

ENERGETISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUM MILLS-NIXON-EFFEKT¹

IONISIERUNGSENERGIEN VON BENZOLMOLEKÜLEN MIT ANKONDENSIERTEN GESÄTTIGTEN RINGEN

von HERBERT MEIER, J. HEISS, H. SUHR und EU. MÜLLER

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

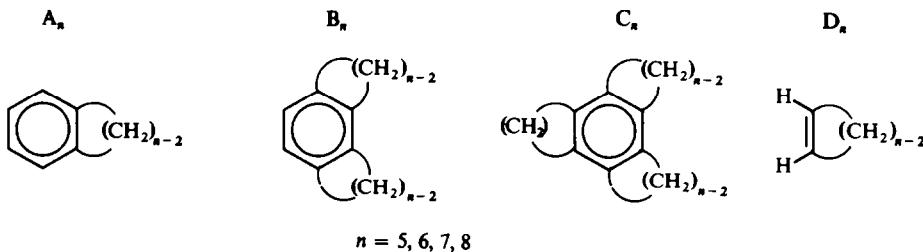
(Received in Germany 23 August 1967; accepted for publication 4 September 1967)

Zusammenfassung—In Zusammenhang mit Untersuchungen zum Mills–Nixon-Effekt werden die Voraussetzungen für eine spannungsfreie Anellierung von gesättigten Ringen an das Benzol erörtert. Vom Triscyclopenteno- und vom Triscyclohexenobenzol werden die Potentialfunktionen aufgestellt und damit die Konfigurationen kleinster Spannung ermittelt. Die theoretischen Ergebnisse lassen sich gut an den massenspektroskopisch bestimmten Ionisierungsenergien der Cycloalkenobenzole, Biscycloalkenobenzole, Triscycloalkenobenzole und Cycloalkene verifizieren. Die Grösse der anellierten Ringe wird dabei von 5 bis 8 Kohlenstoffatomen variiert. Ausserdem werden die UV-Spektren und die CT-Spektren der EDA Komplexe mit Chloranil als Acceptor diskutiert. Auf diese Weise wird die Auswirkung von Systemspannungen auf das π -Elektronensexett im Grundzustand, im angeregten Zustand, beim Charge-Transfer und bei Ionisierung untersucht.

Abstract—In connection with studies of the Mills–Nixon-effect the strain of cycloalkenobenzenes, biscycloalkenobenzenes, and triscycloalkenobenzenes has been calculated. The size of the rings, fused to the benzene molecule was varied from 5 to 8. Only the 7- or 8-membered rings are free of strain. For triscyclopentenobenzene and triscyclohexenobenzene the configurations with the least strain were calculated. The ionizationpotentials for a series of cycloalkenobenzenes, biscycloalkenobenzenes, triscycloalkenobenzenes, and cycloalkenes were determined. There is good agreement between calculated and experimental results. The UV spectra and the CT spectra of the donor-acceptor-complexes with tetrachloroquinone as an acceptor are discussed. Thus the effect of strain on the π -electron sextet in the groundstate, the excited state, the charge transfer complex, and the ionized molecule has been investigated.

EINLEITUNG

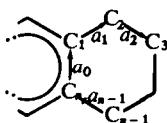
ALLE Erklärungsversuche des von Mills und Nixon² gefundenen Substitutionseffektes am 6-Hydroxytetralin und 5-Hydroxyindan müssen mit der Diskussion des Spannungszustandes dieser Moleküle beginnen. Eine spannungsfreie Angliederung von gesättigten Ringen an das Benzolmolekül—bei der alle Bindungslängen und -winkel ihre normalen Werte beibehalten—ist mit Sicherheit erst von einer bestimmten Ringgrösse an möglich. Im nachfolgenden Abschnitt A wird dieses Problem analysiert. Mit Hilfe von Potentialfunktionen für Benzole mit 3 symmetrisch an kondensierten 5- bzw. 6-Ringen werden daraus die Spannungsenergien berechnet und im Abschnitt B mit Werten verglichen, die sich aus den experimentellen Ionisierungsenergien ableiten lassen. Dazu wurden massenspektroskopisch die Ionisierungspotentiale von Cycloalkenobenzolen A, Biscycloalkeno-[a.c]-benzolen B, Triscycloalkenobenzolen C, und Cycloalkenen D, gemessen:



In Abschnitt C werden die Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe dieser Verbindungen mit Chloranil als Acceptor untersucht und schliesslich in Abschnitt D die UV-Spektren der Verbindungen selbst diskutiert. Auf diese Weise werden Aussagen über den Einfluss der Systemspannungen auf den Zustand des aromatischen π -Elektronensextetts gewonnen—wie er sich äussert 1. bei vollständiger Entfernung eines π -Elektrons (Ionisierung), 2. bei “partieller Entfernung” (Charge Transfer) und 3. bei blosser Anregung. Die Befunde sind im Abschnitt E zusammengefasst.

