

Elektronenstruktur und Eigenschaften nicht-alternierender Kohlenwasserstoffe [*]

VON DR. R. ZAHRADNÍK

INSTITUT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE DER TSCHECHOSLOWAKISCHEN AKADEMIE
DER WISSENSCHAFTEN, PRAG (TSCHECHOSLOWAKEI)

*Gegenstand dieses Referats sind vorwiegend Untersuchungen der Elektronenstruktur nicht-alternierender Kohlenwasserstoffe mit Methoden der Quantenchemie. Die Hinweise auf Originalarbeiten sind in dieser Übersicht keineswegs erschöpfend. Andererseits wurde versucht, das Gebiet vollständig zu erfassen. (Analoge und Derivate nicht-alternierender Kohlenwasserstoffe werden dabei nur am Rande behandelt). – Das Referat soll einerseits den Stand quantenmechanischer Studien an nicht-alternierenden Kohlenwasserstoffen skizzieren, andererseits den Chemiker auf die Möglichkeit hinweisen, theoretisch erarbeitete Charakteristiken anzuwenden, welche verschiedenen genauen Näherungen der MO-LCAO-Methode bieten [**].*

I. Zur Klassifizierung nicht-alternierender Kohlenwasserstoffe

Die Begriffe „alternierende“ und „nicht-alternierende“ Kohlenwasserstoffe wurden von Coulson und Rushbrooke geprägt [1]. Ein konjugiert ungesättigter Kohlenwasserstoff ist nicht-alternierend, wenn die Kohlenstoffatome nicht so in zwei Gruppen eingeteilt werden können, daß allen Atomen der ersten Gruppe nur Atome der zweiten Gruppe unmittelbar benachbart sind, und umgekehrt. So sind alle vollständig konjugierten Kohlenwasserstoffe, die Cyclen mit einer ungeraden Zahl von Kohlenstoffatomen aufweisen, nicht-alternierend. Bei den nicht-alternierenden Kohlenwasserstoffen existieren keine einfachen Beziehungen zwischen Energien und Entwicklungskoeffizienten der bindenden und anti-

bindenden MO-Bahnen wie dies für alternierende Kohlenwasserstoffe charakteristisch ist.

Ergebnisse der Studien von B. und A. Pullman, Berthier, Bergmann, Fischer, Ginsburg, Mayot und Pontis an nicht-alternierenden Kohlenwasserstoffen werden in einer Monographie [1a] diskutiert. Große Aufmerksamkeit wird nicht-alternierenden Systemen in einem Buch von Ginsburg [2] sowie in einer Monographie von Streitwieser [3] gewidmet (siehe auch [4, 5]). HMO-Daten einiger Dutzend Kohlen-

werden durch Lösen der Determinantengleichung gewonnen; die n erlaubten Niveaus werden in der Form (b) angegeben

$$E_i = \alpha + k_i \beta, \quad (b)$$

wobei α das Coulomb-Integral des $2p_z$ -Kohlenstoff-Orbitals ist und β das Resonanzintegral der C–C- π -Bindung (gleichzeitig die Energieeinheit in der HMO-Theorie). Das energiereichste besetzte Molekülorbital bezeichnen wir mit k_1 (normal state) und das energieärmste nicht besetzte mit k_{-1} (valence state). Der Übergang eines Elektrons von k_1 zu k_{-1} wird $N \rightarrow V_1$ -Anregung genannt.

Die genaueren MO-LCAO-Methoden unterscheiden sich von der HMO-Methode hauptsächlich dadurch, daß Elektronenwechselwirkungen explizit berücksichtigt werden: Die SCF-Methode (self-consistent field) von Pople und die LCI-Methode (limited configuration interaction) von Pariser und Parr.

[1] C. A. Coulson u. G. S. Rushbrooke, Proc. Cambridge philos. Soc. 36, 193 (1940).

[1a] B. Pullman u. A. Pullman: Les Théories Electroniques de la Chimie Organique. Masson, Paris 1952.

[2] D. Ginsburg (Herausgeb.): Non-benzenoid Aromatic Compounds. Interscience, New York 1959.

[3] A. Streitwieser jr.: Molecular Orbital Theory for Organic Chemists. Wiley, New York 1961.

[4] R. Daudel, R. Lefebvre u. C. Moser: Quantum Chemistry. Interscience, New York 1959.

[5] A. Julg, Chimie Théorique. Dunod, Paris 1964.

[*] Nach einem Kolloquium im Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich am 26. Oktober 1964.

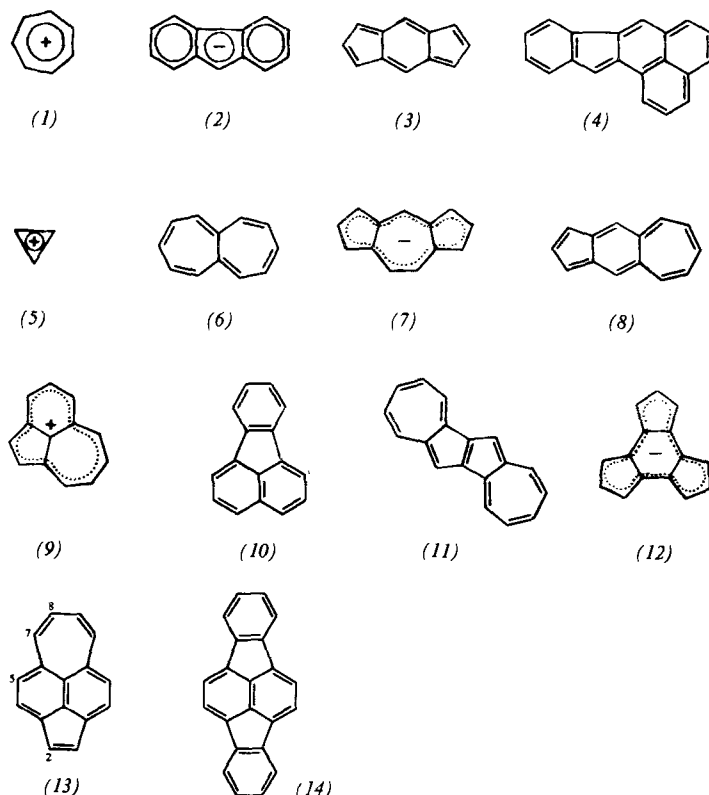
[**] Die einfachste Modifikation der MO-LCAO-Methode ist die Hückelsche Näherung (HMO). Die Molekülorbitale ψ_i werden als Linearkombination der Atomorbitale φ_j ausgedrückt; in der π -Elektronen-Näherung berücksichtigen wir nur die $2p_z$ -Atomorbitale. Im Fall der Wechselwirkung von n-Orbitalen gilt Gl. (a):

$$\psi_i = \sum_{j=1}^n c_{ij} \varphi_j \quad (a)$$

Aus den Entwicklungskoeffizienten c_{ij} der Molekülorbitale können die Dichten der π -Elektronen und die Ordnungen der Bindungen berechnet werden. Die Energien E der Molekülorbitale

wasserstoffe sind in den von *Coulson* und *Daudel* herausgegebenen Tabellen angeführt [6], die auch zahlreiche Literaturhinweise enthalten (hinsichtlich numerischer Angaben siehe auch [1a, 7, 7a]). Auf die teilweise älteren Arbeiten [8–15] sei aufmerksam gemacht; experimentelle Gesichtspunkte überwiegen in den Referaten [16, 17].

Im vorliegenden Referat verwenden wir eine Klassifizierung [18], die auf die Zahl der kondensierten Ringe eines Skeletts Rücksicht nimmt (benzoide geradzahlige Ringe, die mit nicht-alternierenden Cyclen nur zwei Atome gemeinsam haben, werden nicht berücksichtigt); auch eine Klassifizierung der nicht-alternierenden Kohlenwasserstoffe nach gerad- und ungeradzahligen Ringen einerseits und nur ungeradzahligen Ringen andererseits ist vorgenommen worden [19].



[6] C. A. Coulson u. R. Daudel: Dictionary of Values of Molecular Constants. Vol. I–III. Mathematical Inst., Oxford-Paris 1955.

[7] R. Zahradník, J. Michl u. J. Koutecký, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 29, 1932 (1964).

[7a] R. Zahradník u. J. Michl, Collect. Czechoslov. chem. Commun., im Druck.

[8] C. A. Coulson u. H. C. Longuet-Higgins, Rev. sci. 1947, 929.

[9] R. D. Brown, Trans. Faraday Soc. 44, 984 (1948); 45, 296 (1949); 46, 146 (1950).

[10] R. D. Brown, J. chem. Soc. (London) 1951, 2391.

[11] C. Sándorfy, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226, 1611 (1948); 229, 653 (1949).

[12] G. W. Wheland u. D. E. Mann, J. chem. Physics 17, 264 (1949).

[13] F. H. Burkitt, C. A. Coulson u. H. C. Longuet-Higgins, Trans. Faraday Soc. 47, 553 (1951).

[14] J. I. F. Alonso u. J. S. Lucas, An. Real Soc. españ. Física Quím., Ser. B 50, 143 (1954).

[15] J. I. F. Alonso u. J. Mira, An. Real Soc. españ. Física Quím., Ser. B 50, 146 (1954).

[16] K. Hafner, Angew. Chem. 75, 1041 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 165 (1964).

[17] M. E. Volpin, Fortschr. Chem. (russ.) 29, 298 (1960).

[18] R. Zahradník u. J. Michl, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 30, 515 (1965).

[19] E. Heilbronner in [2], S. 171.

So sehen wir beispielsweise das Tropylium-Kation (1) und das Fluorenyl-Anion (2) als Monocyclen an, während s-Indacen (3) tricyclisch und Indeno[2,1-a]phenalen

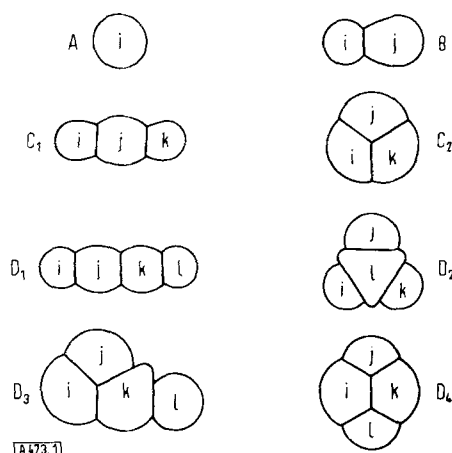


Abb. 1. Grundskelette konjugierter ungesättigter Kohlenwasserstoffe. (i, j, k und l bezeichnen die Zahl der Kohlenstoffatome in einem Ring. Jede Zahl kann gerade oder ungerade sein, sofern nicht anders angegeben. Jedes Skelett muß mindestens einen ungeradzahligen Ring enthalten).

A: monocyclisch; i = ungerade [z. B. (5)].

B: bicyclisch, i, j = ungerade [z. B. (6)].

C₁: tricyclisch, kata-kondensiert, i, j, k = ungerade [z. B., (7)]; j = gerade, indenartig [z. B. (8)].

C₂: tricyclisch, peri-kondensiert [z. B. (9)]. Benzo[a]acenaphthylen (= Fluoranthen) (10) und seine Benzo-Derivate bilden eine selbstständige Untergruppe: fluoranthen-artige Kohlenwasserstoffe.

