

Schwingungsberechnungen an Cyclopropenderivaten zur Zuordnung und Charakterisierung der beobachteten Banden¹

Zur Struktur und Reaktivität der Cyclopropenone, 5. Mitteilung

FRIEDRICH HÖFLER *

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz

BERNHARD SCHRADER

Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie, Dortmund

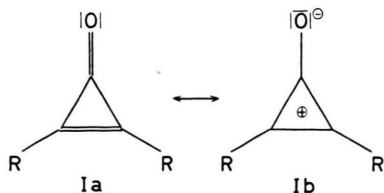
und ADOLF KREBS

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1617—1626 [1969]; eingegangen am 14. Juli 1969)

Unter Verwendung eines erweiterten Valenzkraftmodells werden Normalkoordinatenanalysen an Cyclopropenyl-Lionen $C_3X_3^+$ ($X=Cl, Br, C_6H_5$), Tetrahalogenocyclopropenen C_3X_4 ($X=Cl, Br$) sowie ^{16}O - und ^{18}O -Cyclopropenonen ($R=CH_3, C_6H_5$) durchgeführt. Es werden Kraftkonstanten erhalten, die folgende Aussagen zulassen: Im Cyclopropenyl-Lionsystem sind die Valenzkraftkonstanten der Bindungen im und am Ring größer als bei analogen Benzolderivaten. Bei den Cyclopropenonen sind die Kraftkonstanten der Doppelbindungen gegenüber den Werten in nichtkonjugierten Olefinen und Ketonen erniedrigt, diejenigen der Einfachbindungen erhöht. Daraus folgt, daß die Betain-Struktur am Grundzustand beteiligt ist. Die Potentialenergieverteilungen und Eigenvektoren zeigen eine starke Mischung der verschiedenen inneren Koordinaten des Moleküls an.

Für die unerwartet große thermische und chemische Stabilität der Cyclopropenone wird auf Grund von Messungen der Dipolmomente und der Basizität², der Lösungsmittelabhängigkeit der UV-Spektren¹, von NMR-spektroskopischen Ergebnissen² und auch nach quantenmechanischen Berechnungen³ die Möglichkeit eines Bindungsausgleichs zu der „aromatischen“ Cyclopropenyl-Lion-Form **Ib** verantwortlich gemacht.



Die Infrarotspektren von Cyclopropenonen zeigen zwei sehr starke Absorptionen bei 1830–1865 so-

wie 1590–1660 cm^{-1} (l. c.^{1,4}). Die Bande höherer Frequenz tritt im Raman-Spektrum mit mittlerer Intensität auf und besitzt nur geringe Lösungsmittelabhängigkeit, während die tiefere Bande auch als starke Raman-Linie in Erscheinung tritt und sich deutlich nach kleineren Wellenzahlen verschiebt, wenn man von unpolaren zu polaren Lösungsmitteln übergeht. Bei der Markierung von Diphenylcyclopropenon mit ^{18}O beobachtet man bei *beiden* Banden eine Isotopenverschiebung (bei 1840 cm^{-1} um ca. 15, bei 1630 um ca. 10 cm^{-1}). Daraus folgt eine sehr starke Kopplung dieser beiden die $C=O$ - und $C=C$ -Koordinate betreffenden Schwingungen, die über die $C-C$ -Einfachbindung dieses gespannten Dreiringsystems erfolgen muß¹. Auf die Möglichkeit einer starken Kopplung wurde auch von anderer Seite hingewiesen^{5,6}. Im Gegensatz dazu geben andere Zuordnungen der beiden Banden als „ $\nu C=O$

Sonderdruckanforderungen erbeten an Dr. F. HÖFLER, Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz, A-8010 Graz/Österreich, Rechbauerstr. 12.

* 1967/68 Gast des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Münster/W.

¹ 3. Mitt. A. KREBS, B. SCHRADER u. F. HÖFLER, Tetrahedron Letters 5935 [1968]; 2. Mitt. A. KREBS u. B. SCHRADER, Liebigs Ann. Chem. **709**, 46 [1967]; 4. Mitt. A. KREBS u. J. BRECKWOLDT, Tetrahedron Letters, im Druck.

² R. BRESLOW u. L. J. ALTMAN, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 504 [1966] und darin zitierte Literatur.

³ S. L. MANATT u. J. D. ROBERTS, J. Org. Chem. **24**, 1336 [1959].

⁴ A. KREBS u. B. SCHRADER, Z. Naturforsch. **21 b**, 194 [1966].

⁵ R. C. LORD, zitiert bei S. ANDREADES, J. Am. chem. Soc. **87**, 3941 [1965].

⁶ GERHARD L. CLOSS, Cyclopropenes, Advances in Alicyclic Chemistry, Vol. I, 53–127, Academic Press, New York 1966.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

und $\nu\text{C}=\text{C}^{7,8}$, „ $\nu\text{C}=\text{C}$ und $\nu\text{C}=\text{O}^{9-12}$ bzw. als „charakteristische Cycloproponenschwingung und $\nu\text{C}=\text{O}^{13}$ den Sachverhalt nicht richtig wieder. Am ehesten kann man nach qualitativen Betrachtungen von gleichphasig und ungleichphasig gekoppelten Schwingungen der $\text{C}=\text{O}$ - und $\text{C}=\text{C}$ -Bindung sprechen^{1,4}.

In dieser Arbeit versuchen wir mittels einer Normalkoordinatenanalyse einen Einblick in die komplizierten Kopplungsverhältnisse in den Schwingungsspektren von Cycloproponen und einigen verwandten Molekülen zu gewinnen.

Potentialfunktion

Zur Darstellung der Potentialfunktion verwenden wir bei unseren Berechnungen ein um Wechselwirkungskonstanten zwischen den Bindungen erweitertes Valenzkraftmodell.

Um die Zahl der Variablen in der quadratischen F -Matrix zu begrenzen, werden alle zu Winkeländerungen gehörenden inneren Koordinaten in der Potentialfunktion vernachlässigt. In vielen Fällen führt nämlich die Kopplung der Valenzschwingung in einer Gruppe $\text{A}-\text{B}-\text{A}$ mit der Deformationsschwingung bei einem Frequenzverhältnis $>2:1$ dazu, daß bei der – etwa durch zusätzliche Meßdaten – bestimmten Lösung der F -Matrix der Potentialenergieanteil der Valenzkoordinate zur Valenzschwingung nahezu 1 beträgt¹⁴. Der Anteil der Deformationskoordinate an dieser Schwingung wird durch eine entsprechend negative Wechselwirkungsenergie weitgehend kompensiert. In¹⁴ wurde gezeigt, daß eine solche Näherungsrechnung mit eliminierten Deformationsschwingungen zu prozentualen Abweichungen der Valenzkraftkonstanten von $<5\%$ führt. Die Vernachlässigung der Winkeländerungen im Dreiring ist zugleich eine Form, die Redundanzbedingungen des cyclischen Systems zu berücksichtigen.

