	0.9015	0.8774	8°12'	0.8947 1.1280	-0.588 -0.900	24900 (3.17)	0.012	0.218	2.21	-0.7
2a	0.8327	0.8249	9°2'	0.9888 1.1059	-0.240 -0.485	~44400 (3.76)	~0.072	0.112	4.01	-0.2
b	0.8286	0.8215	9°6'	0.9891 1.0963	-0.290 -0.474	~41600 (3.49)	~0.026	0.101	3.80	-0.2
c	0.8095	0.8046	9°26'	0.9826 1.0563	-0.789 -0.282	~39000 (3.18)	~0.014	0.034	3.70	-0.2
3a	0.7558	0.7926	8°8'	0.8427 1.0171	0.281 -0.719	26100 (4.38)	0.232	0.146	2.56	-0.3
b	0.7524	0.7898	8°10'	0.8486 1.0146	0.293 -0.720	26250 (4.37)	0.232	0.147	2.58	-0.3
c	0.7372	0.7759	8°25'	0.8677 1.0010	0.400 -0.726	25800 (4.41)	0.296	0.149	2.58	-0.3
4a	0.8167	0.8690	8°40'	0.7355 0.7990	0.920 0.941	26300 (4.34)	0.429	-	-	-0.5
b	0.8141	0.8669	8°44'	0.7403 0.8017	0.981 0.875	27250 (4.35)	0.419	-	-	-0.5
c	0.8016	0.8575	9°0'	0.7512 0.8176	1.162 0.596	26000 (4.39)	0.482	-	-	-0.5

$k_{CN} = 1.0$ aus der Literatur⁴ übernommen. Desgleichen haben wir bei **3a-c** die für den Imino-Stickstoff vorgeschlagenen Werte^{5a} $h_N = 0.5$ und $k_{CN} = 1.0$ übernommen. die wir auch auf die N-Atome der Gruppierung $P=N-N=C$ bei **4a-c** (mit $k_{NN} = 1.0$) übertrugen. Für die NO_2 -Gruppe in **3a-c** verwendeten wir die Parameter^{5b} $h_{N^+} = 1.8$, $h_0 = 1.5$, $k_{ON^+} = 1.6$ und $k_{CN^+} = 1.1$; die durch diese Gruppe auf das benachbarte Phenyl-C-Atom ausgeübte induktive Störung haben wir durch dessen Coulomb-Parameter von $h_C = 0.25$ ^{5b} berücksichtigt.

B. Elektronenspektren

Berechnete Werte und experimentelle UV-spektroskopische Daten sind für die längstwellige Bande (Sonderfall **2a-c**) aller Verbindungen in Tabelle 1 zusammengestellt. Dort sind k_1 [k_2] die Parameter der bindenden Resonanz-Integrale zwischen dem d_{yz} -AO [d_{xz} -AO] des Phosphors und dem benachbarten $p_z(C)$ -, bzw. $p_z(N)$ -AO [$p_z(C_{Phenyl})$ -AO], und ϑ ist der Winkel, den die y -Koordinate des d_{yz} -AOs mit der σ -Bindungsrichtung P—C, bzw. P—N einschliesst (vgl. Abb. 1 in Lit.^{1a}). $\Delta\varepsilon_1$ [$\Delta\varepsilon_2$] sind die Anregungsenergien der Übergänge $n \rightarrow (n + 1)$ [$n \rightarrow (n + 2)$] ($n =$ höchstes bindendes MO, $n + 1$ und $n + 2 = 1.$ und $2.$ antibindendes MO), M_1 und M_2 die zugehörigen Übergangsmomente. Die HMO-Energiegrösse β (und h_p) wurde jeweils am experimentellen Hauptmaximum justiert. Generell ergeben sich für diese Bande zwei in ihren $\Delta\varepsilon$ -Werten sehr ähnliche Elektronen-Übergänge. Dies deckt sich mit dem experimentellen Befund, dass in den UV-Spektren entweder neben dem Hauptmaximum eine deutlich erkennbare Schulter auftritt (siehe Abb. 1; vgl. auch Abb. 3 in Lit.^{1f}), oder eine Bandenverbreiterung die Überlappung dieser Übergänge vermuten lässt (Abb. 2 in Lit.^{1e}).