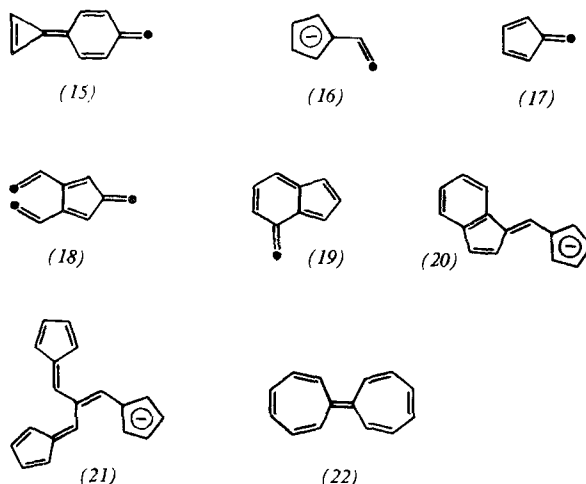
D₁, D₂: tetracyclisch, kata-kondensiert, i, l = ungerade bzw. i, j, k = ungerade [z. B. (11) bzw. (12)].

D₃: tetracyclisch, kata-peri-kondensiert, l = ungerade.

D₄: tetracyclisch, peri-kondensiert [z. B. (13)]; Dibenzo[a,g]pyracen (14) und seine Benzo-Derivate betrachten wir als fluoranthen-artige Kohlenwasserstoffe.

(4), in dem ein Benzolring unberücksichtigt bleibt, tetracyclisch sind. Bei dem konjugierten System Phenalen, welches eine ungerade Zahl von Kohlenstoffatomen hat, ist ein Vernachlässigen von Benzolringen nicht zulässig.

Wir unterscheiden Grundskelette gemäß Abbildung 1 (Beispiele geben die Formeln (1) bis (14)). Diese formelle Klassifizierung nach Abbildung 1 ist für eine systematische Behandlung wichtig; sie kann sehr einfach auf größere Systeme übertragen werden. Die Skelette der Gruppe A haben eine ungerade Zahl von Kohlenstoffatomen, die Skelette der Gruppe B sind geradzahlig, die Kohlenwasserstoffe der Gruppen C und



D werden in geradzahlige und ungeradzahlige eingeteilt.

Die Grundskelette haben keine exocyclischen Bindungen. Durch Anfügen einer oder mehrerer Polyenkette oder von Resten wie (15) gewinnen wir abgeleitete Skelette (16) bis (19); außerdem können mehrere Grundskelette durch eine Polyenkette wie in (20) und (21), oder unmittelbar in (22) verbunden werden.

II. Physikalische Eigenschaften nicht-alternierender Kohlenwasserstoffe

1. Elektronen- und Charge-transfer-Spektren

Die Elektronenspektroskopie ist für die Untersuchung der Elektronenstruktur konjugierter organischer Verbindungen sehr wichtig. Die den Maxima der einzelnen Absorptionsbanden (Elektronenbanden) zuzuordnenden Energien entsprechen den Energien, die zur Überführung des Moleküls aus dem Grundzustand in die einzelnen angeregten Singulett- oder Triplett-Zustände erforderlich sind.

Die Spektren nicht-alternierender Kohlenwasserstoffe lassen sich kaum – im Gegensatz zu den Spektren alternierender Kohlenwasserstoffe (vor allem benzoider) – empirisch klassifizieren. Infolgedessen muß man für die Interpretation und Voraussage der Elektronenspektren allgemein die LCI-Methode anwenden. Nur in Sonderfällen (vinyloge Reihen, Ionen) können die Energien der Maxima der langwelligsten intensiven Banden mit den Energien der $N \rightarrow V_1$ -Übergänge, die nach der HMO-Methode berechnet werden, korreliert werden.

Die LCI-Methode wurde verschiedentlich auf die Berechnung der Elektronenspektren nicht-alternierender Kohlenwasserstoffe angewendet [20–23]; jedoch erst

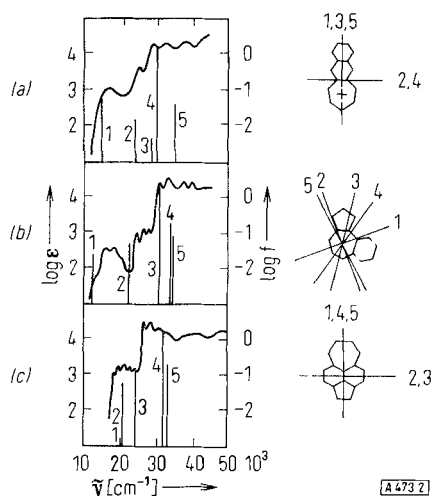


Abb. 2. Vergleich experimenteller und berechneter Elektronenspektren nicht-alternierender Kohlenwasserstoffe [25] für die fünf langwelligsten Übergänge. In den Formeln sind die theoretischen Polarisationsrichtungen eingetragen. (f = Oszillatorenstärke).

[20] R. Pariser, J. chem. Physics 25, 1112 (1956).

[21] J. N. Murrell u. H. C. Longuet-Higgins, J. chem. Physics 23, 2347 (1955).

[22] A. Julg u. B. Pullman, J. Chim. physique 52, 481 (1955).

[23] H. C. Longuet-Higgins u. K. L. McEwen, J. chem. Physics 26, 719 (1957).

kürzlich wurde mit systematischen Studien begonnen [24–25]. Für die Singulett-Anregungsenergien von 45 Kohlenwasserstoffen ergab sich eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment (vgl. z.B. Abb. 2). Die berechneten Werte für die Absorptionsmaxima wurden auf den Absorptionskurven aufgetragen. Der Vorzug dieser Art des Vergleichens experimenteller und theoretischer Werte [24] besteht darin, daß keine bestimmte Bande des Spektrums, die einer vertikalen Elektronenanregung im Molekül (dabei bleibt die Geometrie unverändert) entspricht, ausgewählt werden muß; dies kann nämlich insbesondere bei nicht-alternierenden Kohlenwasserstoffen recht schwierig sein. Es wurde festgestellt [25], daß bei fast allen untersuchten Kohlenwasserstoffen ein angeregter Zustand existiert, in dem die Konfiguration $\chi_1 \rightarrow -1$ durch Anregung des Elektrons von k_1 zu k_{-1} überwiegt; der Beitrag dieser Konfiguration ist häufig etwa 90%. Sichtlich handelt es sich um einen Übergang, der dem Clarschen p-Übergang bei benzoiden Kohlenwasserstoffen analog ist [26]. Infolgedessen existiert in den einzelnen Klassen (z.B. Tropylium und seine Benzo- oder Naphthoderivate) eine Korrelation zwischen diesen LCI-Anregungsenergien und den HMO-Energien der $N \rightarrow V_1$ -Übergänge. Es überrascht also nicht, daß Serien

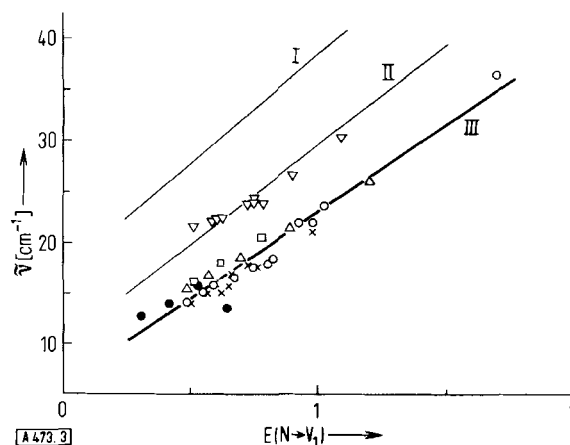


Abb. 3. Abhängigkeit der Anregungsenergien der Maxima der ersten Banden von den berechneten Energien der $N \rightarrow V_1$ -Übergänge.

○ Tropylium-Kationen; ● Cyclopentadienyl-Kationen (anti-Hückelsche Systeme); × Anionen des Typs (40); Δ ω-Phenyl- und □ ω,ω-Diphenyl-polymethintropylium-Kationen; ▽ Verbindungen des Typs (39) (vgl. Tabelle 1).

I, II und III: Regressionsgeraden für Polyene bzw. benzoide Kohlenwasserstoffe bzw. Ionen.

nicht-alternierender Kohlenwasserstoffe und ihrer Derivate gefunden wurden, deren langwelligste Banden zu einer befriedigenden Korrelation zwischen den HMO-Energien und den experimentellen Anregungsenergien führen (siehe Tabelle 1 und Abbildung 3). Die Werte für Ionen liegen auf einer anderen Regressionsgeraden.

[24] E. Heilbronner u. J. N. Murrell, Molecular Physics 6, 1 (1963).

[25] J. Koutecký, P. Hochman u. J. Michl, J. chem. Physics 40, 2439 (1964).

[26] E. Clar: Aromatische Kohlenwasserstoffe. 2. Aufl., Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1952.

Tabelle 1. Regressions- (a, b) und Korrelationskoeffizienten (r) zur Beziehung zwischen experimentellen Anregungsenergien $E(N \rightarrow V_1)$ der langwelligsten Banden und den entsprechenden theoretischen Werten.

(N: normale Spektren; CT: Charge-transfer-Spektren; u: Zahl der Verbindungen, die zu dem jeweiligen Typ gehören).

N: $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1} \cdot 10^{-3}] = a \cdot E(N \rightarrow V_1) [\beta] + b$

CT: $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1} \cdot 10^{-3}] = a \cdot k_{-1} [\beta] + b$

| Verbindung | Spektr. | u | a | b | r | Lit. |
|--|---------|----|-------|------|-------|--------------|
| Tropylium-Kationen | N | 7 | 19,90 | 2,83 | 0,996 | [27, 28] |
| Cyclopentadienyl-Anionen | N | 5 | 20 | 3 | — | [29] |
| Fluoranthenartige Kohlenwasserstoffe | N | 28 | 22,58 | 5,80 | 0,957 | [30] |
| (40) | N | 9 | 14,45 | 7,13 | 0,962 | [31, 32, 33] |
| (39) | N | 12 | 27,3 | 14,7 | — | [34, 35] |
| ω -Phenylpolymethin-tropylium-Kationen | N | 5 | 14,5 | 8,5 | — | [36, 37] |
| ω, ω -Diphenylpolymethin-tropylium-Kationen | N | 4 | 16,4 | 7,8 | — | [36, 37] |
| (β -Arylvinyl)tropylium-Kationen | N | 6 | 19,3 | 5,7 | — | [37, 38] |
| Fluoranthenartige Kohlenwasserstoffe + Trinitrofluorenon | CT | 6 | 29,57 | 4,91 | 0,934 | [30, 39] |
| Benzoide Kohlenwasserstoffe + Tropylium-Kation | CT | 5 | 22,45 | 8,37 | 0,997 | [40, 41] |

Aus einer Störungsrechnung [42] im Rahmen der HMO-Methode folgt, daß sich der Austausch eines Kohlenstoffatoms j im Skelett durch ein Heteroatom in einer Änderung der Anregungsenergie δE_j bemerkbar macht,

$$\delta E_j = (c_{-1,j}^2 - c_{1,j}^2) \delta \alpha_j \quad (c)$$

für die Gl. (c) gilt. $c_{1,j}$ und $c_{-1,j}$ bedeuten die Entwicklungskoeffizienten für φ_j im k_1 - und k_{-1} -Orbital und α_j das Coulomb-Integral des Heteroatoms (in β -Einheiten). Wenn $\delta \alpha_j$ positiv ist, so entspricht ein positiver Wert des Klammerausdrucks der bathochromen Verschiebung der ersten Bande.