Zur Darstellung der kopplungsabhängigen Phenylschwingungen verwenden wir als Ersatzmodell für

eine Phenylgruppe eine gewinkelte Dreimassengruppe (Abb. 1), für die wir aus Rechnungen an monosubstituierten Benzolderivaten¹⁵ einen geeigneten, invarianten Kraftkonstantensatz übernehmen.

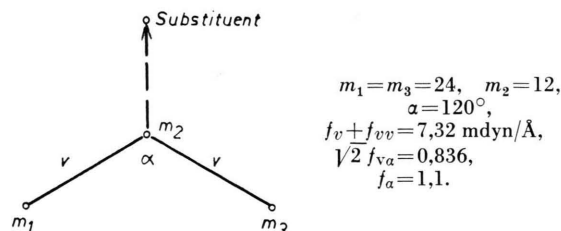


Abb. 1. Ersatzmodell für eine Phenylgruppe.

Die Beschreibung der Valenzschwingungen durch Kraftkonstanten ist wegen der Nichtdiagonalglieder in den F -Matrizen in einem ausgedehnten Lösungsbereich möglich. Bei der Eingrenzung dieser Lösungsmannigfaltigkeit gingen wir nach folgenden Gesichtspunkten vor:

1. Untersuchung der Lösungsbereiche der F -Matrizen bei Schwingungsproblemen vom Rang $n=2$.
2. Annahme nicht zu großer Wechselwirkungskonstanten, die im allgemeinen etwa um eine Zehnerpotenz kleiner sind als die Valenzkraftkonstanten.
3. Bei großem Energieunterschied zweier gekoppelter Schwingungen ($G_{11} F_{11} \sim \lambda_1 \gg G_{22} F_{22} \sim \lambda_2$) soll zur Potentialenergie einer Schwingung die zweite Kraftkonstante möglichst wenig beitragen. Der Anteil der Wechselwirkungskonstanten an der Potentialenergie soll von ähnlich kleiner Größenordnung und entgegengesetztem Vorzeichen sein.
4. Annahme von Erwartungsbereichen für Valenzkraft- und Wechselwirkungskonstanten durch Übertragung von Kraftkonstanten in einer Reihe ähnlicher Substanzen.
5. Berücksichtigung der Frequenzverschiebung bei der Substitution von ^{16}O durch ^{18}O , die auf unterschiedliche Kopplung stark anspricht.

⁷ R. BRESLOW, R. HAYNIE u. J. MIRRA, J. Am. Chem. Soc. **81**, 247 [1959].

⁸ B. E. ZAITSEV, YU. N. SHEINKER u. YU. D. KORESHKOV, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **136**, 1090 [1961]; Chem. Abstr. **55**, 19480 [1961]. — B. E. ZAITSEV, YU. D. KORESHKOV, M. E. VOLPIN u. YU. SHEINKER, ibid. **139**, 1107 [1961]; Chem. Abstr. **56**, 344 [1962]. — YU. G. BORODKO u. YA. K. SYRKIN, ibid. **136**, 1335 [1961]; Chem. Abstr. **55**, 19743 [1961]. — YU. G. BORODKO u. YA. K. SYRKIN, ibid. **134**, 1127 [1960]; Chem. Abstr. **55**, 12039 [1961].

⁹ A. W. KREBS, Angew. Chem. **77**, 10 [1965].

¹⁰ D. N. KURSANOV, M. E. VOLPIN u. YU. D. KORESHKOV, J. Allg. Chem. (russ.) (engl. Übers.) **30**, 2855 [1960].

¹¹ F. TODA u. K. AKAGI, Tetrahedron Letters **34**, 3735 [1968].

¹² E. OSAWA, K. KITAMURA u. Z. I. YOSHIDA, J. Am. Chem. Soc. **89**, 3814 [1967].

¹³ J. AGRANAT u. E. D. BERGMANN, Tetrahedron Letters **1966**, 2373.

¹⁴ H. J. BECHER u. K. BALLEIN, Z. Phys. Chem. Frankfurt **54**, 302 [1967].

¹⁵ H. J. BECHER u. F. HÖFLER, in Vorbereitung.

Cyclopropenylum-Verbindungen

Die in Tab. 1 angeführten Spektren von $C_3Cl_3^+$ und $C_3Br_3^+$ sind einer Arbeit von WEST¹⁶ entnommen, in der auch Kraftkonstanten berechnet werden.

Klasse A'_1 $C_3Cl_3^+$		Klasse E' $C_3Cl_3^+$		$C_3Br_3^+$
ν_s Ring	1791	ν_{as} Ring	1320	1276
ν_s CX	459	ν_{as} CX	740	575
		δ CX	200	

Tab. 1. Schwingungsfrequenzen von Trihalogenycyclopropenylum-Kationen in cm^{-1} (A'_1 -Schwingungen von $C_3Br_3^+$ wurden nicht gemessen).

Nach WEST ergab das Urey-Bradley-Feld für die C—C-Valenzkraftkonstante (6,31–6,74 mdyn/Å) deutlich höhere Wert als in fünf- und sechsgliedrigen aromatischen Ringen (5,39–5,59 mdyn/Å); die C—Cl-Valenzkraftkonstante variierte jedoch stark (2,99 bis 5,08 mdyn/Å), je nachdem ob die Wechselwirkungskonstante zweier C—Cl-Bindungen mit 0 oder einem kleinen positiven Wert (0,08) eingesetzt wurde. Ebenso waren die Ergebnisse nach einem einfachen Valenzkraftmodell erwartungsgemäß unbefriedigend.

Für unsere Betrachtungen verwenden wir die aus Abb. 2 ersichtlichen inneren Koordinaten und die nebenstehenden Symmetriekoordinaten.

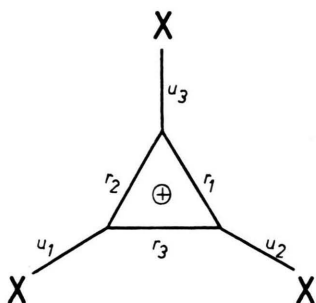


Abb. 2. Innere Koordination, Symmetriekoordinaten und F-Matrizen von $C_3X_3^+$.

$$\begin{aligned}
 A'_1: \quad S_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(r_1 + r_2 + r_3) & \begin{bmatrix} f_r + 2f_{rr} & 2f_{ru} + f_{ru'} \\ & f_u + 2f_{uu} \end{bmatrix} &= \tilde{S}_1 \\
 S_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(u_1 + u_2 + u_3) \\
 E': \quad S_3 &= \frac{1}{\sqrt{6}}(2r_1 - r_2 - r_3) & \begin{bmatrix} f_r - f_{rr} & f_{ru} - f_{ru'} \\ & f_u - f_{uu} \end{bmatrix} &= \tilde{S}_2 \\
 S_4 &= \frac{1}{\sqrt{6}}(2u_1 - u_2 - u_3)
 \end{aligned}$$

Da nach Weglassung der tiefen Deformationsschwingung in E' (200 cm^{-1}) jeweils nur zwei Schwingungen

in einer Symmetrieklasse liegen, lassen sich die Abhängigkeiten von $F_{11}(F_{33})$ und $F_{22}(F_{44})$ vom Nebendiagonalglied $F_{12}(F_{34})$ leicht überblicken.