A. Potentialfunktionen

Als Bedingung für die spannungsfreie Angliederung eines n-gliedrigen Ringes an das Benzol erhält man folgendes Gleichungssystem.³



$$\sum_{i=0}^{n-1} \alpha_i = 0$$

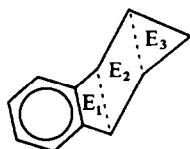
$$|\alpha_0| = 1.396 \text{ \AA}$$

$$|\alpha_r| = 1.533 \quad r = 1, \dots, n-1$$

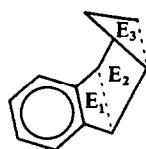
$$-\alpha_0 \cdot \alpha_1 = -\alpha \cdot \alpha_{n-1} = 1.533 \times 1.396 \times \cos 120^\circ$$

$$-\alpha_r \cdot \alpha_{r+1} = 1.533^2 \times \cos 112.7^\circ \quad r = 1, \dots, n-2$$

Dieses System von $(2n + 3)$ Koordinatengleichungen ist für $n \geq 7$ lösbar; d.h. erst vom 7-Ring ab ist eine Angliederung gesättigter Ringe an den Benzolkern



Halbsesselform



Halbwannenform

ABB. 1 Berechnete spannungsfreie Konformationen des Cycloheptenobenzols.

spannungsfrei möglich. Während die unendliche Lösungsmannigfaltigkeit für $n = 8$ der Beweglichkeit der C-Atome 3 bis $(n - 2)$ entspricht, gibt es beim Siebenring 2 starre Konformationen, die—auf den Benzolring bezogen—noch jeweils 2 räumliche Orientierungen haben können.

Die 5- und 6-Ringsysteme werden die Konformationen kleinster Spannung annehmen. In Abb. 2 sind die zu ihrer Berechnung verwendeten Abweichungen aller Bindungslängen und -winkel in Form von Summen aus Standardwert und Inkrement (l, α, s) zusammengestellt. Die einfachsten Verhältnisse ergeben sich bei D_{3h} Symmetrie, also im Fall des Triscyclopenteno- und des Triscyclohexenobenzols:

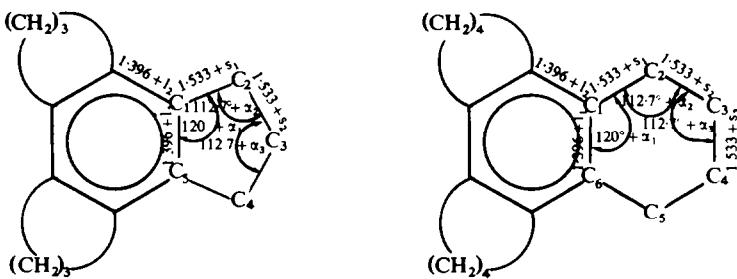


ABB. 2 Inkremente der Bindungslängen und -winkel zur Berechnung des Triscyclopenteno- und des Triscyclohexenobenzols.

Der Benzolring und die an ihn gebundenen C-Atome sollen dabei in einer Ebene E₁ liegen. Für die Potentialfunktionen des Triscyclopenteno- und des Triscyclohexenobenzols ergibt sich dann nach Boyko und Vaughan.⁴

$$E_5 = \frac{3}{2}k_1(l_1^2 + l_2^2) + 3k_2l_1l_2 + 3k_3\alpha_1^2 + 3k_4\alpha_1(l_1 - l_2) + 3k_5(s_1^2 + s_2^2) + 3k_6\alpha_2^2 + \frac{3}{2}k_6\alpha_3^2$$

$$E_6 = \frac{3}{2}k_1(l_1^2 + l_2^2) + 3k_2l_1l_2 + 3k_3\alpha_1^2 + 3k_4\alpha_1(l_1 - l_2) + 3k_5(s_1^2 + s_2^2) + \frac{3}{2}k_5s_3^2 + 3k_6(\alpha_2^2 + \alpha_3^2)$$

Es wird folgender Satz von Kraftkonstanten verwendet:

$$k_1 = 6.411 \text{ mdyn}/\text{\AA}; k_2 = 1.422 \text{ mdyn}/\text{\AA}; k_3 = 1.107 \text{ mdyn \AA}/\text{rad}^2; k_4 = 0.219 \text{ mdyn}/\text{rad}; k_5 = 4.550 \text{ mdyn}/\text{\AA}; k_6 = 1.18 \frac{\text{mdyn \AA}}{\text{rad}^2}.$$

k_1 bis k_4 sind von Crawford und Miller⁵ aus Benzolspektren ermittelte Werte. k_5 und k_6 , die C—C “strecking”—und die C—C—C “bending”—Kraftkonstanten, wurden von Bixon und Lifson³ vorgeschlagen. Für die Optimierung der Inkremente l , s und α auf minimale Spannung sind noch Nebenbedingungen einzuhalten, die den geometrischen Zusammenhang der Inkremente ausdrücken.

Beim Triscyclopentenobenzol sind dies

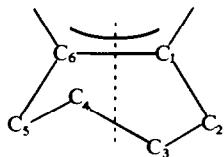
1. die 3 Symmetrieebenen

$$g_{51}(l_1, s_1, s_2, \alpha_1, \alpha_3) = \bar{g}_{51} \equiv (1 \cdot 533 + s_1) \sin\left(\frac{\pi}{6} + \alpha_1\right) + \frac{1}{2}(1 \cdot 396 + l_1) - (1 \cdot 533 + s_2) \sin\left(\frac{112 \cdot 7}{180}\pi + \alpha_3\right) = 0$$

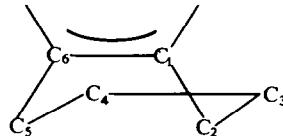
2. die Möglichkeit des Umklappens um die Achse C₂-C₄, die alle Inkremente außer α₂ konstant lässt und fordert: bei nichtebenem 5-Ring: g₅₂(α₂) ≡ α₂ = 0 bei ebenem 5-Ring: α₂ < 0 und

$$\bar{g}_{52}(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) \equiv 2\left(\frac{120}{180}\pi + \alpha_1\right) + 2\left(\frac{112 \cdot 7}{180}\pi + \alpha_2\right) + \left(\frac{112 \cdot 7}{180}\pi + \alpha_3\right) - 3\pi = 0$$