Dieses Verfahren wurde insbesondere auch beim Studium der Alkyl-Substitution von Azulen angewendet, wobei ausschließlich eine induktive Wirkung der Alkylgruppen angenommen wurde. Bei manchen Systemen mit einem Heteroatom zeigt sich, daß eine enge Parallelität zwischen den Größen δE_j , die durch Störungsrechnung ermittelt wurden, und den Energien der $N \rightarrow V_1$ -Übergänge besteht, die durch Lösen der Sekulargleichung gewonnen wurden.

Von zahlreichen Komplexen mit nicht-alternierenden Kohlenwasserstoffen wurden die Charge-transfer-Spektren studiert. Neutrale Kohlenwasserstoffe und insbe-

sondere Anionen wirken als π -Donatoren, Kationen als Acceptoren. Es zeigte sich, daß die Anregungsenergien der Charge-transfer-Banden von Komplexen des Tropylium-Kations mit benzoiden Kohlenwasserstoffen sowie von Fluoranthenen mit Trinitrofluorenon mit den HMO-Energien der zugehörigen Grenzorbitale [*] korreliert werden können (siehe Tabelle 1).

2. Polarographisches Verhalten

Die bisherigen Bemühungen (siehe z. B. [3]) um eine Korrelation der Halbstufenpotentiale der Reduktion von konjugiert ungesättigten Kohlenwasserstoffen beruhen auf der Voraussetzung, daß der für die erste Stufe potentialbestimmende Vorgang in der reversiblen Aufnahme eines Elektrons besteht; leider fehlt ein überzeugender experimenteller Beweis. Dem Reduktionsschritt zum Radikal können störende Reaktionen (Molekül-assoziate, Solvatkomplexe usw. bzw. Dimerisierungen, typische Radikalreaktionen usw.) vor- und nachgeschaltet sein. In aprotonischen Lösungsmitteln sind Störungen der polarographischen Potentialeinstellung am wenigsten wahrscheinlich. Bei alternierenden Kohlenwasserstoffen und ihren Derivaten ist eine bemerkenswerte gute Übereinstimmung zwischen den kathodischen oder anodischen Halbstufenpotentialen und der k_1 - bzw. k_{-1} -Energie festgestellt worden [42a]. An unsubstituierten nicht-alternierenden Kohlenwasserstoffen wurden nur die Fluoranthene systematisch untersucht [43]. Es zeigt sich, daß deren Halbstufenpotentiale nahezu auf derselben Regressionsgeraden liegen wie die Werte für benzoide Kohlenwasserstoffe [30]. In ähnlicher Weise entsprechen dieser Regressionsgeraden auch die Angaben für α -(2,2'-Biphenylylen)polyene und für α, ω -Bis-(biphenylylen)polyene [44].

Dagegen entspricht das Halbstufenpotential für Azulen nicht der Regressionsgeraden; auf Grund einer Störungsrechnung ist nur die zunehmend schwere Reduzierbarkeit beim Übergang vom Azulen zu Mono- und Dimethylazulen qualitativ zu erklären. Die HMO-Theorie vermag die Folge der kathodischen Halbwel-

[*] Unter Grenzorbitalen versteht man die höchste besetzte (k_1) und die niedrigste unbesetzte (k_{-1}) MO-Bahn.

[42a] R. Zahradnik u. C. Párkányi, *Analytica chim. Acta*, im Druck.

[43] I. Bergmann, *Trans. Faraday Soc.* 52, 690 (1956).

[44] G. J. Hoijtink, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* 74, 1525 (1955).

[27] G. Naville, H. Strauss u. E. Heilbronner, *Helv. chim. Acta* 43, 1221 (1960).

[28] G. Naville, H. Strauss u. E. Heilbronner, *Helv. chim. Acta* 43, 1243 (1960).

[29] A. Streitwieser jr. u. J. I. Brauman, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 2633 (1963).

[30] R. Zahradnik, J. Michl u. J. Koutecký, *J. chem. Soc. (London)* 1963, 4998.

[31] R. Kuhn, *Angew. Chem.* 74, 721 (1962); 75, 174 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 1, 602 (1962); 2, 163 (1963).

[32] Ch. Jutz u. H. Amschler, *Angew. Chem.* 73, 806 (1961).

[33] R. Zahradnik u. J. Michl, *Collect. czechoslov. chem. Commun.* 30, 1060 (1965).

[34] Ch. Jutz, *Chem. Ber.*, im Druck.

[35] R. Zahradnik, J. Michl u. Ch. Jutz, *Collect. czechoslov. chem. Commun.* 30, 3227 (1965).

[36] Ch. Jutz u. F. Voithenleiner, *Chem. Ber.* 97, 1590 (1964).

[37] R. Zahradnik u. J. Michl, unveröffentlicht.

[38] Ch. Jutz, *Chem. Ber.* 97, 1349 (1964).

[39] A. R. Lepley, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 3577 (1962).

[40] M. Feldman u. S. Winstein, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 3338 (1961).

[41] M. Nepraš u. R. Zahradnik, *Collect. czechoslov. chem. Commun.* 29, 1545 (1964).

[42] C. A. Coulson, *Proc. physic. Soc. (London)* A 65, 933 (1952).

potentiale des Azulens, Benz[*a*]- und Benz[*f*]azulens nicht zu erklären, ebenso wenig wie sie die Ordnung der Anregungsenergien der Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich erfaßt [19].

Es wurde festgestellt, daß die polarographischen Halbstufenpotentiale der Fluoranthencarbonsäureester von den k_1 -Energien genau so abhängen, wie die der Ester der Säuren alternierender Kohlenwasserstoffe [45].

3. Möglichkeiten der Radiofrequenzspektroskopie

Die NMR-Spektroskopie [46] erlaubt im wesentlichen aus der linearen Abhängigkeit zwischen den chemischen Verschiebungen und den π -Elektronendichten auf den Kohlenstoffatomen im Cyclopentadienyl-Anion, Benzol und Tropylium-Kation als Standards, die π -Elektronendichte in anderen Systemen abzuschätzen. Demgegenüber ermöglicht die ESR-Spektroskopie die Ermittlung der Verteilung unpaariger Elektronen im k_1 - oder k_{-1} -Orbital beim Radikal-Kation bzw. -Anion. Die Übereinstimmung zwischen der HMO-Theorie und den Experimenten hinsichtlich der Hyperfeinstruktur-Konstanten ist bemerkenswert gut.

III. Chemische Eigenschaften nicht-alternierender Kohlenwasserstoffe

1. Die Aromatizität

Der Begriff „Aromatizität“ hat eine umfassende Wandlung durchgemacht und wird keineswegs einheitlich gebraucht [47]. Es scheint zweckmäßiger, von chemischer Stabilität zu sprechen und die Abschätzung dieser Stabilität auf einen Vergleich der theoretischen Werte der spezifischen Delokalisierungsenergie und der theoretischen Reaktivitätsindizes (atomare und Ortho-Lokalisierungsenergien, Superdelokalisierbarkeit [*]) zu stützen. Ferner ist wichtig, das Verhalten des Moleküls als Ganzes zu charakterisieren, ein π -Elektron abzugeben oder aufzunehmen (Energien der Grenzorbitale k_1 und k_{-1}).

Bisher kann man Stabilitäten nur relativ auf Grund eines Vergleichs der Daten untersuchter Stoffe mit den Werten strukturell verwandter Stoffe, deren Eigenschaften experimentell und theoretisch ermittelt wurden, angeben (wobei noch das Medium eine Rolle spielt) [48]. Die spezifische Delokalisationsenergie $E_{d,s}$ definieren wir als Verhältnis der HMO-Delokalisierungsenergie

zur Zahl m der C—C- σ -Bindungen eines konjugierten Systems, wobei m gleichzeitig ein Maß für die Größe des konjugierten Systems ist. Nur bei Polyacenen ist $E_{d,s}$ eine von m fast unabhängige Größe; bei Polyenen und Cyclopolyenen kann der Wert $E_{d,s}$ mit zunehmender Größe des konjugierten Systems sinken oder wachsen und sich dem Wert $0,273 \beta$ nähern, dem Wert für ein unendlich langes Polyen (siehe Abb. 4) [48]. Prak-

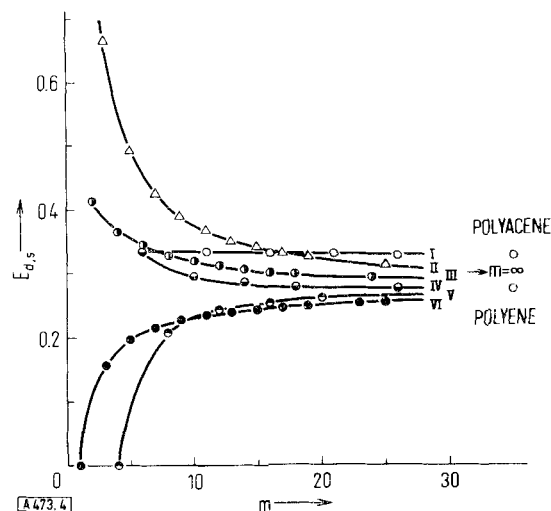


Abb. 4. Abhängigkeit der spezifischen Delokalisationsenergie ($E_{d,s}$) von der Zahl m der C—C- σ -Bindungen.

I: Polyacene; II: ungeradzählige Cyclopolyene (Kationen und Anionen); III: ungeradzählige Polyene; IV: geradzählige Cyclopolyene mit $(4n + 2)$ π -Elektronen; V: geradzählige Cyclopolyene mit $(4n)$ π -Elektronen; VI: geradzählige Polyene.

tisch gehen wir so vor, daß wir in ein Diagramm, das die Werte für eine Reihe von Stoffen verschiedener Typen enthält (Abb. 4), die Werte $E_{d,s}$ eintragen und durch Vergleich auf die thermochemische Stabilität der untersuchten Verbindungen schließen. In ähnlicher Weise, d. h. durch Vergleich mit den Reaktivitätsindizes strukturverwandter Stoffe, schätzt man die experimentell zu erwartenden chemischen Eigenschaften der nur theoretisch untersuchten Verbindungen ab [33, 49, 50].

Trägt man die experimentellen Delokalisationsenergien gegen die aus der HMO-Theorie berechneten auf, so liegen die Punkte für einige nicht-alternierende Kohlenwasserstoffe (z. B. Heptafulven, Fulvalen) [3] auf einer Geraden, deren Neigungswinkel kleiner ist als für andere Verbindungen (z. B. benzoide Kohlenwasserstoffe) [48]. Die Ursache hierfür liegt offensichtlich in einer Überbewertung der Delokalisierung bei Verbindungen des Fulvalen-Typs (32) durch die HMO-Methode.