Für die Auswahl der unten angeführten Lösungsbereiche aus den gesamten Lösungsellipsen, deren graphische Darstellung hier weggelassen wurde, waren folgende Kriterien bestimmend:

a) Der Potentialenergieanteil $V_i(F_{ii})$ der Ringkoordinaten S_i ($i=1, 3$) an der Ringschwingung soll nahe bei 1 liegen;

b) die CCl-Kraftkonstanten (f_u) in den beiden Rassen sollen von möglichst ähnlicher Größe sein, f_{uu} sollte also möglichst klein sein;

c) in den Wechselwirkungsgliedern sollte der $f_{ru'}$ -Anteil möglichst klein sein;

d) ein sinnvolles Verhältnis zwischen den Kraftkonstanten von $C_3Cl_3^+$ und $C_3Br_3^+$ soll erreicht werden.

Danach ergeben sich folgende Wertebereiche für die Symmetriekraftkonstanten (in mdyn/Å):

$$\begin{aligned}
 C_3Cl_3^+ (A'_1): \quad & f_r + 2f_{rr} = 8,1 - 8,4 \\
 & 2f_{ru} + f_{ru'} = 1,8 - 2,0 \\
 & f_u + 2f_{uu} = 4,42 - 4,45 \\
 \text{mit } V_1(F_{11}) &= 1,08 - 1,11 \\
 C_3Cl_3^+ (E'): \quad & f_r - f_{rr} = 7,30 - 7,65 \\
 & f_{ru} - f_{ru'} = 1,15 - 1,30 \\
 & f_u - f_{uu} = 5,10 - 5,25 \\
 \text{mit } V_3(F_{33}) &= 0,86 - 0,91 \\
 C_3Br_3^+ (E'): \quad & f_r - f_{rr} = 7,4 - 7,7 \\
 & f_{ru} - f_{ru'} = 0,95 - 1,15 \\
 & f_u - f_{uu} = 3,8 - 3,9 \\
 \text{mit } V_3(F_{33}) &= 0,94 - 0,95
 \end{aligned}$$

Die aus den Mittelwerten dieser Linearkombination erhaltenen Kraftkonstanten des $C_3Cl_3^+$ sind in Tab. 2 zusammengestellt.

$$\begin{aligned}
 f(CC) &= f_r = 7,73 \\
 f(CC/CC) &= f_{rr} = 0,26 \\
 f(CC/CCl) &= f_{ru} = 1,4 \\
 f'(CC/CCl) &= f_{ru'} = -0,18 \\
 f(CCl) &= f_u = 4,93 \\
 f(CCl/CCl) &= f_{uu} = -0,25
 \end{aligned}$$

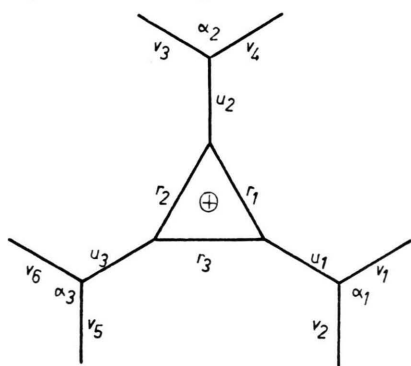
Tab. 2. Kraftkonstanten von $C_3Cl_3^+$ in mdyn/Å.

Die Bindungs-Bindungs-Wechselwirkungskonstante im Ring (f_{rr}) berechnen wir als klein und positiv. Die Wechselwirkungskonstante zwischen einer CCl- und einer gegenüberliegenden CC-Bindung ($f_{ru'}$) kann nach unserem Modell nicht vernachlässigt werden; würde man sie mit 0 einsetzen, so käme man zu einem Kraftkonstantensatz mit zu großen f_r - und f_{ru} -Werten und einer unbefriedigenden Potentialenergieverteilung. Ebenso muß der CCl—CCl-Wechselwirkungskonstante (f_{uu}) eine kleine negative Größe zugeordnet werden.

Die CC-Kraftkonstante des Dreirings ist nach unseren Rechnungen größer als die CC-Kraftkonstante im Benzol, die nach least-square-Rech-

¹⁶ R. WEST, A. SADO u. S. W. TOBEY, J. Am. Chem. Soc. **88**, 2488 [1966].

nungen von SCHERER¹⁷ und CALIFANO¹⁸ 6,73 bzw. 6,43 mdyn/Å beträgt. Überraschend hoch ist der Wert für $f(\text{CCl}) = 4,93$ mdyn/Å und auch für $f(\text{CBr}) - f(\text{CBr/CBr}) = 3,8 - 3,9$ mdyn/Å, verglichen mit $f(\text{CX})$ in Chlorbenzol (3,77 mdyn/Å) oder Brombenzol (2,89 mdyn/Å). Wie aus den angegebenen Lösungsbereichen ersichtlich ist, sind die CX-Kraftkonstanten relativ unempfindlich gegenüber Änderungen im Wechselwirkungsglied $F_{12}(F_{34})$. Unseren Rechnungen am Triphenylcyclopropenylum-Kation legen wir ein koplanares Modell der Sym-



$$\begin{aligned}
 A_1': \quad S_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}} (r_1 + r_2 + r_3) & E': \quad S_5 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (r_1 - r_2) \\
 S_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}} (u_1 + u_2 + u_3) & S_6 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (u_1 - u_3) \\
 S_3 &= \frac{1}{\sqrt{6}} (v_1 + v_2 + v_3 + v_4 + v_5 + v_6) & S_7 &= \frac{1}{2} [(v_1 + v_2) - (v_6 + v_5)] \\
 S_4 &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3) & S_8 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_1 - \alpha_3)
 \end{aligned}$$

Abb. 3. Innere Koordinaten und Symmetriekoordinaten von C_3Ph_3^+ .

metrie D_{3h} zugrunde, in dem die Phenylgruppen durch gewinkelte Dreimassengruppen repräsentiert werden (Abb. 1, Abb. 3).

Mit einer vom C_3Cl_3^+ übertragenen CC-Kraftkonstante im Dreiring (f_r) und dem übernommenen Kraftkonstantensatz des Phenylmodells und Erwartungsbereichen der übrigen Kraftkonstanten ergab sich bereits eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Frequenzen^{19, 20} in den Klassen A_1' und E' . Eine Frequenzanpassung nach dem Eigenvektorübertragungsverfahren²¹ erbrachte sodann die in Tab. 3 angeführten Ergebnisse. Die Spalte PEV enthält die Hauptdiagonalglieder der Matrizen der Potentialenergieverteilung.