Für das Triscyclohexenobenzolmolekül erhält man 2 begünstigte Konformationen:



Halbsesselform



Halbwannenform

Die geometrischen Nebenbedingungen für die Halbwannenform ergeben sich wie beim 5-Ringsystem aus den Symmetrieebenen und dem möglichen Umklappvorgang um C₂C₅:

$$g_{61}(l_1, s_1, s_2, s_3, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) \equiv (1 \cdot 396 + l_1) + 2(1 \cdot 533 + s_1) \sin\left(\frac{\pi}{6} + \alpha_1\right) - (1 \cdot 533 + s_3) - 2(1 \cdot 533 + s_2) \sin\left(\frac{112 \cdot 7 - 90}{180}\pi + \alpha_3\right) = 0$$

$$g_{62}(\alpha_2) \equiv \alpha_2 = 0$$

Die Nebenbedingungen für die Halbsesselform sind analytisch komplizierte Ausdrücke:

$$\begin{aligned} \bar{g}_{61}(l_1, s_1, s_2, s_3, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) &\equiv A^2 + 4(1 \cdot 533 + s_2)^2 \cos^2\left(\frac{112 \cdot 7}{180}\pi + \alpha_2\right) \\ &+ 4A(1 \cdot 533 + s_2) \sin\left(\frac{\pi}{6} + \alpha_1\right) \cos\left(\frac{112 \cdot 7}{180}\pi + \alpha_2\right) \\ &+ [(1 \cdot 533 + s_3)^2 - B^2 - 4(1 \cdot 533 + s_2)^2] \cos^2\left(\frac{\pi}{6} + \alpha_1\right) = 0 \\ (1 \cdot 533 + s_3)^2 - 2(1 \cdot 533 + s_2)(1 \cdot 533 + s_3) \cos\left(\frac{112 \cdot 7}{180}\pi + \alpha_3\right) \\ \text{mit } B = \frac{2(1 \cdot 533 + s_1) \sin\left(\frac{\pi}{6} + \alpha_1\right) - (1 \cdot 396 + l_1)}{2(1 \cdot 533 + s_2) \sin\left(\frac{112 \cdot 7}{180}\pi + \alpha_2\right) - (1 \cdot 396 + l_2)} \end{aligned}$$

$$\text{und } A = B - 2(1.533 + s_1) \sin\left(\frac{\pi}{6} + \alpha_1\right) + (1.396 + l_1)$$

$$\bar{g}_{62}(\alpha_2, \alpha_3) \equiv \alpha_2 + \alpha_3 = 0$$

\bar{g}_{61} drückt dabei die durch die Spiegelung an der Geraden h in sich selbst übergehende Konformation der Halbsesselform aus, während \bar{g}_{62} die Umklappmöglichkeiten an den Achsen C_2C_4 und C_3C_5 beschreibt. Die Nebenbedingungen können durch Reihenentwicklungen unter Vernachlässigung aller nichtlinearen Glieder auf eine einfachere Form gebracht werden. Für die Optimierung auf kleinste Spannungsenergie erhält man dann lineare Gleichungssysteme, die aus den Nebenbedingungen g bzw. \bar{g} und folgenden partiellen Ableitungen mit Lagrange faktoren λ bestehen:

$$\frac{\partial E_n}{\partial x_r} + \lambda_1 \frac{\partial \bar{g}_{n1}}{\partial x_r} + \lambda_2 \frac{\partial \bar{g}_{n2}}{\partial x_r} = 0$$

$$n = 5.6 \quad x = l_1, l_2, s_1, s_2, s_3, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$$

Ihre Auflösung ergibt, dass beim Triscyclopentenobenzol die ebene Anordnung energetisch wesentlich günstiger ist:

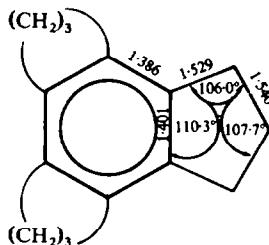
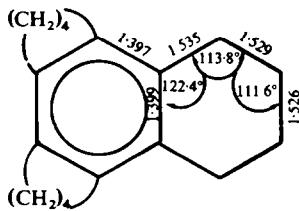


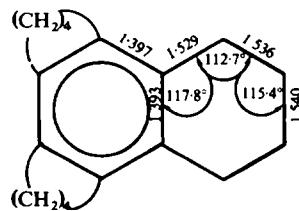
ABB. 3 Berechnete Bindungslängen und -winkel im Triscyclopentenobenzol.

Die hier durchgeführte Berechnung des Triscyclopentenobenzols unterscheidet sich von der Boyko und Vaughan'schen durch Verwendung neuerer Standardwerte für Bindungslängen, Bindungswinkel und Kraftkonstanten und dadurch, dass die ebene Anordnung der 5-Ringe nicht a priori gefordert wird. Damit wird im Gegensatz zur Berechnung dieser Autoren ein geringes Alternieren der Bindungslängen im Benzolkern erhalten, wie es auch im Röntgendiagramm⁴ gefunden wird, das die Verteilung der Bindungsordnungen, wie sie der Substitutionseffekt von Mills und Nixon fordert,⁶ wiedergibt.

Für das Triscyclohexenobenzol ergeben sich folgende Molekülparameter: *



Halbsesselform



Halbwannenform

ABB. 4 Berechnete Bindungslängen und -winkel im Triscyclohexenobenzol.