2. Chemische Reaktivität

a) Kinetische Prozesse

Die Abschätzung der relativen Reaktivität nichtäquivalenter Stellungen und Bindungen in konjugierten Kohlenwasserstoffen sollte zumindest auf Berechnungen des π -Elektronen-Beitrags zur Aktivierungsenthalpie be-

[45] G. Klopman u. J. Nasielski, Bull. Soc. chim. Belgique 70, 490 (1961).

[46] T. Schaefer u. W. G. Schneider, Canad. J. Chem. 41, 966 (1963); E. de Boer u. S. I. Weissman, J. Amer. chem. Soc. 80, 4549 (1958).

[47] D. P. Craig in [2], S. 1.

[*] Zur Definition der Superdelokalisierbarkeit S siehe K. Fukui, T. Yonezawa u. C. Nagata, Bull. chem. Soc. Japan 27, 423 (1954). — Dieser Reaktivitätsindex wurde mit Hilfe einfacher Störungsrechnung am Modell des aktivierten Zustands abgeleitet. Fukui et al. nehmen an, daß die substituierende Gruppe eine schwache π -Bindung mit dem fraglichen Atom im substituierten System bildet, wobei dieses System ungestört bleibt.

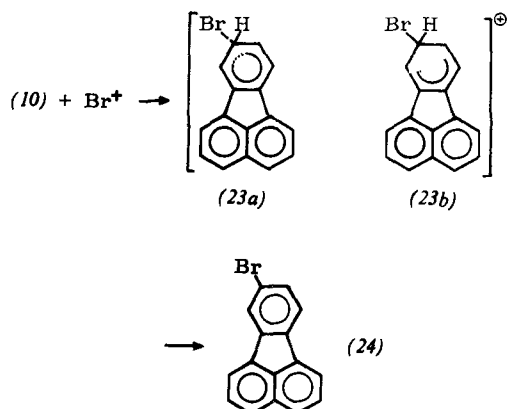
[48] R. Zahradník: Kvantová organická chemie. Státní pedagogické nakladatelství, Praha 1963; und unveröffentlichte Ergebnisse.

[49] R. Zahradník u. J. Michl, Collect. czechoslov. chem. Commun. 30, 520 (1965).

[50] R. Zahradník, J. Michl u. J. Pancíř, Collect. czechoslov. chem. Commun. 30, 2891 (1965).

ruhen, unter den Voraussetzungen einer linearen Abhängigkeit der Aktivierungsenthalpie von der Aktivierungsentropie und eines konstanten σ -Elektronen-Beitrags für alle Glieder der untersuchten Reihe.

Der π -Elektronen-Beitrag kann auf einfache Weise gewonnen werden, z.B. im Fall der Bromierung des Fluoranthens (10) in 8-Stellung als Differenz der π -Elektronenenergie des aktivierenden Komplexes (23a) und der



reagierenden Verbindung (10). In Wirklichkeit wird fast immer angenommen, daß das Modell des Typs (23a) durch ein Whelandsches Modell (23b) ersetzt werden kann. In dem aktivierenden Komplex (23a) nimmt man eine verminderte Konjugation der substituierten Stellung mit dem konjugierten System an; im Modell (23b) setzt man dagegen voraus, daß die substituierte Stellung quantitativ von der Konjugation ausgeschlossen ist.

Bei alternierenden Kohlenwasserstoffen wurde festgestellt, daß sich theoretisch dieselbe Reaktivität ergibt, unabhängig davon, ob man vom Modell (23a) oder (23b) ausgeht [51]. Bei nicht-alternierenden Kohlenwasserstoffen wurde nur für die Serie der Benzofluoranthene gezeigt [37], daß die Differenz der π -Elektronenenergie des Komplexes (23b) und der reagierenden Substanzen (Whelandsche Lokalisierungsenergie A_e) linear von einer analogen Größe M_e für den Komplex (23a) abhängt (siehe Abb. 5). Die Lokalisierungsenergie

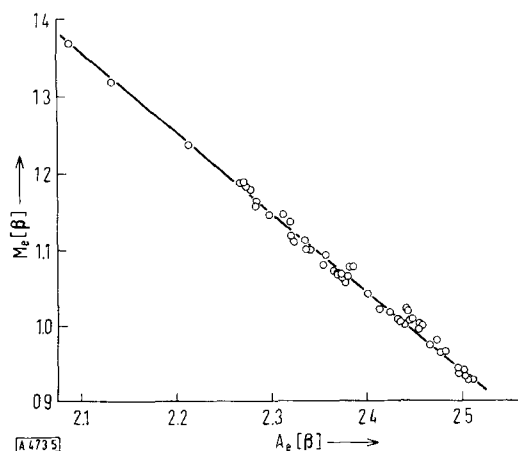


Abb. 5. Abhängigkeit der Indices der elektrophilen Reaktivität M_e für Fluoranthen-Komplexe nach Modell (23a) von der Lokalisierungsenergie A_e für Modelle (23b). Berücksichtigt sind die Werte für substituierte Fluoranthene, Benzo[a]-, -[b]-, -[l]- und -[k]fluoranthene.

[51] R. Zahradnik u. J. Koutecký, Collect. czechoslov. chem. Commun. 28, 904 (1963).

A für elektrophile und nucleophile Reaktionen hängt linear von der Superdelokalisierbarkeit S ab, nicht nur bei Fluoranthenen, sondern auch bei einigen weiteren Klassen nicht-alternierender Verbindungen (z.B. Azulene).

Man kann also für eine Korrelation mit den experimentellen Werten jede der angeführten Größen, also M_e , A_e , S_e , anwenden. Die Lokalisierungsenergie und die π -Elektronendichte sind jedoch nicht korreliert; demgegenüber sind die dynamischen (A_r , S_r) und die statischen Reaktivitätsindices (F = freie Valenz) der Radikal-Reaktivität in der Regel linear voneinander abhängig. Dabei wurde eine Gliederung in drei Gruppen beobachtet, und zwar entsprechend dem Charakter der Substitutionsstellung: Benzol-, α -Naphthalin- und meso-Anthracen-Typ (= Stellungen der Klassen 0, 1 und 2 [52]). Die lineare Abhängigkeit zwischen den Bindungsanordnungen und den Ortho-Lokalisierungsenergien, die schon früher bei benzoiden Kohlenwasserstoffen gefunden wurde [53], gilt nach Abbildung 6 auch für fluoranthen-artige Kohlenwasserstoffe.

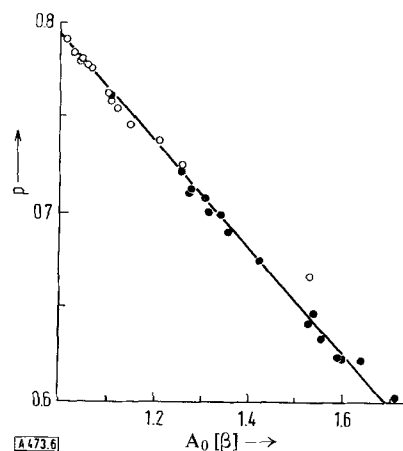


Abb. 6. Abhängigkeit der Bindungsordnungen p von der Ortho-Lokalisierungsenergie A_o für benzoiden (o) und fluoranthenartige Kohlenwasserstoffe (•). (Benzol, Naphthalin, Anthracen und Phenanthren sowie einige ihrer Benzoderivate; Fluoranthen (10) und vier seiner Benzoderivate ([a], [b], [l], [k])).

Die auf Grund von Störungsrechnungen aus den Atom-Polarisierbarkeiten ermittelten π -Elektronendichten der Heteroanaloge nicht-alternierender Kohlenwasserstoffe hängen annähernd linear von analogen Größen ab, die mit der HMO-Methode für substituierbare Stellungen (abgesehen von α -Stellungen zum Heteroatom) berechnet wurden. Eine gänzlich befriedigende lineare Abhängigkeit wurde aber nur bei Fluoranthen festgestellt [54].

Die Ergebnisse experimenteller Studien sind noch unbefriedigend, denn es fehlen Angaben über die Reaktivität größerer Gruppen strukturell verwandter Stoffe. In Analogie zu den Verhältnissen bei alternierenden Kohlenwasserstoffen schließen wir, daß beim Auftragen der Geschwindigkeitskonstanten polarer Substitutionsreak-

[52] J. Koutecký, R. Zahradnik u. J. Čížek, Trans. Faraday Soc. 57, 169 (1961).

[53] R. D. Brown, Austral. J. sci. Res., Ser. A 2, 564 (1949).

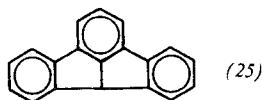
[54] R. Zahradnik u. E. Heilbronner, unveröffentlicht.

[55] A. Streitwieser jr. u. R. C. Fahey, J. org. Chemistry 27, 2352 (1962).

tionen gegen die theoretischen Indices (A_e , S_e) sich die Werte nach den Klassen 0, 1 und 2 der Substitutionsstellung gliedern. Nach diesem Gesichtspunkt sind beispielsweise die Geschwindigkeitskonstanten der Nitrierung des Fluoranthens (10) [55] als inhomogen anzusehen: Zwei substituierbare Stellungen gehören der Klasse 0 an, drei der Klasse 1 (zwei davon gehören in die sterisch ungünstige Unterklasse 1* des 4-Phenanthren-Typs). Dies ist eine mögliche Ursache für die unbefriedigende Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Ergebnissen.

b) Gleichgewichtszustände

Säure-Base-Gleichgewichte wurden bei C-Säuren – nicht-alternierenden sowie alternierenden Systemen – am gründlichsten untersucht [3]. Die Abschätzung der Gleichgewichtskonstanten kann in vielen Fällen auf Grund des π -Elektronen-Beitrags zur Dissoziationsenthalpie erfolgen, der dem Unterschied der π -Elektronen-Energie der in der Reaktion auftretenden Formen proportional ist. In der Gruppe nicht-alternierender Kohlenwasserstoff-Anionen gibt es extrem schwache Basen; sie sind so schwach, daß sie sogar noch in wäßrig-alkoholischen Lösungen bestehen können. Hierzu gehört vor allem das vom Fluoraden (25) abgeleitete Anion [56] und einige Anionen wie (40), die von Kuhn



[31] und Jutz [32] untersucht wurden; die pK-Werte der konjugierten Säuren betragen in extremen Fällen annähernd 12. Demgegenüber ist die Acidität eines Kohlenwasserstoffs wie Cyclopropen oder Toluol äußerst niedrig. Infolgedessen erstreckt sich der Gesamtbereich der pK-Werte dieser C-Säuren über einige Dekaden. Obwohl zwischen den pK-Werten mancher C-Säuren und den entsprechenden Lokalisationsenergien eine Korrelation existiert (z.B. [3]), bleiben folgende Fragen offen: Der Einfluß der Klasse der reagierenden Stellung, der Unterschied zwischen alternierenden und nicht-alternierenden Kohlenwasserstoffen und der Lösungsmiteleinfluß.