Die gefundenen hohen CC-Kraftkonstanten im und am Cyclopropenylumring (7,74 bzw. 5,86 mdyn/Å) werden durch Messungen der Bindungsabstände gestützt. SUNDARALINGAM²² gibt für C_3Ph_3^+ ($\text{ph} = \text{C}_6\text{H}_5$) einen CC-Abstand im Dreiring von 1,373 Å an, der etwas kürzer als der CC-Abstand im Benzol (1,397 Å) ist; der Wert des Abstandes C(Dreiring) – C(Sechsring) ist mit 1,436 Å deutlich kleiner als der üblicherweise zwischen zwei sp^2 -hybridisierten C-Atomen gefundene Abstand von 1,48 Å (z. B. Diphenyl, Butadien). Die Phenylringe sind im Mittel um 13° aus der Dreiecksebene herausgedreht. Berechnungen der Potentialenergieverteilung $V_n(F_{ii})$ (Tab. 3) zeigen, daß die höchste Schwingung in A_1' (1845 cm^{-1}) überwiegend durch die Dreiringpulsation (S_1) bestimmt ist, während die übrigen Schwingungen erwartungsgemäß sehr stark gekoppelt erscheinen. An der Frequenz 1117

$F_{11} = 8,25$ $F_{22} = 5,69$ $F_{33} = F_{77} = 7,32$ $F_{44} = F_{88} = 1,1$			$F_{12} = 1,875$ $F_{23} = F_{67} = 1,164$ $F_{24} = F_{68} = -0,232$ $F_{13} = F_{14} = F_{57} = F_{58} = 0$				$F_{34} = F_{78} = 0,836$ $F_{55} = 7,48$ $F_{66} = 5,95$ $F_{56} = 1,125$				
Koordinate $S_i(A')$		$n = 1$	PEV [$V_n(F_{ii})$]			Koordinate $S_i(E')$		$n = 1$	PEV [$V_n(F_{ii})$]		
			2	3	4				2	3	4
S_1		1,02	0,01	0,01	0,03	S_5		0,55	0,34	0,08	0,05
S_2		0,27	0,50	0,08	0,30	S_6		0,68	0,20	0,09	0,11
S_3		0,00	0,66	0,43	0,06	S_7		0,06	0,45	0,61	0,01
S_4		0,00	0,37	0,23	0,52	S_8		0,05	0,24	0,03	0,79
Frequenzen ber.		1844	1117	685	300			1409	1119	735	484
beob.		1845	1117	685	—			1411	1117	—	—

Tab. 3. F -Matrix (mdyn/Å) des C_3Ph_3^+ in A_1' und E' , Vergleich von beobachteten und berechneten Frequenzen (cm^{-1}) und Potentialenergieverteilung.

¹⁷ J. R. SCHERER, Spectrochim. Acta **20**, 345 [1964].

¹⁸ N. NETO, M. SCROCCO u. S. CALIFANO, Spectrochim. Acta **22**, 1981 [1966].

¹⁹ B. SCHRADER u. W. MEIER, Z. Naturforsch. **21a**, 480 [1966].

²⁰ J. CHATT u. R. GUY, Chem. Ind. **1963**, 212; DMS-Karten AO 571, AO 533, Verlag Chemie, Weinheim 1965.

²¹ H. J. BECHER u. R. MATTES, Spectrochim. Acta **23A**, 2449 [1967].

²² M. SUNDARALINGAM u. L. H. JENSEN, J. Am. Chem. Soc. **88**, 198 [1966].

cm^{-1} sind beispielsweise die Pulsations- (S_3) und Deformationsschwingung (S_4) des Phenylrings und die exocyclische CC-Valenzschwingung (S_2) beteiligt.

Tetrahalogenocyclopropene

Die höchste symmetrische Gerüstschwingung von Cyclopropenderivaten, die hauptsächlich durch $\nu(\text{C}=\text{C})$ charakterisiert sein sollte, liegt meist bei höheren Wellenzahlen als die $\nu(\text{C}=\text{C})$ bei offenkettigen Olefinen. Nach den Daten der Tab. 4 unterliegt sie einer starken Kopplungsbeeinflussung insbesondere durch die an den Olefin-C-Atomen befindlichen Substituenten ^{6, 27}.

R	R'	R''	$\nu(\text{cm}^{-1})$	Lit.
H	H	H	1641	23
H	CH ₃	H	1780	6
H	CH ₃	CH ₃	1885	6
CH ₃	H	H	1632	2
CH ₃	H	D	1578	6
CH ₃	D	D	1525	6
CH ₃	H	CH ₃	1768	2
CH ₃	D	CH ₃	1718	6
CH ₃	CH ₃	CH ₃	1877	6
H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	1826	24
F	Cl	Cl	1760	25
F	CF ₃	CF ₃	1820	25
Cl	Cl	Cl	1811	26
Br	Br	Br	1764	26

Tab. 4. Frequenzen mit überwiegendem $\nu\text{C}=\text{C}$ -Charakter in substituierten Cyclopropenen

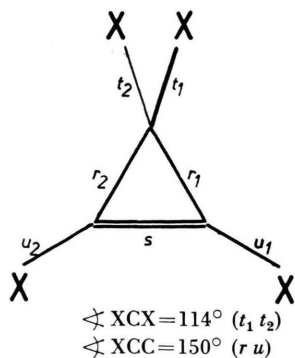
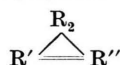


Abb. 4. Innere Koordinaten und Symmetriekoordinaten von C_3X_4 sowie F -Matrix der Klasse B_2 .

$$A_1: \quad S_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (t_1 + t_2)$$

$$S_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (r_1 + r_2)$$

$$S_3 = s$$

$$S_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} (u_1 + u_2)$$

$$B_2: \quad S_5 = \frac{1}{\sqrt{2}} (r_1 - r_2)$$

$$S_6 = \frac{1}{\sqrt{2}} (u_1 - u_2)$$

$$\mathcal{F} = \begin{bmatrix} (F_{55}) & (F_{56}) \\ f_r - f_{rr} & f_{ru} - f_{ru'} \\ f_u - f_{uu} & (F_{66}) \end{bmatrix}$$

Vollständige und zugeordnete Schwingungsspektren existieren nur von C_3Cl_4 und C_3Br_4 ²⁶. Sie sind für die betrachteten Symmetrieklassen A_1 und B_2 (Symmetrie C_{2v}) unter Weglassung der bei niedrigen Wellenzahlen gelegenen Deformationsschwingungen in Tab. 5 zusammengestellt, und zwar ist wiederum jene Schwingungsbewegung angegeben, die für die jeweilige Frequenz am stärksten bestimmend ist.

A_1	C_3Cl_4	C_3Br_4	B_2	C_3Cl_4	C_3Br_4
$\nu_s\text{CX}_2$	411	244			
$\nu_s\text{CC}_2$	1148	1121	$\nu_{as}\text{CC}_2$	1057	1000
$\nu\text{C}=\text{C}$	1811	1764	$\nu_{as}\text{CX}$	689	582
$\nu_s\text{CX}$	616	491			

Tab. 5. Schwingungsfrequenzen von C_3Cl_4 und C_3Br_4 in cm^{-1} .

Abbildung 4 enthält die Symmetriekoordinaten von C_3X_4 in A_1 und B_2 sowie die F -Matrix von B_2 .