* Eine Röntgenstrukturanalyse des Triscyclohexenobenzols wird angefertigt.

Im Triscyclohexenobenzol sollten die Bindungslängen im Benzolkern demnach wohl nicht alternieren; vor allem dann, wenn Halbsesselform und Halbwannenform schnell ineinander übergehen.

Für die Spannungsenergien E_5 bzw. E_6 ergibt die Rechnung:

TABELLE I. BERECHNETE SPANNUNGSENERGIEN

	Konformation	Spannungsenergie in eV
Triscyclopentenobenzol	eben	0,662
Triscyclohexenobenzol	Halbsesselform	0,059
	Halbwannenform	0,087
Triscycloheptenobenzol	Halbsesselform	0
	Halbwannenform	0

Bei dieser Berechnung wurden alle Wechselwirkungen zwischen nicht unmittelbar aneinander gebundenen Atomen nicht berücksichtigt. Zu den hier erhaltenen "konfigurativen" Spannungen addieren sich also noch die konformativen, die vor allem auf H—H Wechselwirkungen zurückgehen. Diese sollten bei den Halbsessel-formen etwas geringer sein als bei den Halbwannenformen, weil im ersten Fall nur syn-klinale H—H Wechselwirkungen auftreten, während im zweiten Fall syn-klinale und ekliptische auftreten.

B. Ionisierungsenergien

Einen experimentellen Beweis der Spannung der Benzolmoleküle mit an kondensierten 5- bzw. 6-Ringen und der damit verbundenen Störung der ursprünglichen Geometrie des Benzols mit D_{6h} Symmetrie lieferten die Kernresonanzspektren dieser Verbindungen, die einen—beim Triscyclopentenobenzol—bis zu 56 % ansteigenden Ringstromdefekt ergaben.¹ Noch unmittelbarer lässt sich dieser "Spannungseffekt" an Hand der Ionisierungsenergien nachweisen. Zu diesem Zweck

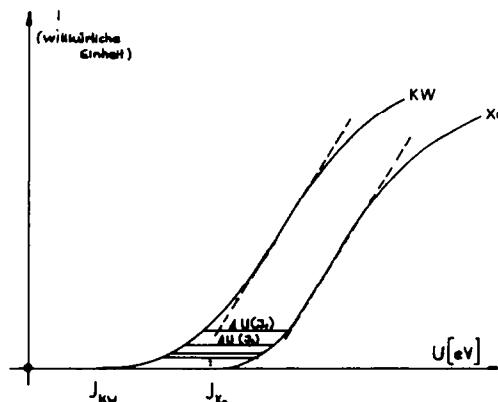


ABB. 5 Abhängigkeit der Ionenstromintensitäten von Kohlenwasserstoff und Xenon von der Ionisierungsspannung.

wurden mit einem Massenspektrometer (MS 9 der Firma AEI) synchron die Molekülionenstromintensitäten jeweils einer Verbindung aus den Reihen *A*, *B*, *C* und *D* und eines Vergleichsstandards genau bekannter Ionisierungsenergie (Xenon) in Abhängigkeit von der Ionisierungsspannung aufgenommen. Die erhaltenen Kurven zeigen den Verlauf der Abb. 5.

Daraus lassen sich die Spannungsdifferenzen ΔU in Abhängigkeit der Ionenstromintensitäten I entnehmen und auf verschwindenden Ionenstrom extrapolierten. ΔU für $I = 0$ ist aber gerade die Differenz ΔJ der Ionisierungspotentiale von aromatischem Kohlenwasserstoff und Vergleichsstandard Xenon.

Verfahren, die zur Auswertung die $I = I(U)$ Kurven in ihrem linearen Teil heranziehen, liefern bei den hier gemessenen Aromaten um ca. 1 eV zu hohe Werte, weil der Überschuss an kinetischer Energie der ionisierenden Elektronen in diesem Bereich schon zur Erzeugung angeregter Molekülionen genügt.^{7,8} Auch die durch Substitution erhöhte Aufspaltung des E_{1g} Niveaus im Grundzustand dieser Benzol-derivate kann hier eine Rolle spielen.⁹ $\Delta U(I)$ kann linear extrapoliert werden, wenn man die Dampfdrucke von Xenon und Kohlenwasserstoff so wählt, dass die linearen Kurvenstücke $I(U)$ etwa parallel werden, und wenn man sich auf den Bereich $J \leq U \leq J + 1$ eV beschränkt. Diese im Prinzip auf Warren¹⁰ zurückgehende Methode lieferte bei den gemessenen Verbindungen die in Tabelle 2 zusammengestellten Ionisierungsenergien J , die gut mit den Werten übereinstimmen, die man aus den $I(U)$ Kurven mit der "critical slope" Methode von Honig¹¹ erhält.