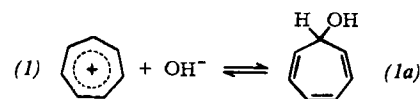
Interessant sind auch die Verhältnisse bei Heteroanaloga und protonierbaren oder ionisch dissoziierbaren Derivaten. So ist beispielsweise ein aromatisches Amin um so basischer, je größer die π -Elektronendichte in jener Stellung des zugrundeliegenden Kohlenwasserstoffs ist, in der die Aminogruppe gebunden ist, und umgekehrt. So ist 1-Aminoazulen [57] eine relativ sehr starke und 4-Aminoazulen eine schwache Base; der pK-Wert des 3-Amino-Fluoranthens beträgt 2,6 (die Aminogruppe ist in einer Stellung gebunden, für die $q = 0,959$ lautet), der pK-Wert des 8-Isomeren ist 4,0 (der q -Wert für diese Stellung im Kohlenwasserstoff beträgt 1,008) [58].

[56] H. Rapoport u. G. Smolinsky, J. Amer. chem. Soc. 82, 934 (1960).

[57] J. Schulze u. E. Heilbronner, Helv. chim. Acta 41, 1492 (1958).

[58] J. Michl, Dissertation, Institut f. physik. Chem., Tschechoslow. Akad. d. Wissensch., Prag 1964.

Auch für die Pseudobasizität (Abspaltung der OH-Gruppe in stark saurem Medium: $\text{ROH} \rightarrow \text{R}^+ + \text{OH}^-$) der Carbinole wurde eine befriedigende Parallelität zwischen theoretischen und experimentellen Werten gefunden [3]; die gemessenen pK_R -Werte [58a] hängen

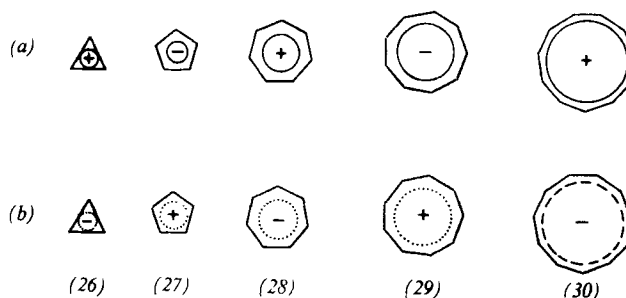


linear von der Differenz der π -Elektronen-Energie des Carboniumions und des Adduktes ab, das durch Zutritt des OH^- -Ions zum Kation gebildet wird; im Fall des Tropylium-Kations (1) handelt es sich um die Differenz der π -Elektronen-Energie dieses Kations und des Hexatriens (1a).

IV. Systematik der konjugiert ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffe

1. Monocyclen

Wir unterscheiden zwei Gruppen nicht-alternierender monocyclischer Systeme: „Hückelsche“ mit $4n+2$ π -Elektronen, in denen alle Bindungsorbitale besetzt sind (a) und „Antihückelsche“ mit $4n$ π -Elektronen, in denen nicht alle Bindungsorbitale besetzt sind, oder auch Antibindungsorbitale besetzt sind (b). Aus der Gruppe (26a) bis (30a) wurden die Verbindungen (27a) bis (29a) hergestellt [2, 59]. Das Dipropyl-Derivat (26a) ist das einfachste bekannte Cyclopropenylum-Kation [60].



Es wurden zahlreiche Aryl- und Aryl-Alkylderivate der Systeme (26a) bis (29a) dargestellt. Der Verlauf der zugehörigen Kurve in Abb. 4,II, zeigt, daß sich $E_{d,s}$ mit zunehmender Ringgröße schnell dem für Polyene typischen Wert nähert. Die Spektren der Benzoderivate des Anions (27a) [29] und des Kations (28a) [27, 28] wurden untersucht. Ferner wurden Spektren und Reaktivität zahlreicher schwefelhaltiger Analoga von Tropyliumverbindungen untersucht, z.B. der Thiopyrylium- und Dithiolium-Ionen sowie ihrer Derivate [61].

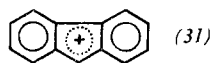
[58a] N. C. Deno, J. J. Jaruzelski u. A. Schriesheim, J. org. Chemistry 19, 155 (1954).

[59] T. J. Katz u. P. J. Garratt, J. Amer. chem. Soc. 85, 2852 (1963); E. A. LaLancette u. E. R. Benson, ibid. 85, 2853 (1963).

[60] R. Breslow, H. Hover u. Hai Won Chang, J. Amer. chem. Soc. 84, 3168 (1962).

[61] R. Zahradnik in A. R. Katritzky: Advances in Heterocyclic Chemistry, Vol. 5. Academic Press, New York 1965, S. 1.

Interessant sind die „Antihückelschen“ Ionen (26b) bis (30b). Am gründlichsten wurden das Fluorenyl-Kation (31) [62] und seine vier Benzoderivate ([a], [b], [c], [def]) untersucht [58, 63]. Diese Verbindungen absorbieren an



der Grenze des nahen IR-Bereichs ($\approx 13000 \text{ cm}^{-1}$). Dies ist verständlich, da ein $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang und nicht ein $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang beobachtet wird, wie bei den „Hückelschen“ Ionen und den meisten neutralen Molekülen. Aber auch bei Berücksichtigung der Ausdehnung des konjugierten Systems liegt die erste Absorptionsbande – sogar beim Anion – bemerkenswert langwellig. Beispielsweise absorbiert Benz[a]anthracen, das mit dem Benzo[c]fluorenyl-Anion isoelektronisch ist (siehe Abb. 7), bei 26000 cm^{-1} . Dieser Unterschied scheint darin erklärbar zu sein, daß der Beitrag zur gesamten Anregungsenergie, der von der Elektronenabstoßung herrührt und in der HMO-Methode nicht berücksichtigt wird, bei Ionen ungefähr 5000 cm^{-1} beträgt, also wesentlich weniger als bei konjugierten neutralen Kohlenwasserstoffen (ungefähr 10000 cm^{-1}) [64].

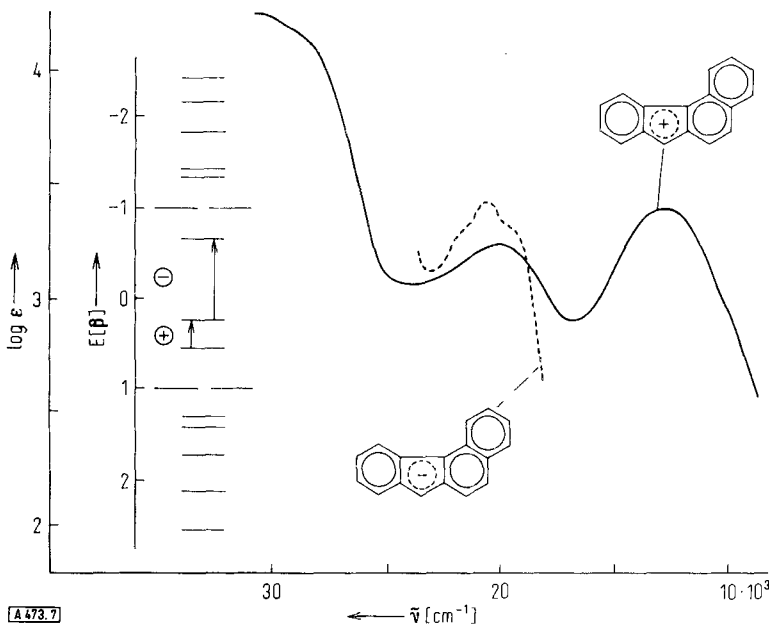
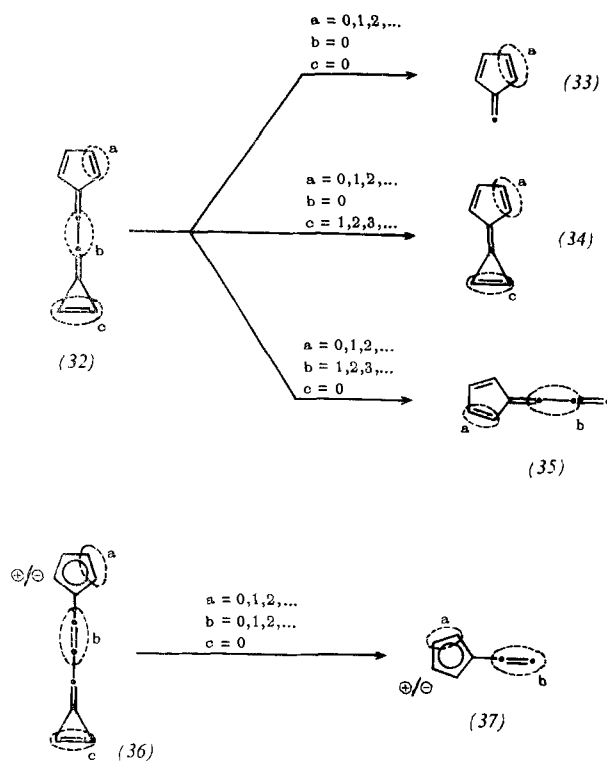


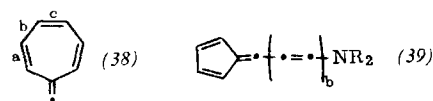
Abb. 7. Absorptionskurve des Benzo[c]fluorenyl-Kations [58] und langwelligste Absorptionsbande des Benzo[c]fluorenyl-Anions [29] sowie HMO-Energieniveaus.

Durch eine Kombination von Ringen mit Polyketten gelangt man zu Verbindungen des Typs (32) – von denen als Sonderfälle Fulvene (33), Fulvalene (34) und Verbindungen (35) abgeleitet werden können, die aus einem ungeradzahigen Cyclus und einem ungeradzahigen Polyketten bestehen – und ferner zu Verbindungen (36) und (37). Für die Verbindungen (32) bis (35) ist charakteristisch, daß sie nur eine einzige Kekulé-Struktur



tur aufweisen und die Delokalisierung sehr gering ist [65]; die Ergebnisse der HMO-Methode können hier also nur als sehr grobe Näherung angesehen werden. Die Darstellung des Fulvens, (33) mit $a = 1$, in hoher Ausbeute ist erst kürzlich gelungen [66, 66a]; Heptafulven (33), $a = 2$, ist nur in Lösung hergestellt worden und ist nur bei -60°C kurze Zeit stabil [67].

Es ist beachtenswert, daß sich die Anellierung eines Benzolkerns an Fulven (33) durch eine hypsochrome Verschiebung der ersten Bande im Elektronenspektrum bemerkbar macht; die HMO-Theorie erfaßt diese Verschiebung richtig [1a]. Ähnlich nehmen die Energien der $N \rightarrow V_1$ -Übergänge bei den Benzoderivaten des Heptafulvens (38), in denen der Benzolkern in Stellung a oder c gebunden ist, zu. Demgegenüber ist theoretisch eine bedeutende bathochrome Verschiebung der Absorptionsbanden bei Anellierung des Benzolkerns an Bindung b zu erwarten [7]. Bei Fulven (Heptafulven) und seinen



Vinylogen (35) trägt das exocyclische Kohlenstoffatom eine große positive (negative) Ladung; deshalb ist eine Stabilisierung des Moleküls zu erwarten, wenn in diese Seitenstelle ein Substituent mit einem $-M(+M)$ -Effekt eingeführt wird, z. B. die NH_2 - oder OH -Gruppe (bzw. die NO_2 - oder CN -Gruppe). Tatsächlich sind die Dimethylamino-fulvene des Typs (39) und ihre Benzoderivate verhältnismäßig beständig [34].