Die graphische Darstellung des Lösebereiches der F -Matrix in der Klasse B_2 des C_3Cl_4 zeigte uns, daß ein Nebendiagonalglied F_{56} von 1,32 mdyne/Å den unteren Grenzwert für reelle Lösungen darstellt. Wesentlich größere Werte der Wechselwirkungskraftkonstanten sind in Anlehnung an die Ergebnisse bei C_3X_3^+ unwahrscheinlich und führen auch auf sehr ungünstige Potentialenergieverteilungen.

Unter der Voraussetzung, daß in der höheren Frequenz der Anteil der CC-Valenzbewegung überwiegt, folgt aus der Lösungsellipse:

$$F_{55} = f_r - f_{rr} = 4,5 - 4,7,$$

$$F_{56} = f_{ru} - f_{ru'} = 1,32 - 1,33 \quad \text{und}$$

$$F_{66} = f_u - f_{uu} = 5,0 - 4,80 \text{ mdyne/Å}.$$

²³ K. B. WIBERG u. B. J. NIST, J. Am. Chem. Soc. **83**, 1226 [1961].

²⁴ A. KREBS u. B. SCHRADER, unveröffentlicht.

²⁵ S. V. TOBEY u. R. WEST, J. Am. Chem. Soc. **88**, 2481 [1966].

²⁶ M. ITO, Spectrochim. Acta **22**, 1581 [1966].

²⁷ C. F. WILCOX JR. u. R. R. CRAIG, J. Am. Chem. Soc. **83**, 3866 [1961].

Im C_3Br_4 , bei dem die Kopplung weniger stark ist, ergibt sich im gleichen Bereich von $f_r - f_{rr}$

$$f_{ru} - f_{ru}' = 1,21 - 1,30$$

und $f_u - f_{uu} = 4,2 - 4,06$ mdyn/Å.

Die C-Halogenkraftkonstanten sind somit von ähnlicher Größenordnung wie in den $C_3X_3^+$ -Ionen.

Bei den Rechnungen in der Klasse A_1 gehen wir von Erwartungswerten der Valenzkraftkonstanten aus. Die die CC-Einfachbindung (S_2) betreffende Symmetriekraftkonstante $f(CC) + f(CC/CC)$ sollte 4,6–4,9 mdyn/Å betragen. Als Anhaltspunkt für die Kraftkonstante der C=C-Doppelbindung diente der von BECHER²⁸ für das Äthylen angegebene Wert von 9,15 mdyn/Å (in²⁸ wird ausführlich auf die Problematik bei den Normalkoordinatenanalysen des Äthylens eingegangen). Wegen des verkürzten Bindungsabstandes (1,30 Å in Cyclopropen gegenüber 1,34 Å in Äthylen) wählten wir etwas größere Werte von 9,8–10,0 mdyn/Å.

Die Größen der einzelnen Nebendiagonalkraftkonstanten wurden in Anlehnung an die vorher ermittelten Bereiche gewählt. Nach einer Anpassung einer geeigneten Ausgangs- F -Matrix an die beobachteten Frequenzen erhielten wir verfeinerte Kraftkonstanten, die in Tab. 6 zusammen mit den berechneten Frequenzwerten und den Hauptdiagonalgliedern der Potentialenergieverteilungsmatrizen aufgeführt sind.

Die Summe von $f(CCl) + f(CCl/CCl)$ der CCl_2 -Gruppe mußte mit 4,3 mdyn/Å relativ hoch eingesetzt werden; dieser Wert kann mit einem etwas größeren Fehler behaftet sein, da die Frequenz $\nu_s CCl_2$ bei 411 cm^{-1} bereits im Bereich der nicht berücksichtigten Ringdeformationsschwingungen liegt und außerdem eine Unsicherheit im CClCl-Winkel (hier zu 114° angenommen) sich auf das zugehörige G -Matrixelement auswirkt. Nach der Potentialenergieverteilung sind alle inneren Koordinaten in

den betrachteten Frequenzen zum Teil beträchtlich gekoppelt.

Tabelle 7 enthält Mittelwerte der Ring- und C–Cl-Kraftkonstanten des C_3Cl_4 . Mit entsprechend abgeänderten C-Halogenkraftkonstanten und geringfügig veränderten Wechselwirkungsgliedern lassen sich auch die A_1 -Frequenzen des C_3Br_4 in guter Näherung wiedergeben.

$f(C-C) = f_r = 4,60$	$f(=C-Cl) = f_u = 4,75$
$f(CC/CC) = f_{rr} = 0,05$	$f(=CCl/CCl) = f_{uu} = -0,15$
$f(C=C) = f_s = 9,90$	$f(C-C/CCl) = f_{ru} = 1,04$
$f(C=C/CC) = f_{rs} = 0,29$	$f'(C-C/CCl) = f_{ru}' = -0,29$
	$f(C=C/CCl) = f_{su} = 0,69$

Tab. 7. Kraftkonstanten von C_3Cl_4 in mdyn/Å.

Cyclopropenone

Eine kurze Charakterisierung der beiden typischen Cyclopropenonbanden bei 1830–1865 und 1590 bis 1660 cm^{-1} wurde bereits in der Einleitung dieser Arbeit gegeben, eine ausführliche Zusammenstellung der bisherigen spektroskopischen Untersuchungsergebnisse an Cyclopropenonen findet sich bei KREBS und SCHRADER¹. Am Beispiel des Diphenylcyclopropenons wurde deutlich, daß insbesondere die ^{18}O -Markierung wertvolle Zusatzinformationen zum Verständnis der Schwingungsspektren liefern kann. Aus diesem Grunde untersuchten wir nun auch ^{18}O -substituiertes Dimethylcyclopropenon.

a) Dimethylcyclopropenon

Die IR- und Raman-Spektren von Dimethylcyclopropenon sind in Abb. 5 gezeigt und in Tab. 8 zusammengefaßt. Die ^{18}O -substituierte Verbindung lag dabei in 60-proz. Anreicherung vor; die in der Spalte $\Delta\nu$ angegebenen Isotopenverschiebungen sind für vollständige ^{18}O -Substitution extrapolierte Werte.

$F_{11} = 4,30$	$F_{12} = 0,90$
	$F_{13} = F_{14} = 0$
$F_{22} = 4,71$	$F_{23} = 0,41$
$F_{33} = 9,90$	$F_{24} = 0,75$
$F_{44} = 4,60$	$F_{34} = 0,97$

Koordinate S_i	$n = 1$	PEV [$V_n(F_{ii})$]		
		2	3	4
S_1	0,55	0,22	0,00	0,27
S_2	0,04	0,84	0,16	0,03
S_3	0,00	0,15	0,78	0,09
S_4	0,30	0,00	0,18	0,56
Frequenzen	414	1151	1812	616

Tab. 6. F -Matrix in mdyn/Å, berechnete Frequenzen in cm^{-1} und Potentialenergieverteilung in der Rasse A_1 des C_3Cl_4 .

²⁸ H. J. BECHER, Fortschr. Chem. Forsch. **10**, 156 [1968].