TABELLE 2. MASSENSPEKTROMETRISCH BESTIMMTE IONISIERUNGS-ENERGIEN J UND SPANNUNGSENERGIEN ($J' - J$)

Verbindung	J (eV)	J' (eV)	$J' - J$ (eV)
D_5	9.27	10.56	
D_6	9.51 ± 0.04	10.15	
D_7	9.74 ± 0.03		
D_8	9.33 ± 0.05		
A_5	9.05 ± 0.05	9.36	0.31
A_6	9.14 ± 0.05	9.23	0.09
A_7	9.10 ± 0.05		0
A_8	8.97 ± 0.03		0
B_5	8.66 ± 0.02	9.31	0.65
B_6	8.79 ± 0.02	8.85	0.06
B_7	8.39 ± 0.02		0
B_8	7.93 ± 0.03		0
C_5	8.36 ± 0.02	9.21	0.85
C_6	8.60 ± 0.03	8.98	0.38
C_7	8.75 ± 0.05		0
C_8	8.52 ± 0.10		0

Innerhalb der Reihen *A*, *B*, *C* und *D* zeigen sich bei den Ionisierungsenergien 2 gegenläufige Tendenzen:

1. die Abnahme der Ionisierungsenergien mit steigendem Molekulargewicht
2. die Abnahme der Ionisierungsenergien mit zunehmender Spannung

Das Maximum der Ionisierungsenergie liegt in den Reihen *A* und *B* bei $n = 6$, in den Reihen *C* und *D* bei $n = 7$. Extrapoliert man von den Werten der ungespannten 7- und 8-Ringsysteme linear auf die 5- und 6-Ringsysteme, so erhält man hypothetische Energiewerte J' , die sich von den gemessenen Ionisierungsenergien J der 5- und 6-Ringsysteme gerade um den Betrag der Spannungsenergie unterscheiden. Vergleicht man nun die Ionisierungsenergien der aromatischen Reihen mit den entsprechenden olefinischen Bezugssubstanzen mit gleichem n , so stellt $J'_{Dn} - J'_{Xn}$ $X = A, B, C, n = 5, 6, 7, 8$ die Abnahme der Ionisierungsenergie von Olefin zu Aromat dar. $J'_{Xn} - J_{Xn}$ geht dann auf die zusätzliche Erniedrigung der Ionisierungsenergie zurück infolge der Spannung in den aromatischen Systemen. Die so als Ionisierungsenergiedifferenzen erhaltenen Spannungsenergien werden in Abb. 6 mit den entsprechenden Ringstromdefekten¹ verglichen.

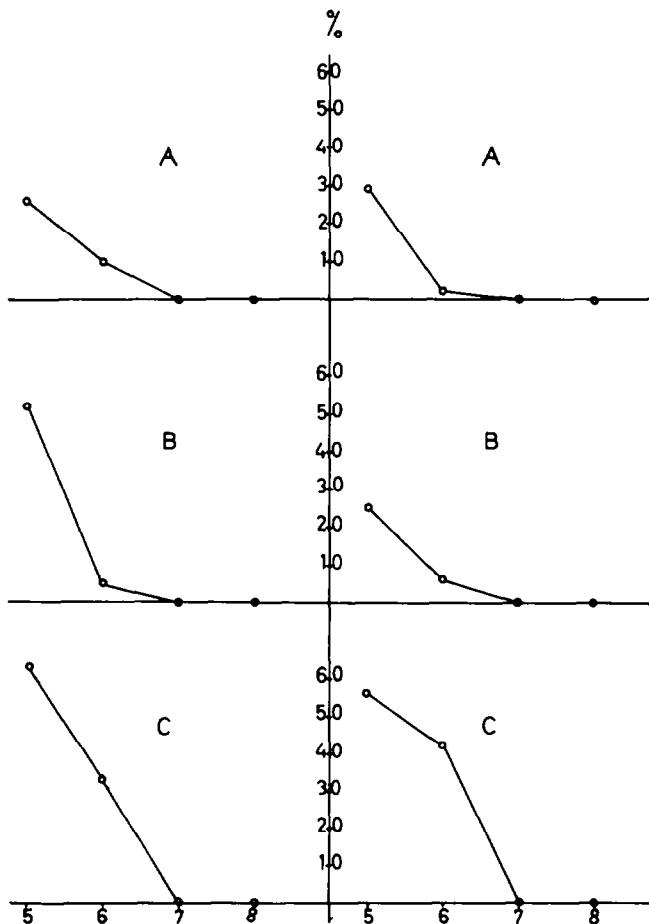


ABB. 6a Prozentuale Erniedrigung der Ionisierungsenergien in den Verbindungsreihen *A*, *B* und *C*.

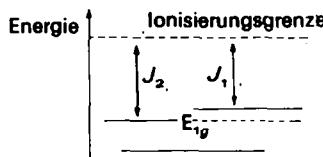
ABB. 6b Prozentuale Ringstromdefekte in den Verbindungsreihen *A*, *B* und *C*.

Der Ringstromdefekt verläuft also parallel zur Erniedrigung der Ionisierungsenergien durch die auftretenden Systemspannungen.

Die experimentell gefundenen Spannungsenergien für das Triscyclopentenobenzol C_5 und das Triscyclohexenobenzol C_6 betragen 0·85 bzw. 0·38 eV. Die theoretisch berechneten Spannungsenergien waren 0·66 bzw. 0·06 (Halbsesselform) oder 0·09 (Halbwannenform). Die Differenzen zwischen gemessenen und berechneten Werten können auf die in 5- und 6-Ringsystemen durch H—H-Wechselwirkung erhöhte konformative Spannung, die bei der Berechnung unberücksichtigt geblieben ist, zurückgehen.

C. Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe

Wie schon in Kapitel B erwähnt, spaltet im Grundzustand substituierter Benzole das 2-fach entartete höchst besetzte π -Niveau (E_{1g}) auf.⁹ Näheres über diese Aufspaltung ergibt sich aus den EDA-Komplexen der untersuchten Aromaten mit Chloranil



als Acceptor. Die CT-Banden dieser Komplexe liegen im Bereich von 400 bis 540 m μ . Sie zeigen die für CT-Banden übliche Asymmetrie, d.h. zu längeren Wellen einen steileren Abfall.