[62] N. C. Deno, J. J. Jaruzelski u. A. Schriesheim, J. Amer. chem. Soc. 77, 3044 (1955).

[63] J. Michl, R. Zahradnik u. P. Hochmann, J. phys. Chem., im Druck.

[64] J. Koutecký, J. Paldus u. R. Zahradnik, J. chem. Physics 36, 3129 (1962).

[65] M. J. S. Dewar u. H. N. Schmeising, Tetrahedron 11, 96 (1960).

[66] K. Hafner, Angew. Chem. 76, 862 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 749 (1964).

[66a] H. Schaltegger, M. Neuenschwander u. D. Mencke, Helv. chim. Acta 48, 955 (1955).

[67] W. v. E. Doering u. H. Krauch, Angew. Chem. 68, 661 (1956).

In Übereinstimmung mit der Voraussage haben sich Substanzen des Typs (39) als starke π -Basen erwiesen; ihre leichte polarographische Oxydierbarkeit ist zu erwarten [35]. Aus gleichen Gründen sind auch 8,8-Dicyanheptafulven und seine Vinylogen beständig [68–69]. Es ist beachtenswert, daß bei Fulvapolyenen (32) ($a = 1$; $b = 0, 1, 2$; $c = 2$) die Energie der $N \rightarrow V_1$ -Übergänge mit wachsender Polyenkette ansteigt [1a]; hier ist hinzuzufügen, daß es sich um $\pi \rightarrow \pi$ -Übergänge handelt, denn das höchste bindende Molekülorbital ist unbesetzt.

Von Verbindungen des Typs (34) sind zwei Vertreter bekannt: Fulvalen und Heptafulvalen (22) [67, 70]. Auf Grund MO-theoretischer Charakteristiken [1a] ist zu erwarten, daß auch die Synthese des Sesquifulvalens (34) ($a = 1, c = 3$) gelingen wird. Die Anwendung verfeinerter MO-Methoden ist bei Verbindungen des Typs (32) besonders wichtig [71]. Hier ist nur zu beachten, daß es sich um Substanzen ausgesprochen olefinischen Charakters handelt. Die mit der auf HMO-Angaben beruhenden LCI-Methode berechneten Spektren des Fulvens und Heptafulvens stimmen mit den Experimenten nicht überein [25]; die Verwendung von SCF-Orbitalen ist offensichtlich wünschenswert [72]. Es ist interessant, daß die Energien der $N \rightarrow V_1$ -Übergänge, die mit der HMO-Methode und einem die Alternation berücksichtigenden Verfahren berechnet wurden, linear voneinander abhängen [73].

Anionen des Typs (40), die fünfgliedrige Cyclen an beiden Enden des ungeradzahigen Polyens aufweisen, wurden experimentell und theoretisch untersucht. Deren Dibenzo- und Tetrabenzoderivate [31–33] zeigen jedoch,

länge und insbesondere bei Anellierung. Die beachtenswerteste Eigenschaft der Anionen des Typs (40) ist ihre ungewöhnlich niedrige Basizität; ihre konjugierten Säuren heißen daher „Hochacide Kohlenwasserstoffe“.

2. Bicyclen

Von bicyclischen Grundsystemen sind derzeit zwei bekannt: Azulen [20] und Heptalen (6) [75]. Da die Synthese weiterer bicyclischer Kohlenwasserstoffe durchaus möglich ist, betrachten wir Systeme, die formell durch Kondensation drei- bis elf-gliedriger Cyclen gebildet werden. Abbildung 8 zeigt, zu welchen Bicyclen sich

| | | | | | | |
|----|---|---|---|---|---|----|
| | | 3 | 5 | 7 | 9 | 11 |
| 3 | H | A | H | A | H | |
| 5 | | P | A | P | A | |
| 7 | | | H | A | H | |
| 9 | | | | P | A | |
| 11 | | | | | H | |

[A473E]

Abb. 8. Zur Kombination von Monocyclen zu azulenoiden (A), pentalenoiden (P) und heptalenoiden (H) Bicyclen.

Einzelringe kombinieren können: Systeme mit $4n+2$ π -Elektronen bezeichnen wir als azulenoid (A) und Systeme mit $4n$ π -Elektronen als pentalenoid (P) oder heptalenoid (H), je nachdem, ob sie im Grundzustand ein nichtbindendes π -Molekülorbital besetzt (H) oder

Tabelle 2. Energiegrößen einiger azulenartiger bicyclischer Kohlenwasserstoffe (in β -Einheiten). (W: Gesamte π -Elektronen-Energie; $E_{d,s}$: spez. Delokalisierungsenergie; k_2, k_1, k_{-1}, k_{-2} : Energie der höchsten besetzten und der zwei niedrigsten unbesetzten MO-Bahnen; $E(N \rightarrow V_1)$: Energie des $N \rightarrow V_1$ -Übergangs; q : π -Elektronendichten).

| Verbindung | W | $E_{d,s}$ | k_2 | k_1 | k_{-1} | k_{-2} | $E(N \rightarrow V_1)$ | q_{\max} | q_{\min} |
|------------|--------|-----------|-------|-------|----------|----------|------------------------|------------|------------|
| (42) | 8,390 | 0,341 | 1,139 | 0,618 | -0,820 | -1,618 | 1,438 | 1,215 | 0,700 |
| (43) | 13,364 | 0,306 | 0,887 | 0,477 | -0,400 | -0,738 | 0,878 | 1,173 | 0,855 |
| (44) | 18,410 | 0,294 | 0,543 | 0,295 | -0,335 | -0,618 | 0,630 | 1,110 | 0,877 |
| (45) | 23,477 | 0,288 | 0,474 | 0,258 | -0,233 | -0,429 | 0,491 | 1,096 | 0,912 |

daß sich auch die zugehörigen „Antihückelschen“ Kationen darstellen lassen [74]. Die Theorie sagt die größten Unterschiede in der Delokalisierungsenergie für das Anion und Kation des Systems (40), mit $b = 0$, voraus; der Unterschied vermindert sich mit wachsender Ketten-



[68] T. Mukai, T. Nozoe, K. Osaka u. N. Shishido, Bull. chem. Soc. Japan 34, 1384 (1961).

[68a] K. Hafner, H. W. Riedel u. M. Danielisz, Angew. Chem. 75, 344 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 215 (1963).

[69] Ch. Jutz, Chem. Ber. 97, 2050 (1964).

[70] J. R. Mayer, Dissertation, Yale University, 1955.

[71] T. Nakajima in: Molecular Orbitals in Chemistry, Physics, and Biology. Academic Press, New York 1964, S. 451.

[72] A. J. Silvestri, L. Goodman u. J. A. Dixon, J. chem. Physics 36, 148 (1962).

[73] J. Koutecký u. P. Hochmann, persönliche Mitteilung.

[74] R. Kuhn, H. Fischer, F. A. Neugebauer u. H. Fischer, Liebigs Ann. Chem. 654, 64 (1962).

unbesetzt (P) haben. Nach diesem Gesichtspunkt ist zu erwarten, daß pentalenoide und heptalenoide Systeme dazu neigen werden, ein Dianion bzw. Dikation zu bilden, weil das nichtbindende Molekülorbital sowohl besetzt als auch unbesetzt sein kann. Bei diesen Ionen trägt die Zahl der π -Elektronen dann auch $4n+2$. Tatsächlich ist es gelungen, das Pentalen-Dianion (41) herzustellen [76].

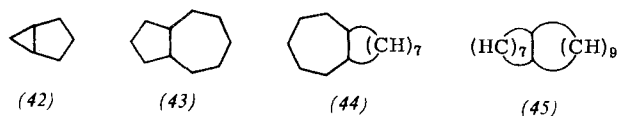


In Tabelle 2 sind Energiedaten sowie Extremwerte der π -Elektronendichte (q_{\max} , q_{\min}) verschiedener azulenoider Systeme angeführt. Aus diesen Angaben kann geschlossen werden, daß ein System wie (44) aus einem 7- und einem 9-gliedrigen Ring hinreichend stabil sein

[75] H. J. Dauben jr. u. D. J. Bertelli, J. Amer. chem. Soc. 83, 4656, 4657 (1961).

[76] T. J. Katz u. M. Rosenberger, J. Amer. chem. Soc. 84, 865 (1962).

kann. Es zeigt sich, daß sich die Stelle der maximalen (minimalen) π -Elektronendichte stets auf einem Kohlenstoffatom, das der beiden Ringen gemeinsamen Bindung benachbart ist, in einem Ring mit $4n+1$ (bzw. $4n+3$) Kohlenstoffatomen befindet. Die Wahrscheinlichkeit, die Substanzen (42) und (45) herstellen zu können, ist wesentlich kleiner.

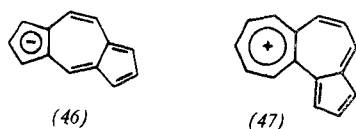


Die Spektren, die elektrochemischen und weiteren physikalischen Eigenschaften (IR-Schwingungen, thermodynamische Größen) sowie die Reaktivität des Azulens und seiner Alkyl-derivate wurden experimentell von Heilbronner eingehend untersucht [19]. Sehr große Aufmerksamkeit wurde dem Pentalen und Heptalen (6) gewidmet [71,77]. Heptalen besitzt alternierende Bindungen; dasselbe wird wahrscheinlich auch für Pentalen gelten, dessen Darstellung trotz zahlreicher Versuche bisher aber noch nicht gelungen ist. In Übereinstimmung hiermit wurde festgestellt [78,79], daß beim Pentalen und Heptalen die Strukturen mit einer Symmetriachse (C_{2h}) energetisch günstiger sind als Strukturen mit zwei Symmetrieebenen (D_{2h}).

3. Tricyclen

a) Kata-kondensierte Systeme

Von den neun ungeradzahigen Strukturen aus fünf- und siebengliedrigen Cyclen (Abb. 1, Typ C_1 ; i, j, k = ungerade) haben sechs eine Symmetrieebene; symmetrische Ionen mit besetzten Bindungsorbitalen haben eine negative oder positive Ladung je nachdem, ob die äußeren Ringe fünf- oder siebengliedrig sind. Beispiel eines theoretisch relativ stabilen Ions ist Verbindung (46) mit folgenden Energien der Grenzorbitale: $k_1 = 0,275 \beta$; $k_{-1} = -0,494 \beta$. Unsymmetrische Verbindungen, z. B. (47) [$k_{-1} = -0,07 \beta$], haben durchweg ein Molekülorbital, das



fast nichtbindend ist. Dies bedeutet, daß diese unsymmetrischen Verbindungen nicht sehr beständig sein werden; ihre Anionen und Kationen aber sollten sich doch darstellen lassen [37].

Für kata-kondensierte Kohlenwasserstoffe des Typs C_1 , i, k = ungerade, j = gerade, ist charakteristisch, daß in ihnen zwei nicht-alternierende Cyclen an einen alternierenden Ring in der Mitte des Moleküls kondensiert sind. Diese Kohlenwasserstoffe (48) bis (51) bezeichnen wir als indacenoid. Die größte Aufmerksamkeit wird derzeit den Kohlenwasserstoffen (49) gewidmet. Die HMO-Berechnungen für drei Stoffe dieses Typs (i, k = 5, 7) und für drei isomere Verbindungen des Typs (51)

[77] E. D. Bergmann in [2], S. 141.