Bei **1a-c** ist bemerkenswert, dass beide Übergänge ausschliesslich im Teil- π -

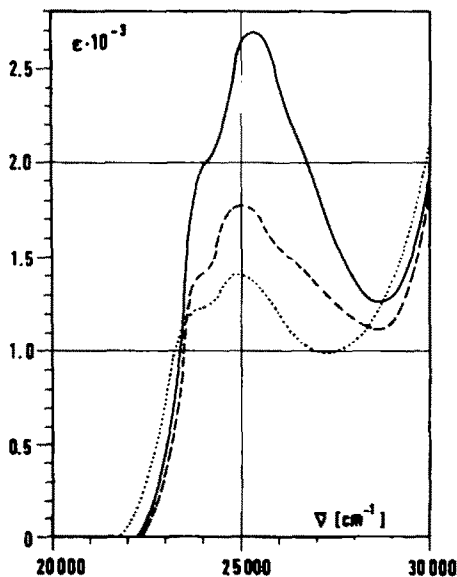


ABB. 1. Längstwellige UV-Bande (in $CHCl_3$) von p -Y-Phenyl-dipropyl-phosphin-[2.7-dibrom-fluorenyl-idenen-(9)]. Y = H (—), CH_3O (---), $(CH_3)_2N$ (·····).

System P—Fluorenyliden auftreten, das Phenyl- π -System also unbeteiligt ist. Trotzdem werden sie von den Substituenten Y an diesem π -System beeinflusst. Bei längerwelligen steigen $\Delta\epsilon_1$ und der negative M_1 -Wert mit steigendem +M-Effekt von Y, während bei dem kürzerwelligen $\Delta\epsilon_2$ and M_2 fallen. Diese Modell-Aussage entspricht dem experimentellen Befund, nach dem die Gesamt-Oszillatorstärke f_{exp} mit steigendem +M-Effekt von Y fällt und das Hauptmaximum sich schwach bathochrom verschiebt, während gleichzeitig die in dessen langwelliger Flanke auftretende Schulter an Intensität gewinnt (Tab. 1; vgl. auch Beispiele der Abb. 1).

Im Sonderfall der Verbindungen 2a–c ist die Banden-Zuordnung zu ${}^1d_{\pi-p_{\pi}}$ -

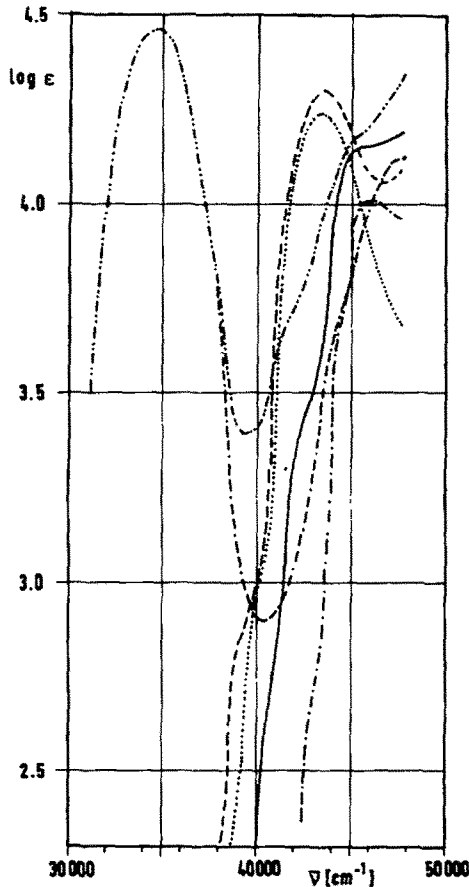


Abb. 2. UV-Spektren (in Methanol) von 2a (—), 2b (---), 2c (- · - · -), 6a (---), 6b (·····) und 6c (- · - · - > 38000 cm⁻¹, sonst wie 2c)

Übergängen" des P-Pyrrol- π -Systems schwierig. Die komplizierten Spektren (Abb. 2) lassen im langwelligeren Bereich (34000 bis ~ 42000 cm⁻¹) nur den 1L_b -analogen Übergang¹⁶ des Phenyl- π -Systems erkennen (Ausnahme 2c).^{*} Im kurzwelligen Teil

* Nach empirischen Untersuchungen von M. Ballester und J. Riera, *Spectrochim. Acta* 23A, 1533 (1967) und G. P. Schiemenz, *Ibid.* 24A, 1735 (1968), kann die hier bei 34500 cm⁻¹ auftretende Bande der "Dimethylanilin-Hauptbande" (1L_b -analog) zugeordnet werden. Im Gegensatz zu Lit.¹⁶ verstehen wir dies aber nur als empirische Benennung.

