

ERWIDERUNG ZU DEN „UV-SPEKTREN VON ARYLPHOSPHINEN“

Horst Goetz

Lehrgebiet für Theoretische Organische Chemie der Technischen Universität

Berlin, Germany

(Received in Germany 3 February 1971; received in UK for publication 26 March 1971)

Kürzlich hat Schiemenz (1) eine unserer Arbeiten (2) kritisiert. Leider wurden dabei von ihm (3), wie auch früher (4, 5), unsere Randbefunde entstellt und als Hauptaussagen gewertet, was zu Mißdeutungen Anlaß gibt (s. Anm. (6, 7)). Allgemein erscheint mir daher folgende Klarstellung notwendig: Schiemenz (1) gewinnt seine Aussagen empirisch aus den UV-Spektren der von ihm als Dimethylanilin-analog angesehenen Verbindungen und mißt seinen so gewonnenen Zuordnungen Wahrheitsanspruch zu, wobei er anscheinend sämtliche Interpretationen ablehnt, die solche Verbindungen nicht ausschließlich unter dem Aspekt der substituierten Dimethylaniline betrachten (8). Als Beispiel sei lediglich angeführt, daß es mir theoretisch unmöglich ist einen Unterschied zwischen einer „modifizierten Dimethylanilin-Hauptbande“ und einer „modifizierten Aryl-Hauptbande“ zu sehen. Zusätzlich ist mir wegen der Widersprüche (9) in diesem Beitrag (1) dessen sachbezogene, detaillierte Diskussion nicht möglich.

Auf einen sehr wichtigen Punkt möchte ich allerdings eingehen, nämlich den Aussage-Wert der Benamung „ 1L_b -“ und „ 1L_a -Bande“ (oder von Schiemenz (1, 10) gewählter äquivalenter Bezeichnungen) bei solchen Verbindungen (z. B. $p-(CH_3)_2NC_6H_4X$), in denen das Phenyl- π -System konjugativ erweitert ist. Als Beispiel seien hier die Zuordnungen (10, 11) der C- und D-Bande (12) angeführt. Elektronen-Übergänge sind nun im Plattschen Perimeter-Modell (13) eindeutig als Einelektronen-Übergänge des ungestörten, isokonjugierten Aromaten definiert. Neben theoretisch nicht diskutablen empirischen Analog-Schlüssen, hält hier Schiemenz (1, 10) nun die Doub-Vandenbelt-Beziehung (14) (DV-B), wenn auch mit Einschränkungen für beweiskräftig. So betont er ausdrücklich (1) deren quantenmechanische Basis (15). In diesem Beitrag (15) wird zwar in Erweiterung vorwiegend der Arbeiten Petruskas (16) eine der DV-B äquivalente Beziehung erhalten; das mit den Plattschen Zuständen durchgeführte CI-Verfahren führt aber zu Übergangskoeffizienten $C_M \neq 0$. Demnach sind beide Übergänge keine Einelektronen-Übergänge und deshalb in der Plattschen Terminologie (oder irgendwelchen äquivalenten Bezeichnungen) nicht korrekt zu klassifizieren. Eine bei uns durchgeführte SCF-MO-CI-Berechnung ergibt dieses Verhalten sogar schon beim isokonjugierten Fluoren (17). Eine Benamung ist aber irrelevant, wenn sie von der

Bevorzugung eines bestimmten quantenmechanischen Modells abhängig ist. Trotzdem können die Plattschen Bezeichnungen zur Erleichterung der Kommunikation nützlich sein. Nur aus diesem Grund haben wir sie als „rein empirische Zuordnungen“ in unseren Arbeiten verwendet, uns neuerdings dabei den früheren „Zuordnungen“ (10, 11) angeschlossen(18).

Im offensichtlichen Gegensatz zu Schiemenz (1) meine ich aber, daß dies dann stets empirische Benamungen ohne absoluten Wahrheitsanspruch sind.

= = = = =

1. G. P. Schiemenz, Tetrahedron Letters 1970, 4309.
2. H. Goetz, H. Hadamik und H. Juds, Liebigs Ann. Chem. 737, 132 (1970).
3. z. B. wird in Lit. (1), dort Zit. (6), wieder unsere 1. Konzeption (1962) von Valenzstrichformeln kritisiert. Unser Hinweis, daß wir damit π_d - π_p -Bindungen beschreiben wollten, wird vernachlässigt. Nicht berücksichtigt werden ferner alle unseren späteren Arbeiten, in denen wir von diesen vielleicht mißverständlichen Formulierungen ausdrücklich abwichen.
4. G. P. Schiemenz, Chem. Ber. 98, 65 (1965).
5. Ibid. 99, 504 (1966).
6. In Lit. (4), dort S. 67, wird behauptet: 1) Die Lichtempfindlichkeit von Ib entspricht der der Dimethylaniline; 2) ich hätte mich aber „gezwungen gesehen Ib im Dunkeln“ zu chromatographieren. 2) ist unwahr. Zu 1) s. aber bereits die am Triphenylphosphin von L. Horner und J. Dörges, Tetrahedron Letters 1965, 763, beschriebenen Photolyse-Reaktionen.
7. In Lit. (5), dort S. 505, wird die unwahre Behauptung aufgestellt, wir haben das Phosphan ($p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{(C}_6\text{H}_5)_2\text{P}$) „als Öl mit geringer Kristallisationsneigung“ beschrieben. Im dortigen Zit. (8) geben wir für diese kristalline Substanz den Schmp. $78\text{--}79^\circ$ an.
8. z. B. wird in Lit. (1) auch das Fluorenon-(9)-(p-dimethylaminophenyl-dipropyl)-phosphazin ebenfalls als substituiertes Dimethylanilin betrachtet.
9. s. Lit. (1), dort z. B. S. 4311 (letzter Absatz).
10. G. P. Schiemenz, Spectrochim. Acta 24A, 1735 (1968).
11. M. Ballester und J. Riera, Ibid. 23A, 1533 (1967).
12. H. H. Jaffé und M. Orchin, Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy, J. Wiley and Sons, New York 1962, S. 411f. und dortige Zit.
13. J. R. Platt, J. Chem. Phys. 17, 484 (1949).
14. L. Doub und J. Vandenberg, J. Amer. chem. Soc. 69, 2714 (1947).
15. P. E. Stevenson, J. Mol. Spectroscopy 15, 220 (1965).
16. J. Petruska, J. Chem. Phys. 34, 1111, 1120 (1961).
17. B. Klabuhn, private Mitt., noch unveröffentlicht.
18. H. Goetz, H. Hadamik und H. Juds, Liebigs Ann. Chem. - - - 59 (1970).