[78] P. C. Boer-Veenendaal, J. A. Vliegthart u. D. W. W. Boer, Tetrahedron 18, 1325 (1962).

[79] L. C. Snyder, J. physic. Chem. 66, 2299 (1962).



[80,81] sowie die Tatsache, daß das s-Indacen (3) dargestellt werden konnte [16], sprechen dafür, daß die formal vom Azulene abgeleiteten Verbindungen relativ beständig sein werden. Das angular anellierte Isomere nach Abbildung 9 weist ausgesprochen günstige Charakteristiken auf. Es zeigt sich, daß das „Einschieben“

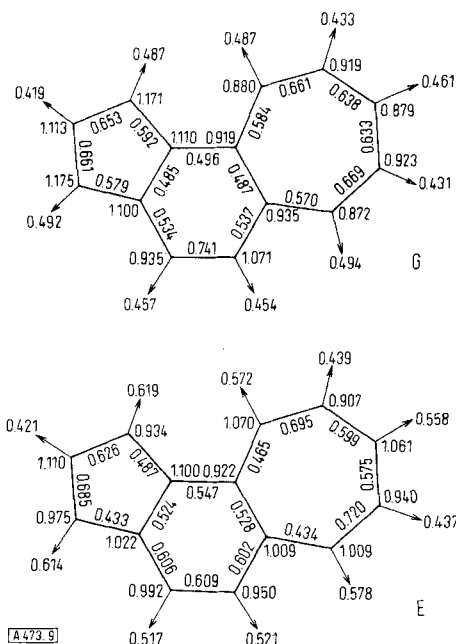
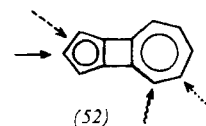


Abb. 9. Molekularorbitalschema des Didehydro-cycloheptatrieno[e]indens im Grundzustand (G) und im angeregten Zustand ($N \rightarrow V_1$) (E) [80].

eines oder zweier Benzolringe zwischen den fünf- und den siebengliedrigen Ring des Azulens (lineare Anellierung) die Zentren der elektrophilen und nucleophilen Reaktivität im Azulene nicht beeinflusst. Dagegen ist beim noch nicht beschriebenen nicht alternierenden Isomeren des Biphenyls (52) eine Änderung dieser Zentren zu erwarten [80]. (Die Pfeile \rightarrow , \rightarrow , \rightarrow , \rightarrow , bezeichnen die berechneten Zentren der elektrophilen, der nucleophilen und der Radikal-Reaktivität und die Bindung, in der am wahrscheinlichsten eine Addition stattfindet).



Bei Derivaten des Pentalens und des Heptalens ist dagegen Typ (49) theoretisch günstiger als Typ (51). Dieser Unterschied ist so markant, daß angular anellierte Verbindungen wahrscheinlich nur in Form des Dianions oder Dikations dargestellt werden können.

[80] R. Zahradnik, J. Michl u. J. Kopecký, Collect. Czechoslov. chem. Commun., im Druck.

[81] D. Peters, J. chem. Soc. (London) 1958, 1028, 1039.

b) Peri-kondensierte Systeme

Durch Kombination von 5-, 6- und 7-gliedrigen Cyclen können neun nicht-alternierende peri-kondensierte Kohlenwasserstoffe abgeleitet werden, von denen drei Systeme ungeradzahlig sind.

Das System (9) ist deshalb beachtenswert, weil es ein nichtbindendes Molekülorbital besitzt [37] [*]; es ist also zu erwarten, daß (9) sowohl in Form des Anions als auch des Kations beständig sein wird (Abb. 10). Tatsächlich wurden beide Formen als Methylderivate dargestellt

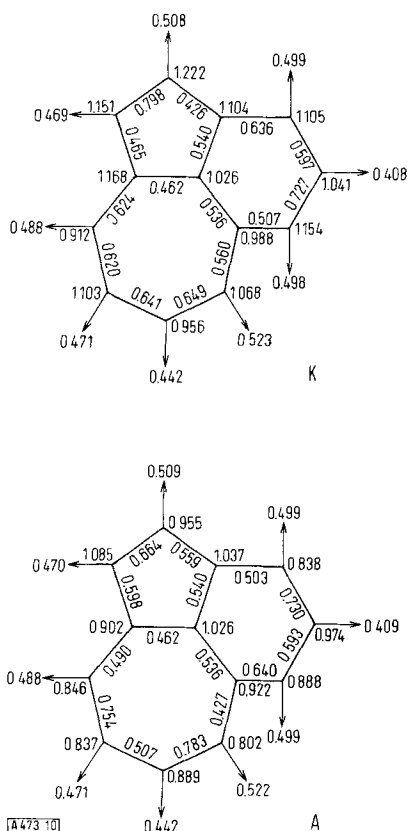


Abb. 10. Molekulardiagramm des Anions (A) und des Kations (K) des Benz[cd]indenyls [37].

[83, 84]. Ferner wurden Dimethylderivate der interessanten Kohlenwasserstoffe (53) und (54) gewonnen, die vom Pentalen und Heptalen abgeleitet werden können [84, 85]. In den Formeln sind – wie in (52) – die theoretisch zu erwartenden Reaktivitätszentren bezeichnet [86]. Der Kohlenwasserstoff (54) hat – zum Unterschied vom Kohlenwasserstoff (53) – aromatischen Charakter [85]. Die theoretischen Charakteristiken der Ionen (55) und (56) sind vielversprechend; die Möglichkeit einer Synthese von (55) scheint ausgesprochen günstig [37]. Acenaphthylene, ihre Hetero-Analoga und Derivate [58],

[*] Dies ist bemerkenswert, da es sich um ein ungeradzahliges, nicht-alternierendes System handelt. In der Determinantengleichung ist das absolute Glied gleich 0, was durch eine Analyse der graphischen Darstellung des Moleküls gezeigt werden kann [82].

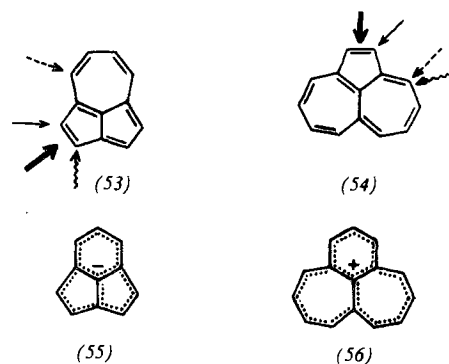
[82] J. Čížek, persönliche Mitteilung.

[83] K. Hafner u. H. Schaum, Angew. Chem. 75, 90 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 95 (1963).

[84] K. Hafner u. H. Schaum, unveröffentlicht.

[85] K. Hafner u. J. Schneider, Liebigs Ann. Chem. 624, 37 (1959).

[86] M. A. Ali u. C. A. Coulson, Molecular Physics 4, 65 (1961).

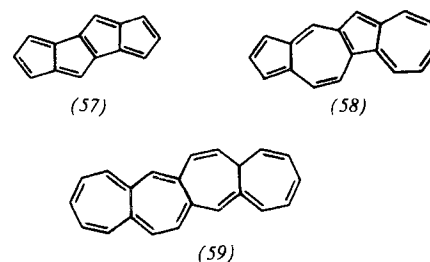


Benz[a]acenaphthylen (= Fluoranthen) (10) und einige Dutzend Benzoderivate des Fluoranthens, einschließlich Verbindungen des Typs (14), wurden theoretisch untersucht [26, 30, 58, 87]. Die experimentell bestimmten polarographischen Halbstufenpotentiale, die Elektronenspektren und die Reaktivität wurden auf Grund der Theorie befriedigend erklärt. Es ist wahrscheinlich, daß die Fluoranthene auch im Grundzustand den Charakter nicht-alternierender Kohlenwasserstoffe haben [87a].

4. Tetracyclen

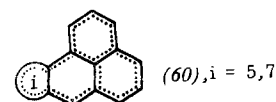
a) Kata-kondensierte Systeme

Kata-kondensierte Tetracyclen wurden nur an einigen Vertretern theoretisch studiert [37]. Es scheint, daß von den Verbindungen (57) bis (59) das Azulenoazulen (58) am stabilsten sein wird.



b) Kata-peri-kondensierte Systeme

Zu den interessantesten kata-peri-kondensierten Kohlenwasserstoffen gehören die Reidschen Kohlenwasserstoffe [49, 88]. Die Reidschen Kohlenwasserstoffe des Typs (60) sind formal Analoge des Azulens, das als „Anellierungsprodukt“ des Cyclopentadienyl-Anions



und des Tropylium-Kations angesehen werden kann. Der Ersatz eines dieser Bausteine durch Phenalenyl [*], das sowohl als Kation wie auch als Anion stabil ist

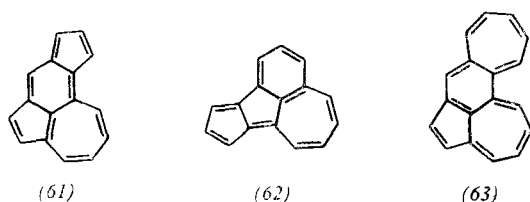
[87] A. Pullman, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 257, 288 (1963).

[87a] J. Michl u. R. Zahradnik, Collect. Czechoslov. chem. Commun., im Druck.

[88] D. H. Reid, Tetrahedron 3, 339 (1958).

[*] Vgl. Formel (4) für das Indeno[2,1-a]phenalen.

(Nullwert der HMO-Energie), führt zu weiteren interessanten Verbindungen. Diese Reidschen Kohlenwasserstoffe sind laut Definition formal durch Katakondensation des Cyclopentadienyl-Anions oder Tropylium-



Kations mit einem entgegengesetzt geladenen ungeradzahigen, peri-kondensierten tricyclischen Kohlenwasserstoff mit Nullwert der HMO-Energie entstanden. In diese Definition paßt außer dem Phenalenyl-System auch das Benz[cd]azulenyl (9). Die theoretischen Werte deuten an, daß unter den acht studierten, bisher aber noch nicht dargestellten Kohlenwasserstoffen die Substanzen (61) und (62) die besten Charakteristiken aufweisen werden; dagegen sollte der Kohlenwasserstoff (63) sehr unbeständig sein.