überlagern sich der 1L_a -analoge Übergang 1g,* des Phenyl- und der 1L_b -analoge des Pyrrol- π -Systems⁶ (Pyrrol: 48100 cm^{-1} , $\log \epsilon$ 3.82; *Tripropyl-pyrrol-phosphonium-perchlorat* (5): 45500 , 3.65 (Methanol)) zu breiten, strukturierten Banden. Zur Eliminierung der Banden der Phenyl- π -Systeme haben wir daher die Spektren der *p*-Y-Phenyltripropyl-phosphonium-perchlorate (6a-c) mit Y = H (a), Cl (b) und $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ (c) (Abb. 2) punktwise von denen von 2a-c subtrahiert. Dieses Verfahren liefert zwei deutlich voneinander abgesetzte Banden, von denen die kürzerwellige und relativ lagekonstante (2a: 45400 cm^{-1} , $\log \epsilon$ 3.63; 2b: 45500 , 3.64; 2c: 44500 , 3.86) im Vergleich zu 5 dem 1L_b analogen Übergang 1g des Pyrrol- π -Systems entsprechen könnte. Die längerwellige (Tab. 1) wollen wir trotz der Problematik des Subtraktions-Verfahrens versuchsweise als systemeigen für das P-Pyrrol- π -System ansehen. Aus dem Modell folgen für sie zwei energetisch kaum zu unterscheidende Übergänge. Die Anregungsenergie $\Delta\epsilon_2$ fällt in Übereinstimmung mit dem "experimentellen Befund" mit steigendem +M-Effekt von Y, die Werte f_{exp} und f_{theor} zeigen den gleichen Gang (Tab. 1).

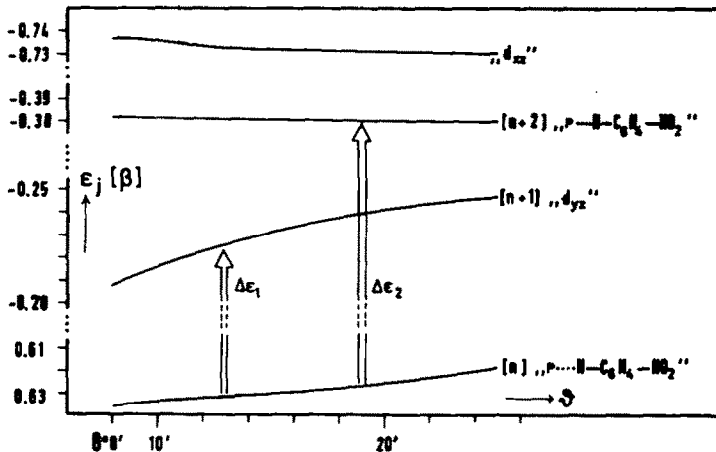


Abb. 3. Auszugsweise Abhängigkeit der Energieniveaus $\epsilon_j = f(\theta)$ für 3a-c. (n = höchstes bindendes MO)

In den UV-Spektren von 3a-c tritt längstwellig nur eine, allerdings breite Bande auf,^{1c} die sich mit steigendem +M-Effekt von Y bathochrom verschiebt, wobei f_{exp} im Gegensatz zu 1a-c und 2a-c steigt (Tab. 1). Bei den beiden, energetisch wenig differenzierten Modell-Übergängen sinkt $\Delta\epsilon_2$ mit steigendem +M-Effekt von Y, während $\Delta\epsilon_1$ steigt. Diese gegenläufige Verschiebung entspricht speziell im Zusammenhang mit den Absolut-Unterschieden von M_1 und M_2 qualitativ dem experimentellen Bathochromie-Effekt. Auch der Anstieg der f_{exp} -Werte findet seine Modell-Entsprechung im gleichzeitigen Anstieg von M_1 und M_2 (Tab. 1). Hervorzuheben ist, dass nur noch der längerwellige Übergang mit einer Ladungverschiebung vom Phosphinimin- π -System in ein d-AO verbunden ist, also als $p_x \rightarrow d_x^*$ -Übergang

* Folgerichtig zur Zuordnung in Anm.* sollte hier bei 2c dann ein 1B -analoger Übergang auftreten.

klassifiziert werden kann. Im Unterschied zu **1a-c** und **2a-c** ist aber der kürzerwellige ein auf das Phosphinimin- π -System beschränkter $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang (Abb. 3).