Briegleb und Czekalla¹² fanden für die Halbwertsbreite von EDA-Komplexen die empirische Beziehung $\lambda_r - \lambda_l = k \cdot \lambda_{\max}$ mit $k = 0\cdot243$. λ_r und λ_l sind dabei die Halbwertswellenlängen links und rechts vom Absorptionsmaximum. Für die Halbwertsbreiten der hier gemessenen Chloranilkomplexe wurden k -Werte bis zu 0·313 gefunden. Die aus der Aufspaltung des E_{1g} -Niveaus resultierenden Ionisierungsenergien J_1 und J_2 haben die Überlagerung von 2CT-Banden zur Folge, deren Maxima sich um höchstens 34 m μ unterscheiden. Dementsprechend klein ist auch die Differenz von J_1 und J_2 selbst. Aus dem konformen Verlauf von λ_{\max} , λ_r und λ_l (Abb. 7) ergibt sich ausserdem, dass in den 5- und 6-Ringsystemen aufgrund der Spannung die beiden höchsten besetzten π -Niveaus gleichmässig angehoben werden.

Nach McConnell¹³ besteht eine lineare Beziehung zwischen der adiabatischen oder "wahren" Ionisierungsenergie eines Elektronendonators und der Energie der Charge-Transfer-Bande des Komplexes dieses Donators mit einem Acceptor. Diese Regel wird auch von den hier behandelten Komplexen befolgt mit Ausnahme des Komplexes von Biscyclooctenobenzol (Abb. 8).

Die auf der Abszisse aufgetragenen massenspektroskopisch erhaltenen Ionisierungsenergien sind, weil beim Elektronenstoss das Frank-Condon-Prinzip gilt, eigentlich vertikale Ionisierungsenergien. Nach Collin^{14, 15} ändert sich der Gleichgewichtsabstand vom Grundzustand zum ionisierten Zustand jedoch bei EDA-Komplexen von Aromaten nicht, d.h. adiabatische und vertikale Ionisierungsenergie stimmen überein. Die Verwendung massenspektroskopisch gewonnener Ionisierungsenergien für Aussagen über EDA-Komplexe ist somit zulässig.

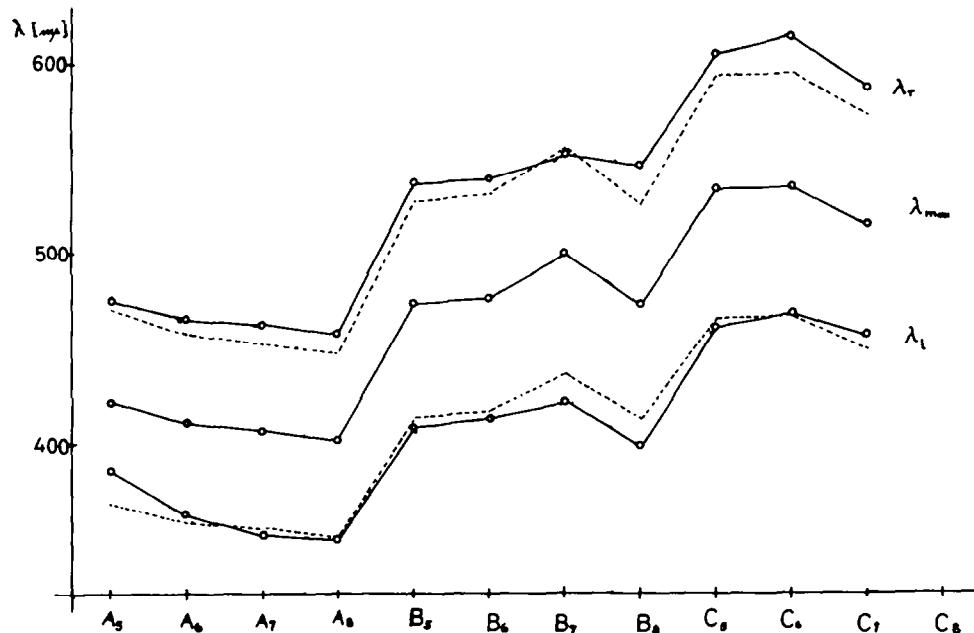


ABB. 7 Absorptionsmaxima und Halbwertswellenlängen der EDA-Komplexe mit Chloranil (in CCl_4). (Die punktierten Streckenzüge geben den empirischen Zusammenhang von λ_1 und λ_T mit λ_{\max} bei Vorliegen einer einzigen Ionisierungsenergie wieder: $\lambda_1 = 0.874 \lambda_{\max}$; $\lambda_T = 1.116 \lambda_{\max}$).