Die Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Anregungsenergien ist beim Benzoderivat (60') von (60), $i = 5$, befriedigend (Abb. 11). Die Chemie dieses Kohlenwasserstoffs [88] ist in Termen der

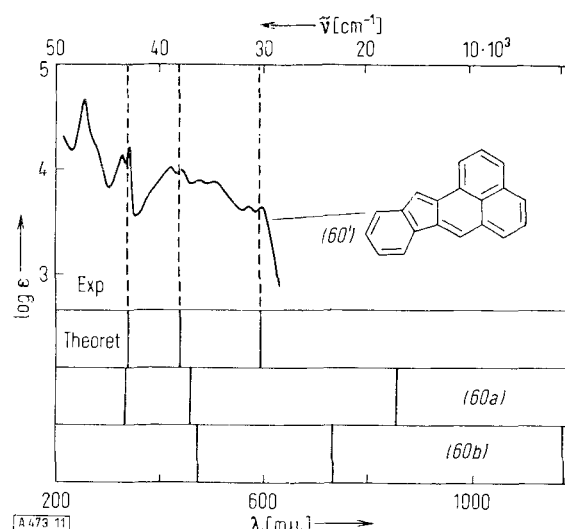
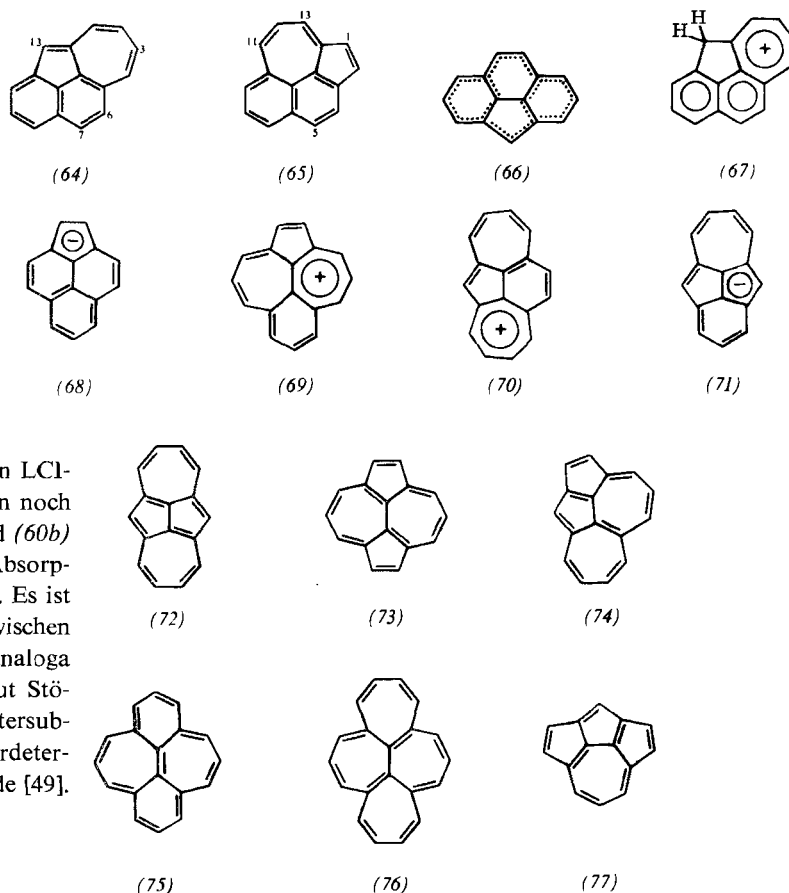


Abb. 11. Ergebnisse der Berechnungen der Absorptionsbanden Reidscher Kohlenwasserstoffe und experimentelle Absorptionskurve einer dieser Substanzen [49].

(65) [91] sowie das vom Skelett (66) abgeleitete Anion [29] und Kation [58] synthetisiert. Die Elektronenspektren von (13), (64) und (65) sind erfolgreich interpretiert worden. Tabelle 3 enthält die Reaktivitätsindizes dieser Kohlenwasserstoffe für die vermutlich reaktivsten Stellungen.



HMO-Theorie interpretiert worden [49]. Aus den LCI-Berechnungen der Anregungsenergien der beiden noch nicht synthetisierten Muttersubstanzen (60a) und (60b) [(60), $i = 5, 7$] folgt, daß die langwelligsten Absorptionsbanden im nahen IR-Bereich liegen werden. Es ist erwähnenswert, daß eine lineare Abhängigkeit zwischen den Energien der $N \rightarrow V_1$ -Übergänge für Heteroanaloga der Reidschen Kohlenwasserstoffe – wie sie laut Störungsrechnung aus den Angaben für die Muttersubstanzen hervorgehen – und den exakt aus Sekulardeterminanten berechneten Energien gefunden wurde [49].

c) Peri-kondensierte Systeme

Von den 35 möglichen, aus Fünf-, Sechs- und Siebenringen bestehenden Kohlenwasserstoffen wurden die neutralen Kohlenwasserstoffe (13) [89], (64) [90] und

Durch Protonierung von (65) entsteht offensichtlich das Kation (67), das hinsichtlich der π -Elektronen dem Naphtho[1,2]trpylium-Ion entspricht; tatsächlich sind die UV-Absorptionsspektren beider Stoffe sehr ähnlich [48].

[89] V. Boekelheide u. G. K. Vick, J. Amer. chem. Soc. 78, 653 (1956).

[90] P. D. Gardner, C. E. Wulfsberg u. C. L. Osborn, J. Amer. chem. Soc. 80, 143 (1958).

[91] D. H. Reid, W. H. Stafford u. J. P. Ward, J. chem. Soc. (London) 1955, 1193.

Tabelle 3. Indices der chemischen Reaktivität der Kohlenwasserstoffe (13), (64) und (65) für ausgewählte Stellungen. (q: π -Elektronendichte; F: freie Valenzen; A_e , A_n , A_r : Whelandsche Lokalisierungsenergien für elektrophile, nucleophile und radikalische Substitution.

| Verbindung | Stellung | q | F | A_e | A_n | A_r |
|------------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|
| (13) | 2 | 1,095 | 0,470 | 2,081 | 2,205 | 2,329 |
| | 5 | 1,055 | 0,449 | 2,164 | 2,323 | 2,482 |
| | 8 | 0,938 | 0,438 | 2,431 | 2,296 | 2,161 |
| | 7 | 0,934 | 0,488 | 2,234 | 2,130 | 2,026 |
| (64) | 1 | 1,113 | 0,465 | 2,065 | 2,200 | 2,336 |
| | 5 | 1,060 | 0,458 | 2,105 | 2,277 | 2,450 |
| | 11 | 0,849 | 0,509 | 2,351 | 2,079 | 1,806 |
| | 13 | 0,832 | 0,498 | 2,543 | 2,188 | 1,833 |
| (65) | 13 | 1,198 | 0,542 | 1,732 | 2,010 | 2,287 |
| | 6 | 1,005 | 0,448 | 2,294 | 2,294 | 2,294 |
| | 7 | 0,946 | 0,458 | 2,471 | 2,290 | 2,109 |
| | 3 | 0,924 | 0,437 | 2,443 | 2,289 | 2,135 |

Die meisten der 35 möglichen Kohlenwasserstoffe sind noch nicht dargestellt worden. Auf Grund der HMO-Charakteristiken glauben wir [50,92], daß die Ionen

[92] A. Rosowsky, H. Fleischer, S.T. Young, P. Partch, W. H. Saunders jr. u. V. Boekelheide, Tetrahedron 11, 121 (1960).

[93] K. Hafner, R. Fleischer u. K. Fritz, Angew. Chem. 77, 42 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 69 (1965).

[94] R. Zahradnik u. P. Hochmann, unveröffentlicht.

(68) bis (71) und die Kohlenwasserstoffe (72) bis (74), hinreichend stabil sein werden. Ein Methylderivat des Kohlenwasserstoffes (74) wurde unlängst synthetisiert [93]. Die berechneten Absorptionsmaxima (LCI-Methode) [94] stimmen gut mit den experimentellen Angaben überein. Die drei Moleküle (75), (76) und (77) scheinen vom theoretischen Gesichtspunkt aus sehr ungünstig zu sein. Der Kohlenwasserstoff (75) hat ein nichtbindendes Molekülorbital, entsprechend der Craigschen Regel ist er nicht-aromatisch und hat ungünstige Indices der chemischen Reaktivität. Beim Kohlenwasserstoff (76) würde sich die Spannung der Cyclen sicher ungünstig auswirken; jedoch hat das von ihm abgeleitete Dikation eine günstige π -Elektronen-Verteilung.

Herrn Prof. G. Kresze danke ich für sein Interesse und Herrn Dr. J. Koutecký für seine Diskussion zur Theorie nicht-alternierender Verbindungen. Ebenso danke ich meinen Mitarbeitern, vor allem Herrn Dr. J. Michl, der mit großem Einsatz zu unseren Arbeiten beigetragen hat; ferner spreche ich Herrn Dr. C. Párkányi und J. Pancíř für ihre Hilfe meinen Dank aus.

Eingegangen am 7. Januar 1965 [A 473]

Phosphor-Heterocyclen

VON PRIV.-DOZ. DR. G. MÄRKL

CHEMISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT WÜRZBURG

Die Darstellung von Phosphor-Heterocyclen wird beschrieben. Das chemische Verhalten der Ringsysteme des trivalenten Phosphors wird überwiegend durch den Phosphin-Charakter bestimmt; im Ring stehende funktionelle Gruppen erlauben darüber hinaus erstmals eine Heterocyclen-Chemie im klassischen Sinn. Besonders interessant sind Synthesen und Reaktionen cyclischer Verbindungen des penta- und hexavalenten Phosphors.

Einführung

A. Allgemeine Darstellungsmethoden

B. Phosphor-Heterocyclen mit einem Phosphoratom

1. Phosphacyclopropane und -butane
2. Fünfgliedrige Ringe (Phospholane, Phospholene, Phosphole, Fünfringe mit fünfbändigem Phosphor, Phosphindoline, Isophosphindoline, Phosphafluorene, Phosphafluorene mit fünf- und sechsbändigem Phosphor, Spiroverbindungen)
3. Sechsgliedrige Ringe (Phosphorinane, 1.1-Diphenyl-1-phosphabenzol und -naphthalin, Tetrahydrophosphinolin und -isophosphinolin, Spirophosphoniumsalze, Phosphaanthracen und -phenanthren)
4. Sieben- und achtegliedrige Ringe

C. Phosphor-Heterocyclen mit zwei oder mehr Phosphor- atomen

1. 1.3-Diphosphacyclohexan. Cyclische Phosphacyanane
2. 1.4-Diphosphacyclohexan. 9.10-Dihydrophosphanthren
3. 1.4-Diphospha-bicyclo[2.2.2]octan
4. 1.2-Diphospha- und 1.2.3-Triphospha-Cyclen

D. Phosphor-Heterocyclen, die auch Sauerstoff- oder Stickstoffatome als Ringglieder enthalten

1. 1-Oxa-3-phosphacyclopentane
2. 1.3-Dioxa-5-phosphacyclohexane
3. 9-Phosphaxanthen und 9.10-Dihydrophenophosphazin
4. 1-Aza- und 1.2-Diaza-4-phosphacyclohexan

Einführung

Nahezu 98% aller Arbeiten über Phosphor-Heterocyclen wurden in den letzten fünfzehn Jahren veröffentlicht, über 80% allein seit 1959. Diese Entwicklung ist das Ergebnis des stürmischen Fortschritts der organischen Phosphor-Chemie, die mit der Entdeckung der

Phosphorylid-Olefinierungen erstmals aus dem engeren Rahmen eines Spezialgebiets herausgetreten ist.

Welche graduellen oder prinzipiellen Unterschiede zwischen den heterocyclischen Systemen des Stickstoffs und des Phosphors lassen sich nun von vornherein erwarten? Die Covalenzradien [1] für Einfachbindungen

[1] L. Pauling: Die Natur der chemischen Bindung. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1962, S. 213–216.