Die längstwellige Bande von **4a-c** lässt wie bei **1a-c** zwei, mit steigendem +M-Effekt von Y bei gleichzeitigem Anstieg von f_{exp} nur noch schwach bathochrom verschobene Maxima erkennen.^{1f} Bei der Optimierung des h_p -Wertes zeigt das Modell einen Gang des M_1 -Wertes, der wegen $M_1 > M_2$ den Gang von f_{exp} deutet. Nach den $\Delta\varepsilon$ -Werten ist jedoch mit steigendem +M-Effekt von Y eine dem experimentellen Befund widersprechende Hypsochromverschiebung zu erwarten (Tab. 1). Das Modell erklärt hier also zwar noch das Auftreten zweier energetisch ähnlicher und für diese Phosphazine systemeigener langwelliger Übergänge, sämtliche spektroskopischen Einzelheiten werden aber nicht mehr korrekt interpretiert. Wahrscheinlich wird dies in diesem speziellen Fall durch die allgemeinen Vereinfachungen der HMO-Theorie verursacht. Diese Vermutung werden wir mit einer SCF-MO-CI-Methode prüfen.

C. Grundzustände

Aussagen über die Ladungsverteilung im Grundzustand lassen sich primär z.B. aus dem Vergleich der (nach dem Le-Fèvre-Verfahren⁷ bei 20° in Benzol bestimmten) experimentellen Dipolmomente (μ_{exp}) mit den durch Vektoraddition aus geeigneten Partialmomenten (\bar{m}_i) abgeschätzten Momenten (μ_{ber}) gewinnen. Die dabei verwendeten \bar{m}_i -Werte und die Voraussetzungen ihrer Vektoraddition haben wir für **1a-c**,^{1c} **3a-c**^{1e} und **4a-c**^{1f} beschrieben. Grösse und Vorzeichen der Werte $\Delta\mu = \mu_{exp} - \mu_{ber}$ sind dann ein Mass für die durch die Substituenten Y bewirkten Veränderungen der Ladungsverteilung und können daher qualitativ mit den π -Elektronen-Momenten (μ_π) des Modells verglichen werden (Tab. 2). Zu deren Berechnung (und der der M_f -Werte) wurden die Valenzwinkel 110° am P- und 120° an den N-Atomen von **3a-c** und **4a-c** (entsprechend einer sp^2 -Hybridisierung am Stickstoff) angenommen.

TABELLE 2. π -ELEKTRONEN-MOMENTE μ_π UND DIPOLMOMENTE μ_{exp} , μ_{ber} , UND $\Delta\mu$ (20° IN BENZOL) IN DEBYE-EINHEITEN

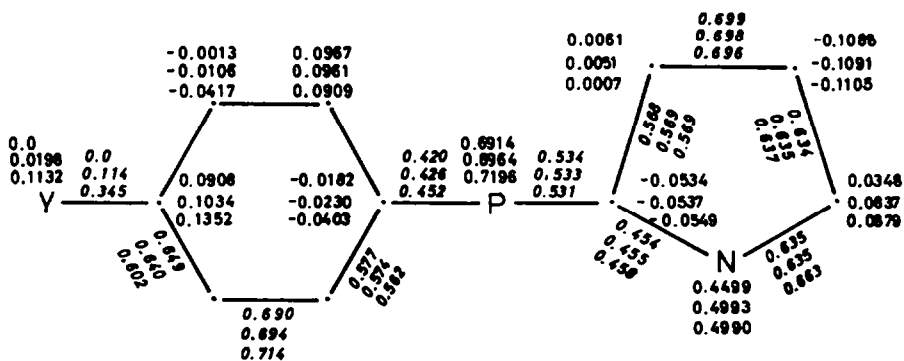
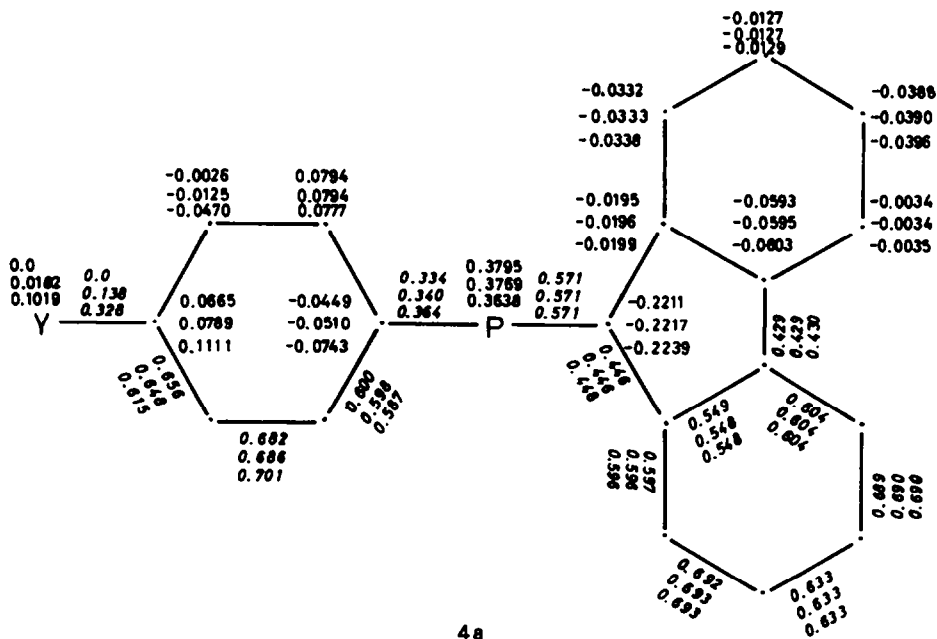
Verb.	μ_π	μ_{exp}	μ_{ber}	$\Delta\mu$
1a	1.246	6.99	—	—
b	1.343	6.49	6.65	-0.16
c	1.361	8.51	7.56	0.95
3a	2.776	9.91	—	—
b	2.838	9.41	9.68	-0.27
c	3.225	10.69	10.31	0.38
4a	1.692	5.65	—	—
b	1.778	5.74*	—	—
c	2.424	6.75	5.63	1.12