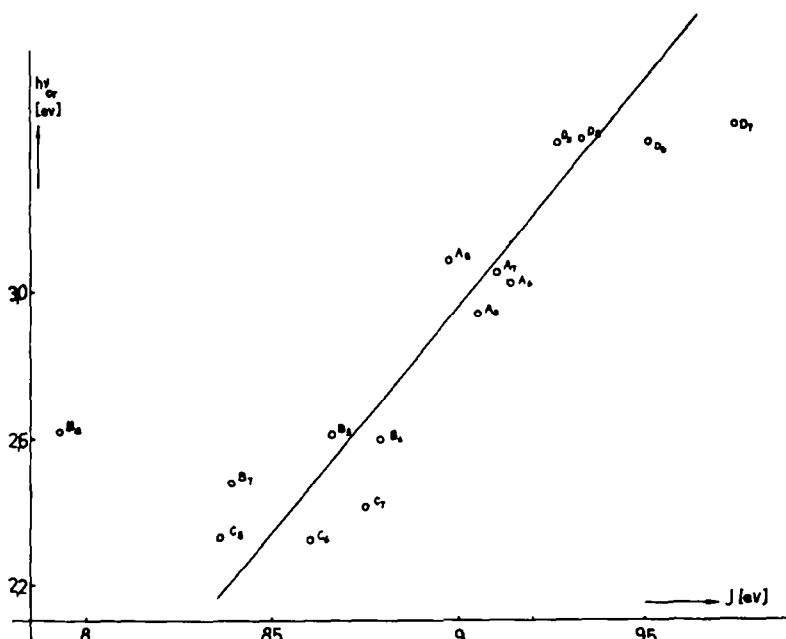


ABB. 8 Abhängigkeit der CT-Energie von der Ionisierungsenergie des Donators für Komplexe des Chloranils (in CCl_4).

Briegleb^{16,17} und andere Autoren nehmen als Zusammenhang zwischen CT-Energien und Ionisierungsenergie folgende Beziehung an:

$$\hbar v_{CT} = J - (E_A - E_C + W_0) + \frac{\beta_0^2 + \beta_1^2}{J - (E_A - E_C + W_0)}$$

Dabei ist E_A die Elektronenaffinität des Acceptors (Chloranil: 1.35 eV) $E_C = -e_0^2/r_{DA}$ die Coulombenergie des Ionenpaars $D^+ A^-$, wobei r_{DA} der Gleichgewichtsabstand ist.

W_0 ist die van der Waalsche Wechselwirkungsenergie von Donator und Acceptor im Grundzustand. Sie ist prinzipiell eine Funktion des Gleichgewichtsabstandes.

In Aromatenkomplexen mit Chloranil ist W_0 ungefähr -0.13 eV, d.h. klein im Vergleich zu $\hbar v_{CT}$. Die Abhängigkeit von r_{DA} ist daher vernachlässigbar. β_0 und β_1 sind Energieanteile der intermolekularen Wechselwirkung, die für Komplexe eines bestimmten Acceptors praktisch konstant sind. Für Chloranil haben Briegleb und Czekalla für $(\beta_0^2 + \beta_1^2)$ den Wert 0.44 (eV)² berechnet. Mit der oben stehenden Beziehung folgt für den Gleichgewichtsabstand r_{DA} der Komplexe:

$$r_{DA} = \frac{-e_0^2}{E_A + W_0 - J + 0.5\{\hbar v_{CT} + \sqrt{[(\hbar v_{CT})^2 - 4(\beta_0^2 + \beta_1^2)]}\}}$$

Daraus erhält man die in Tabelle 3 zusammengestellten Gleichgewichtsabstände r_{DA} .

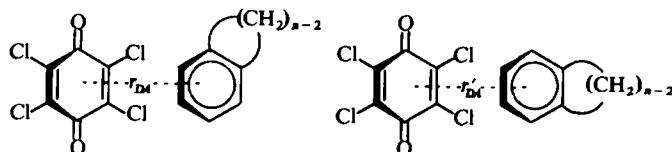
TABELLE 3. CHARGE-TRANSFER ENERGIEN UND GLEICHGEWICHTSABSTÄNDE DER KOMPLEXE MIT CHLORANIL (IN CCl_4)

Verbindung	max (mμ)	$\hbar v_{CT}$ (eV)	$-E_C$ (eV)	r_{DA} (Å)
A_5	422	2.94	5.04	2.86
A_6	411	3.02	5.05	2.85
A_7	407	3.05	4.98	2.89
A_8	402	3.09	4.80	3.00
B_5	474	2.62	5.07	2.84
B_6	477	2.60	5.15	2.80
B_7	500	2.48	4.89	2.94
B_8	473	2.62	4.25	3.39
C_5	534	2.33	5.03	2.86
C_6	535	2.32	5.27	2.74
C_7	515	2.41	5.32	2.71
C_8	—	—	—	—

Der Gleichgewichtsabstand unterliegt also grossen Schwankungen. Aus dem Verhalten der r_{DA} -Werte lässt sich schliessen, dass mit zunehmender Substitution am Benzolkern die Donatorstärke wächst. Mit steigender Ringgrösse, vor allem beim Übergang von dem noch relativ starren Siebenring zum beweglichen Achtring, nimmt die sterische Hinderung zwischen Donator und Acceptor und damit der Gleichgewichtsabstand r_{DA} zu. Für das Triscyclooctenobenzol wird kein EDA-Komplex mit Chloranil mehr erhalten. Dies lässt vermuten, dass zwischen Gleichgewichtsabständen r_{DA} und Gleichgewichtskonstanten k_C der EDA-Komplexe ein enger

Zusammenhang besteht. Eine Auswertung der erhaltenen CT-Banden nach einer einfachen Methode—wie z.B. der Benesi-Hildebrand-Gleichung¹⁸—zur Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten k_c und der Extinktionskoeffizienten stösst aber auf mehrere Schwierigkeiten:

1. für die Komplexe des Chloranils mit den Cycloalkenobenzolen und den Biscycloalkeno-[a.c]-benzolen sind jeweils 2 Konfigurationen und daher 2 gekoppelte Gleichgewichte denkbar:



2. die gemessene optische Dichte D bei fester Acceptorausgangskonzentration c_{OA} zeigt den in Abb. 9 veranschaulichten Verlauf.