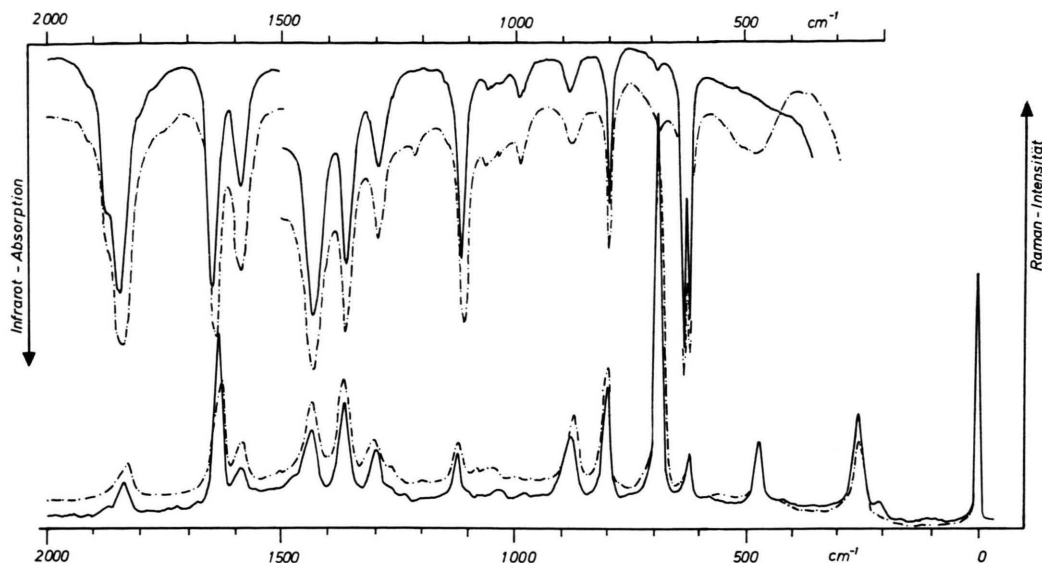


Abb. 5. Infrarot- (obere Kurven) und Raman-Spektren (untere Kurven) von Dimethylcyclopropenon. — ^{16}O -Verbindung; - - - - mit 60% ^{18}O markierte Verbindung.

^{16}O		^{16}O			
Ra	IR	Ra	IR	$\Delta\nu$	Zuordnung*
258(8) dp	nicht gem.	256	nicht gem.	3	} Def.
472(2) p ?	—	472	—	—	
621(1) dp	619(5)	620	617	3	δCO
—	632(6)	—	630	3	γCO
688(10)p	688(0)	686	—	3	$\nu_{\text{as}}\text{C}-\text{C}(\text{H}_3)$, A_1
802(3) dp	800(4)	802	799	1	$\nu_{\text{as}}\text{C}-\text{C}(\text{H}_3)$ und $\nu_{\text{as}}\text{CC}_2$, B_2
888(2) p ?	888(0)	881	—	11	$\nu_{\text{s}}\text{CC}_2$, A_1
1121(1) p ?	1119(5)	1115	1113	10	$\nu_{\text{as}}\text{C}-\text{C}(\text{H}_3)$ und $\nu_{\text{as}}\text{CC}_2$, B_2
1302(1) dp	1296(3)	1305	1299	—	
1369(3) p ?	1365(4)	1369	1364	—	$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$
1437(2) dp	1432(5)	1437	1435	—	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$
1590(0)	1587(5)	1587	1585	5	
1644(4) p	1647(10)	1637	1637	12	$\nu\text{C}=\text{C}$, A_1 $\nu\text{C}=\text{O}$, A_1
1841(1) p	1843(10)	1831	1835	13	

* Die angegebene innere Koordinate ist am stärksten an der betreffenden Schwingung beteiligt.

Tab. 8. IR- und Raman-Spektren von Dimethylcyclopropenon.

Die Zuordnung der Gerüstvalenzschwingungen der Klasse A_1 folgt klar aus Intensitäten und Polarisationszuständen der Raman-Linien. Für die beiden B_2 -Schwingungen erscheinen die Banden bei 1121 und 802 cm^{-1} am wahrscheinlichsten; die hohe Isotopenverschiebung der ersteren kann allerdings nicht erklärt werden. Von den Methyl-Deformationsschwingungen sind $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$ und $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ gut, ρCH_3 hingegen nicht zu erkennen (1300 cm^{-1} erscheint dafür zu hoch).

Für die Kraftkonstantenrechnungen werden im Strukturbild **Ia** die Methylgruppen als Punktmassen ($m_{\text{R}}=15$) betrachtet und zu C_3X_4 analoge innere

Koordinaten verwendet. Die Symmetriekoordinate für $\nu\text{C}=\text{O}$ wird $S_1=t$; die übrigen Symmetriekoordinaten und auch die Bedeutung der F -Matrix der Klasse B_2 entsprechen den Ausdrücken bei C_3X_4 (Abb. 4).

Aus der Untersuchung des Lösebereiches der Kraftkonstanten in der Klasse B_2 , die nur 2 Valenzschwingungen enthält, geht hervor, daß man auch bei Cyclopropenonsystemen mit relativ großen Wechselwirkungskraftkonstanten zwischen Dreiring- und Substituentenbindungen zu rechnen hat: Reelle Lösungen für F_{55} und F_{66} ergeben sich erst bei $F_{56} \geq 1,14$ $\text{mdyn}/\text{\AA}$. Ähnlich wie bei C_3Cl_4 erhält man sinnvolle Kraftkonstantenwerte und Potentialenergieverteilungen nur im Bereich maximaler Frequenzkopplung bei

$$F_{56} = f_{ru} - f_{ru}' = 1,14 - 1,15 \text{ mdyn}/\text{\AA}.$$

$F_{55} = f_r - f_{rr}$ und $F_{66} = f_u - f_{uu}$ betragen hier 4,97 bis 5,25 bzw. 4,35 – 4,15 $\text{mdyn}/\text{\AA}$. Die vereinfachte Berücksichtigung der Methylgruppen, die Unsicherheit über den RCC-Winkel und die Vernachlässigung der Deformationsschwingungen führen hier und auch bei den A_1 -Rechnungen (vgl. Tab. 9) zu zu niedrigen und daher nur begrenzt signifikanten Kraftkonstanten der exocyclischen CC-Bindung (f_u). Nach den vorhergehenden Ergebnissen und aus dem Vergleich mit Toluol sollte man sie zu etwa 4,8 $\text{mdyn}/\text{\AA}$ erwarten.

In der Klasse A_1 des Dimethylcyclopropenons (Tab. 9) können durch die zusätzlichen Isotopendaten nicht alle 8 berücksichtigten Kraftkonstanten der F -Matrix exakt ermittelt werden, da von den je 4 gemessenen Frequenzen der ^{16}O - und der ^{18}O -Verbindung eine durch die Produktregel fixiert wird.