* Messung in Dioxan (20°), daher nicht direkt vergleichbar.

Der Vergleich in Tabelle 2 gestattet folgende Aussage: Mit steigendem +M-Effekt von Y wird $\Delta\mu$ steigend positiver, was den in gleicher Weise steigenden μ_π -Werten entspricht. Das Modell deutet daher qualitativ die experimentellen Befunde, was

auch (mit den vielleicht durch ein "Überwiegen" der σ -Bindungsmomente bei **1b**, **3b** und **4b** bedingten Einschränkungen) für den Vergleich der Werte μ_π und μ_{exp} zutrifft.

Bei **2a-c** liessen sich die Rechenergebnisse nur mit den δ -Werten der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren vergleichen. Allgemein zeigen die Werte der Phenyl-Protonen (soweit bestimmbar) eine stärkere Substituentenabhängigkeit als die in Analogie zu Pyrrol⁸ und Pyrrol-2-aldehyd⁸ zugeordneten δ -Werte der Pyrrol-Protonen (Tab. 3). Soweit bei ihnen aber signifikante Änderungen auftreten, erfolgen sie in der Weise, die nach dem Modell qualitativ aus der Überlagerung von Abschirmungs- und magnetischen Anisotropie-Effekten der d_π - p_π -Bindungen zu erwarten sind (π -Elektronen-Nettoladungs- und π -Bindungs-Ordnungen der Abb. 4b).



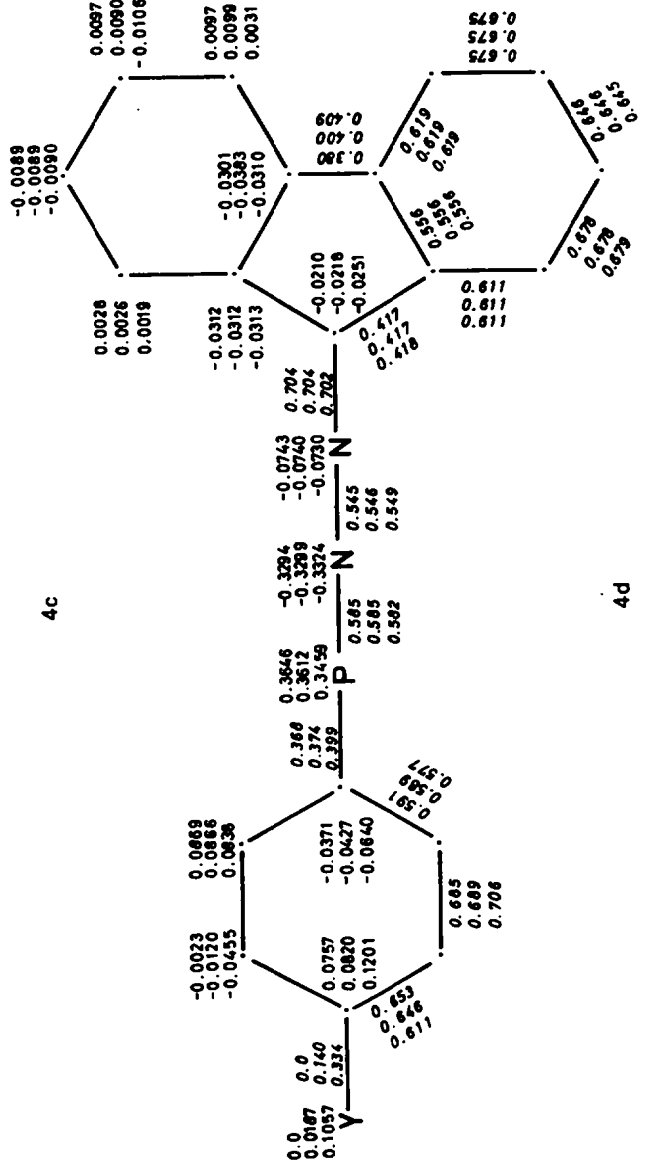
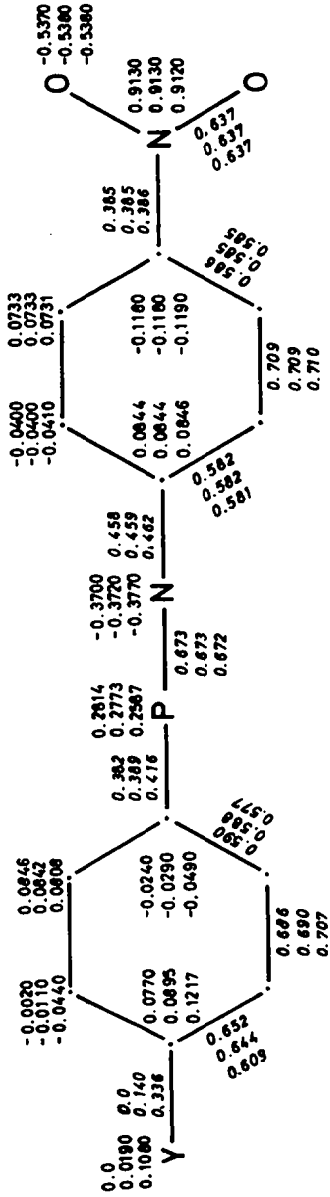
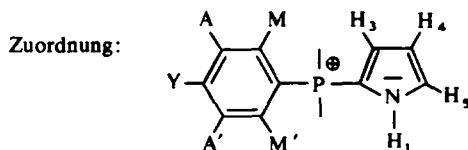


Abb. 4a-d. MO-Diagramme. 1. Zeile: a; 2. Zeile: b; 3. Zeile: c. 4a = 1a-c; 4b = 2a-c; 4c = 3a-c; 4d = 4a-c

TABELLE 3. δ -WERTE [ppm] DER $^1\text{H-NMR-SPEKTREN}$ (VARIAN HA 100) VON **2a-c** UND **5** IN CDCl_3 

Verb.	(Y)	$\delta(A)$	$\delta(M)$	$\delta(H_3)$	$\delta(H_4)$	$\delta(H_5)$	$\delta(H_1)$
2a		—	—	7.74	6.58	7.35	10.92
b		—	—	7.58	6.43	7.21	10.90
c	(CH_3O)	7.32	7.88	7.53	6.42	7.18	10.94
5		6.98	7.64	7.45	6.38	7.16	10.86
				8.07	7.05	7.68	11.00

D. Zur $d_{\pi-p_{\pi}}$ -Konjugation

Empirische Unterschiede in der von Jaffé⁹ als $d_{\pi-p_{\pi}}$ -Konjugation diskutierten und mit unserem Modell unter Einbeziehung der Änderung von $Z_{\text{eff}}(\text{P})$ spezifizierten Wechselwirkung^{1a} zweier π -Elektronen-Systeme über den Phosphor lassen sich bei **1a–3c** experimentell bereits aus der Substituentenabhängigkeit der Lage der als "systemeigen" identifizierten UV-Banden folgern. Ähnlich den oft durchgeführten Korrelationen von $\Delta\tilde{\nu}$ -Werten mit Hammettschen σ -Konstanten¹⁰ haben wir aber versucht, eine theoretische Masszahl für die Grösse dieser $d_{\pi-p_{\pi}}$ -Konjugation zu finden. Dafür lässt nun das Modell innerhalb der Verbindungsreihen **1**, **2** und **3** folgende Entsprechungen (Tab. 1) erkennen: (1) Der Substituentenabhängigkeit des $\tilde{\nu}_{\text{exp}}$ -Wertes der als "Molekül-Sonde" verwendeten Bande entspricht die von $\Delta\epsilon_2$. (2) Jedem Substituenten Y ist ein bestimmter ϑ -Wert zugeordnet. Da beide Grössen von den Überlappungs-, bzw. Resonanz-Integralen des Dreizentren-Systems am Phosphor abhängig sind,^{1a} sollte sich aus ihrer Korrelation die gesuchte Masszahl ergeben. Abbildung 5 zeigt, dass in den drei Verbindungsklassen die Abhängigkeit $\Delta\epsilon_2 = f(\vartheta)$ linear ist, die Steigungen (m) aber unterschiedlich sind. Die Grösse dieser m-Werte wollen wir daher als Mass für die Stärke der $d_{\pi-p_{\pi}}$ -Konjugation mit der