		Koordinate S_i	PEV [$V_n(F_{ii})$]				Eigenvektoren ($L_{i,n}$)			
			$n = 1$	2	3	4	$n = 1$	2	3	4
$F_{11} = 10,95$	$F_{12} = 0,75$	S_1	0,52	0,15	0,30	0,05	0,31	0,08	0,21	0,03
$F_{22} = 5,0$	$F_{13} = F_{14} = 0$	S_2	0,38	0,55	0,00	0,10	- 0,39	0,23	- 0,01	0,07
$F_{33} = 9,2$	$F_{23} = 0,1$	S_3	0,20	0,15	0,67	0,01	- 0,21	- 0,09	0,34	0,02
$F_{44} = 4,1$	$F_{24} = 0,60$	S_4	0,06	0,12	0,15	0,72	0,17	- 0,11	- 0,24	0,22
	$F_{34} = 1,05$									
Frequenzen			1845	887	1647	692	1845	887	1647	692
$\Delta\nu$			14,0	15,5	12,1	6,0				

Tab. 9. F -Matrix in mdyn/Å, berechnete Frequenzen und Isotopenverschiebungen in cm^{-1} , Potentialenergieverteilung und Eigenvektoren in der Rasse A_1 des Dimethylcyclopropenons.

Orientierende Frequenzrechnungen ergaben, daß bereits kleine Änderungen in jeder der berücksichtigten Kraftkonstanten die Verteilung des Isotopeneffektes auf die einzelnen Schwingungen empfindlich beeinflussen. Daher ermöglicht die Isotopensubstitution in Verbindung mit den bisher gewonnenen Größenordnungen der Wechselwirkungsglieder gute Bereichseingrenzungen für die Valenz- und Wechselwirkungskraftkonstanten bzw. Aussagen über die Relationen der einzelnen Kraftkonstanten zueinander.

Bei einer Resonanzstabilisierung durch die zwitterionische Cyclopropenylform **1b** sollte die Bindungsordnung der C=O-Bindung herabgesetzt sein und zum anderen ein Bindungsausgleich im Dreiring zu einer niedrigeren C=C- und einer höheren C-C-Kraftkonstanten als in Cyclopropenen führen. Die in Tab. 9 aufgeführten Ergebnisse einer Frequenzrechnung zeigen, daß dies für die C=C- und die C-C-Kraftkonstante verglichen mit C_3Cl_4 tatsächlich zutrifft. Leider liegen für die C=O-Kraftkonstante in der Literatur noch keine ausreichend gesicherten Werte vor²⁸⁻³⁰. Am zuverlässigsten erscheint noch die C=O-Kraftkonstante im Formaldehyd, die nach etwas unterschiedlichen Berechnungen von MECKE und Mitarb.²⁹ sowie CLEVELAND³⁰ bei $(12,7 \pm 0,6)$ mdyn/Å liegt. Gegenüber diesem Wert ist die von uns ermittelte Kraftkonstante im Dimethylcyclopropenon deutlich erniedrigt.

Die Wiedergabe der Isotopenverschiebungen durch die F -Matrix der Tab. 9 ist in Hinblick auf die durch die Extrapolation vergrößerte Fehlerbreite der Messungen und der getroffenen Vereinfachungen in der Potentialfunktion befriedigend. Die komplizierten Kopplungsbeeinflussungen kommen auch in der Potentialenergieverteilung zum Ausdruck. Die C=O-Valenzkoordinate ist an drei Systemschwingungen

beteiligt. Zur höchsten Frequenz liefert außer $\nu\text{C}=\text{O}$ auch $\nu_s\text{CC}_2$ einen sehr großen Energieanteil. Eine weiter gehende Beschreibung der Schwingungsformen liefert die Eigenvektormatrix (L). Die der C=O- und C=C-Koordinate entsprechenden Elemente besitzen in den Frequenzen bei 1845 und 1647 cm^{-1} entgegengesetztes bzw. gleiches Vorzeichen (Tab. 9). Die in ¹ und ⁴ vorgeschlagene Beschreibung dieser beiden Banden als ungleichphasige und gleichphasige gekoppelte Schwingung der C=O- und C=C-Koordinate findet sich somit durch die Rechnung bestätigt. Die Kopplung der $\nu\text{C}=\text{O}$ und $\nu\text{C}=\text{C}$ erfolgt über die CC-Einfachbindung, deren Eigenvektoren bei den beiden Schwingungen höherer Frequenz das entgegengesetzte Vorzeichen wie die der C=O-Gruppe, bei der Schwingung bei 887 cm^{-1} das gleiche Vorzeichen besitzen.

Durch Verkleinerung der (C=O)- und gleichzeitige Vergrößerung der (C=C)-Kraftkonstante kommen wir zu etwa gleich großen Isotopenverschiebungen bei den beiden höchsten Frequenzen. Wählt man sehr große Bindungs-Bindungs-Wechselwirkung im Ring, so erhält die Frequenz um 1840 cm^{-1} überwiegenden C=C-Charakter, der Isotopeneffekt wird stärker auf die Frequenz bei 1645 cm^{-1} abgewälzt. Die Wahl sehr kleiner Wechselwirkungskonstanten von Ring- und Substituentenbindungen führt zu einem „Keton-Modell“, bei dem die Bande bei 1840 cm^{-1} hauptsächlich durch $\nu\text{C}=\text{O}$ bestimmt wird und den entsprechenden Isotopeneffekt zeigt, während jene bei 1645 cm^{-1} nahezu unverändert bleibt. In allen Fällen erfährt die Bande um 880 cm^{-1} die größte Isotopenverschiebung.

b) Diphenylcyclopropenon

In Diphenylcyclopropenon wurde die $^{16}\text{O} - ^{18}\text{O}$ -Isotopenverschiebung nur an den beiden typischen Cyclopropenonbanden in Abhängigkeit von Lösungsmittelleffekten untersucht¹. Einige Meßdaten sind in

²⁹ L. BECKMANN, L. GUTJAHN u. R. MECKE, *Spectrochim. Acta* **21**, 307 [1965].

³⁰ M. G. PILLAI KRISHNA u. F. F. CLEVELAND, *J. Mol. Spectry*, **6**, 465 [1961].

Tab. 10 noch einmal zusammengestellt; in Fällen, wo die Banden infolge Fermi-Resonanz aufgespalten waren, wird der Mittelwert der beiden Frequenzen benutzt. Die Raman-Linien bei 1120 (m), 870 (ss) und 690 cm^{-1} werden ebenfalls A_1 -Frequenzen zugeordnet.

Wie bei der Behandlung des Triphenylcyclopropenylum-Systems ersetzen wir die Phenylringe durch koplanare gewinkelte Dreimassengruppen mit gleichbleibendem Kraftkonstantensatz. Die Symmetriekoordinaten der Klasse A_1 entsprechen dann denen beim Dimethylderivat ($S_1 - S_4$), vermehrt um die beiden Koordinaten (S_5, S_6) des Phenylmodells (Abb. 1).

Lösungs- mittel	Cyclo- hexan	$\Delta\nu$	CCl_4	$\Delta\nu$	CHCl_3	$\Delta\nu$
^{16}O	1861		1853		1854,5	
		17,5		15		14,5
^{18}O	1843,5		1838		1840	
^{16}O	1643		1637		1625	
		10		11		10
^{18}O	1633		1626		1615	

Tab. 10. Lage der beiden typischen Cyclopropenonbanden von ^{16}O - und ^{18}O -Diphenylcyclopropenon in verschiedenen Lösungsmitteln sowie Isotopenverschiebungen in cm^{-1} .