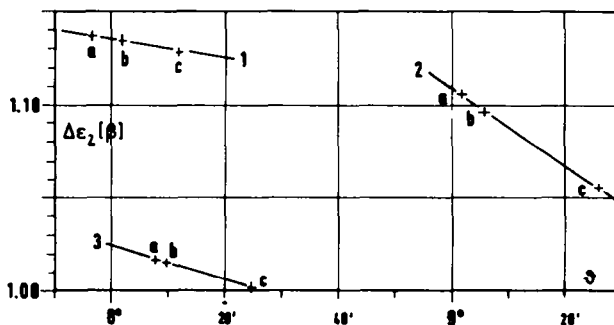


ABB. 5. Abhängigkeit $\Delta\epsilon_2 = f(\vartheta)$ für die Verbindungsreihen **1**, **2** und **3**. Ermittelte m-Werte: $1 = 0.09$; $2 = 0.42$; $3 = 0.18$.

Einschränkung ansehen, dass die Linearität von $\Delta\epsilon_2 = f(\beta)$ durch den geringen Untersuchungsumfang verursacht sein kann und die $d_{\pi}\text{-}p_{\pi}$ -Konjugation wahrscheinlich eine kompliziertere Funktion von der Art der Liganden ist.

Die ermittelten m -Werte (Abb. 5) steigen in der Folge $1 < 3 \ll 2$. Dabei ist in der Klasse 1 dieser Wert so klein, dass hier vielleicht der Phosphor als Konjugationssperre postuliert werden darf. Bei 2 werden dagegen durch die positive Ladung des Phosphors dessen d -AOs offensichtlich so stark kontrahiert, dass eine ausserordentliche Begünstigung der $d_{\pi}\text{-}p_{\pi}$ -Konjugation resultiert. Dieses Ergebnis für die Phosphoniumsalze 2 steht nun im Widerspruch zu der Folgerung von Schiemenz,^{11a,b} dass in solchen Salzen der Phosphor als Konjugationssperre (Isolator) zwischen mehreren π -Systemen (Phenylresten) wirkt. Erfreulicherweise ergibt sich hier nun die Klärung sofort aus der Tatsache, dass Schiemenz seine Folgerung aus der empirischen Untersuchung der Lageabhängigkeit der "Dimethylanilin-Hauptbande" ($^1L_{\pi}$ -analog) und nicht der (verdeckten) "systemeigenen" Übergänge von p - $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{P}^+$ -Salzen gewonnen hat.^{11a} Der Vergleich unserer Spektren von 2c und 6c (Abb. 2) zeigt aber eindeutig, dass diese Bande in Lage (34500 cm^{-1}) und f_{exp} -Wert unabhängig vom zweiten π -System am Phosphor ist und daher im Sinne des Modells nicht als "systemeigen" angesehen werden kann (vgl. auch Abschnitt B). Als "Molekül-Sonde" zur Beurteilung der $d_{\pi}\text{-}p_{\pi}$ -Konjugation ist sie daher zwangsläufig ungeeignet.

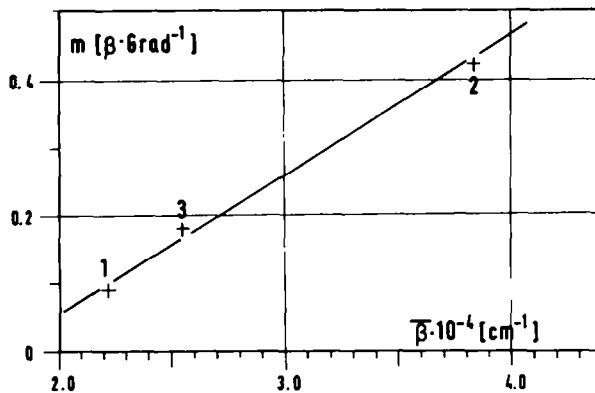


Abb. 6. Abhängigkeit $m = f(\bar{\beta})$ für die Verbindungsklassen 1, 2 und 3.

In den Verbindungsreihen 1a-c, 2a-c und 3a-c haben wir die $\Delta\epsilon_2$ -Werte mit der HMO-Energiegrösse β numerisch korreliert (Tab. 1). Diese β -Werte zeigen eine nur sehr geringe Substituentenabhängigkeit. Daher erscheint uns die Folgerung erlaubt, für jeden Strukturtyp (1, 2 und 3) eine Konstante $\bar{\beta}$ als Mittelwert zu definieren. Der Befund, dass diese $\bar{\beta}$ -Werte (Abb. 6) teilweise von dem auch für Phosphabenzole¹² gültigen Wert von $\beta = -2.5 \cdot 10^4\text{ cm}^{-1}$ abweichen, sollte in unseren Verbindungen durch die Unterschiede im Verhalten des Phosphors gegenüber verschiedenen Liganden und durch deren π -Elektronenstrukturen bedingt sein. Wenn dies zutrifft, ist ein Zusammenhang zwischen der Masszahl m der $d_{\pi}\text{-}p_{\pi}$ -Konjugation und den $\bar{\beta}$ -Werten zu erwarten. Abb. 6 zeigt, dass auch diese Funktion $m = f(\bar{\beta})$ linear ist.

Möglicherweise wird diese Abhängigkeit bei grösserem Untersuchungsumfang komplizierter. Wir meinen jedoch, dass sie vielleicht als Bestätigung dafür gewertet werden darf, dass unser Modell die Verbindungsklassen 1, 2 und 3 befriedigend beschreibt.

Danksagung—Dem ERP-Sondervermögen und der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin sind wir für die Förderung und Unterstützung dieser Arbeit zu grossem Dank verpflichtet. Auch dem Fonds der Chemischen Industrie möchten wir an dieser Stelle danken.

Rechendetails—Sämtliche Berechnungen wurden auf der ICT-1900-Anlage des Recheninstituts der TU Berlin nach von uns entwickelten Programmen durchgeführt.

LITERATUR

- ¹ a XV. Mitt.: H. Goetz und F. Marschner, *Tetrahedron* **27**, 1669 (1971)
- ^b H. Goetz und F. Marschner, Teil eines Vortrags auf der Chemiedozententagung in Köln, April (1970)
- ^c H. Goetz und B. Klabuhn, *Liebigs Ann.* **724**, 1 (1969)
- ^d Darstellung und Eigenschaften dieser Verbindungen werden an anderer Stelle beschrieben. Vgl. auch Lit²
- ^e H. Goetz und D. Probst, *Liebigs Ann.* **715**, 1 (1969)
- ^f H. Goetz, B. Klabuhn und H. Juds. *Ibid.* **735**, 88 (1970)
- ^g Zum Wahrheitsgehalt dieser Benamungen siehe H. Goetz, *Tetrahedron Letters* 1499 (1971)
- ² F. Marschner, *Diss.*, Techn. Univ. Berlin (1970)
- ³ A. Streitwieser, jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists* S. 117 f., Wiley, New York (1965)
- ⁴ C. A. Coulson und A. Streitwieser, jr., *Dictionary of π -Electron Calculations* S. 236. Pergamon Press, New York (1965)
- ⁵ a P. Schuster, *Mh. Chem.* **98**, 1310 (1967)
- ^b P. Schuster und O. E. Polansky, *Ibid.* **97**, 1379 (1966)
- ⁶ R. Andoisano, *Gazz. Chim. Ital.* **85**, 1430 (1955)
- ⁷ R. J. W. Le Fèvre, *Trans. Faraday Soc.* **46**, 1 (1950); siehe auch K. B. Everard, R. A. W. Hill und L. E. Sutton, *Ibid.* **46**, 417 (1950)
- ⁸ *NMR Spectra Catalog*, Bd. 1, Nr. 55, 98; Varian Associates, Palo Alto (1962)
- ⁹ H. H. Jaffé, *J. Phys. Chem.* **58**, 185 (1954)
- ¹⁰ Siehe z. B. C. C. Barker, M. H. Bride, G. Hallas und A. Stamp, *J. Chem. Soc.* 1285 (1961); F. Gerson und E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **42**, 1877 (1959)
- ¹¹ a G. P. Schiemenz, *Tetrahedron Letters* 2729 (1964)
- ^b G. P. Schiemenz, *Ibid.* 4309 (1970)
- ¹² A. A. Brown und C. G. McCormack, *J. Chem. Soc.* 5385 (1964)