Die Größen der Kraftkonstanten (Tab. 11), ihr Einfluß auf die Isotopenverschiebungen, die PEV

$$\begin{aligned} F_{11} &= 10,8 & F_{12} &= 0,67 \\ F_{22} &= 5,25 & F_{23} &= 0,22 \\ F_{33} &= 8,7 & F_{24} &= 0,9 \\ F_{44} &= 5,2 & F_{34} &= 1,15 \\ F_{55} &= 7,32 & F_{45} &= 0,85 \\ F_{66} &= 1,1 & F_{46} &= -0,24 \\ & & F_{56} &= 0,836 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} F_{13} &= F_{14} = F_{15} = F_{16} = 0 \\ F_{25} &= F_{26} = F_{35} = F_{36} = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Eigenvektoren:} \quad L_{1,1} &= 0,31 \\ L_{1,3} &= 0,20 \end{aligned}$$

Koordinate S_i	$n = 1$	2	PEV [$V_n(F_{ii})$]		5	6
	3	4				
S_1	0,54	0,19	0,25	0,01	0,01	0,01
S_2	0,40	0,62	0,00	0,00	0,01	0,01
S_3	0,16	0,13	0,64	0,04	0,01	0,03
S_4	0,06	0,02	0,24	0,41	0,10	0,28
S_5	0,00	0,01	0,01	0,65	0,41	0,06
S_6	0,00	0,00	0,01	0,35	0,23	0,54
Frequenzen	1853	873	1638	1122	681	355
$\Delta\nu$	14,6	19,3	10,3	0,6	1,1	2,5

$$\begin{aligned} L_{3,1} &= -0,20 \\ L_{3,3} &= 0,34 \end{aligned}$$

Tab. 11. F -Matrix in $\text{mdyn}/\text{\AA}$, berechnete Frequenzen und Isotopenverschiebungen in cm^{-1} , Potentialenergieverteilung und Eigenvektoren in der Rasse A_1 des Diphenylcyclopropenons.

$f(\text{C}=\text{O}) = f_t = 10,8 - 10,95$	$f(\text{CC}/\text{CC}) = f_{ru} = 0,95$
$f(\text{C}=\text{O}/\text{CC}) = f_{rt} = 0,47 - 0,53$	$f'(\text{CC}/\text{CC}) = f_{ru} = -0,20$
$f(\text{CC}) = f_r = 5,05 - 5,20$	$f(\text{CC})_{\text{aussen}} = f_u = 4,17^a$
$f(\text{C}=\text{C}) = f_s = 9,2^a$	$5,32^b$
$8,7^b$	$f'(\text{CC}/\text{CC})_{\text{aussen}} = f_{uu} = -0,07^a$
$f(\text{C}=\text{C}/\text{CC}) = f_{rs} = 0,07 - 0,16$	$-0,12^b$ (von C_3ph_3^+)

^a für aliph., ^b für aromat. Substituenten R.

Tab. 12. Kraftkonstanten von Cyclopropenonen in $\text{mdyn}/\text{\AA}$.

sowie die Eigenvektoren (in Tab. 11 nur teilweise aufgeführt) entsprechen im wesentlichen den Verhältnissen im Dimethylcyclopropenon. Der erniedrigte Wert der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungskraftkonstante könnte auf einen etwas stärkeren Bindungsausgleich im Diphenylderivat zurückgehen. Die Kraftkonstante der exocyclischen CC -Bindung ist deutlich geringer als in C_3ph_3^+ . Wie bei diesem zeigt die PEV eine starke Kopplung zwischen der Phenyl-Ringschwingung und der exocyclischen CC -Valenzschwingung.

Valenzkraftkonstanten und Mittelwerte der Wechselwirkungskraftkonstanten von Cyclopropenonen finden sich in Tab. 12.

Zusammenfassung

Die hier beschriebenen Normalkoordinatenanalysen an Cyclopropenderivaten gestatten eine befriedigende Wiedergabe der beobachteten Frequenzen und der Isotopenverschiebungen bei ^{18}O -Substitution der Cyclopropenone. Wegen der beträchtlichen Mischungen zwischen den inneren Koordinaten in den einzelnen Normalschwingungen können die Schwingungsformen durch die Potentialenergieverteilung angemessener wiedergegeben werden als durch eine Betrachtung charakteristischer Gruppenfrequenzen.

Die gute Übertragbarkeit vergleichbarer Valenzkraftkonstanten und auch der Größenordnung der

berücksichtigten Wechselwirkungskraftkonstanten innerhalb der betrachteten Verbindungen berechtigt zu dem Schluß, daß diese Kraftkonstanten die Bindungsverhältnisse sinnvoll beschreiben. Sie zeigen, daß die Beteiligung der Betain-Struktur bei den Cyclopropenonen in den Kraftkonstanten zum Ausdruck kommt, obwohl die Abweichungen gegenüber einer „normalen“ C=O- und C=C-Doppelbindungskraftkonstante geringer sind als man vielleicht erwartet hätte. Ihre beiden Schwingungen bei 1840 und 1620 cm^{-1} können nicht eindeutig als $\nu\text{C}=\text{O}$ - oder $\nu\text{C}=\text{C}$ zugeordnet werden, vielmehr ist die potentielle Energie dieser Schwingungen über alle Bindungen des Ringsystems verteilt. Angenähert kann man aber von einer Gegentakt- (1840) und einer Gleichtakt-Schwingung (1620 cm^{-1}) der C=O- und der C=C-Bindung gleichzeitig sprechen. Dabei ist aber die Schwingung bei 1840 cm^{-1} stärker als auf die C=O-Bindung, die bei 1620 cm^{-1} stärker auf die C=C-Bindung lokalisiert. Dies ist im Wider-

spruch zu der Zuordnung dieser Schwingungen auf Grund der Frequenzverschiebung mit der Polarität des Lösungsmittels.

Darstellung des ^{18}O -Dimethylcyclopropenons

738 mg (9 mMol) Dimethylcyclopropenon wurden mit 339 mg (17 mMol) H_2^{18}O (90,735% ^{18}O ; 0,295% ^{17}O) vermischt, das durch Einleiten von gasförmigem HCl auf pH 1 gebracht worden war. Das Reaktionsgemisch blieb bei 25 °C unter Lichtausschluß 64 Std. stehen und wurde bei 30 Torr destilliert; dabei gingen bei etwa 30° 220 mg Wasser über. Der Rückstand lieferte bei 56–58°/0,8 Torr 665 mg (90%) Dimethylcyclopropenon mit 55% ^{18}O . Nach einem weiteren analogen Austausch enthielt das Dimethylcyclopropenon 60% ^{18}O (massenspektrometrisch bestimmt).

Die Autoren sind Herrn Prof. Dr. H. J. BECHER (Universität Münster/W.) für viele wertvolle Anregungen zu Dank verpflichtet. Einer von uns (F. H.) dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Stipendium. — Die Rechnungen wurden am Recheninstitut der Universität Münster durchgeführt.