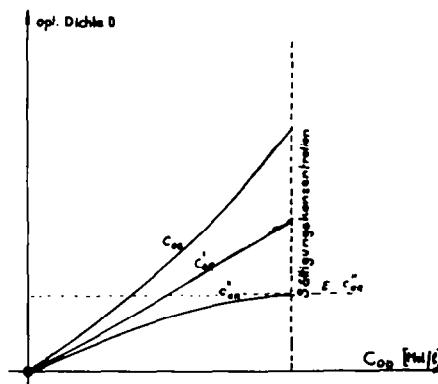


Abb. 9 Optische Dichte bei Chloranilkomplexen (in CCl_4) der besprochenen Aromaten in Abhängigkeit von Donator- und Acceptor-ausgangskonzentration. ($C_{OA} > C'_{OA} > C''_{OA}$).

Für den von unten konvexen Bereich einer $D(c_{OD})$ Kurve lässt sich die Benesi-Hildebrand-Gleichung nicht anwenden. Wählt man aber die Acceptorausgangskonzentration so klein, dass man für grosse Donatorkonzentrationen noch einen von unten konkaven Kurvenverlauf erhält, so sind die erhaltenen ϵ und k_c -Werte mit grossen Fehlern behaftet.

Ganz allgemein lässt sich sagen, dass die Komplexbildungskonstante

$$k_c = \frac{[\text{Komplex}]}{[\text{Acceptor}] [\text{Donator}]}$$

mit zunehmendem Substitutionsgrad am Benzolkern der Donatormoleküle wächst, bei zunehmender sterischer Hinderung dagegen abnimmt. Bei gleichem Substitutionsgrad verhalten sich k_c und r_{DA} reziprok zueinander.

Abb. 10 zeigt den Gang der optischen Dichten und Gleichgewichtsabstände in der Reihe der Biscycloalkenobenzole.

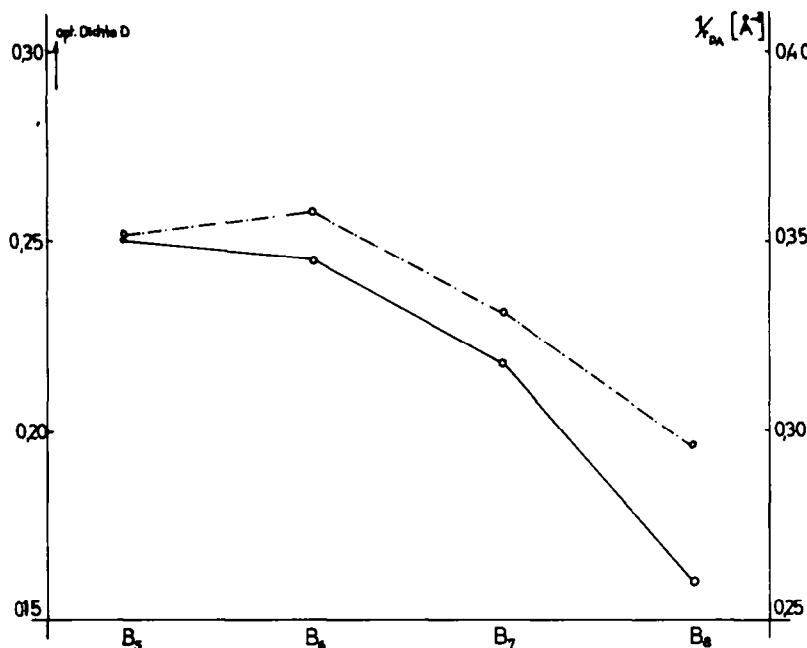


Abb. 10 Optische Dichte *D* und Gleichgewichtsabstände *r* der Chloranilkomplexe (in CCl₄) mit Biscycloalkenobenzolen. ($C_{OD} = 33 \cdot 3 \times 10^{-3}$ Mol/l, $C_{O4} = 3 \cdot 33 \times 10^{-3}$ Mol/l).

D. UV-Spektren

Durch die Ankondensation gesättigter Ringe wird die Symmetrie D_{6h} des Benzols erniedrigt. Wenn man von den möglichen sterischen Konfigurationen der gesättigten Ringe absieht, die die bei der Lichtenregung des Benzolkerns beteiligten π -Elektronen kaum beeinflussen dürften, so haben die Cycloalkeno- und Biscycloalkenobenzole eine zweizählige, die Triscycloalkenobenzole eine dreizählige Symmetrie.

Aus den Lichtabsorptionsspektren substituierter Benzole ist bekannt, dass die Substitution zweierlei Veränderungen mit sich bringt. Erstens wird die Absorptionsbande allgemein bathochrom verschoben und zweitens je nach Stellung der Substituenten die Intensität des Übergangs erhöht.

Die hier untersuchte Lichtabsorption entspricht dem 2600 Å Übergang (${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$), in der Nomenklatur von Platt 1L_b -Bande genannt. Sie ist symmetrieverboten und tritt erst infolge der Mitwirkung einer unsymmetrischen e_{2g} -Schwingung (520 cm⁻¹ beim Benzol) im angeregten Zustand auf. Auf ihr sitzt dann die bekannte Schwingungsbandenfolge mit einem Quant von 920 cm⁻¹. Wird jedoch die Symmetrie des Benzols gestört, wie z.B. durch Substitution, dann wird das Verbot für den 0-0-Übergang geschwächt, und im Spektrum zeigt sich neben der 520 + $n \cdot 920$ cm⁻¹ ($n = 0, 1, 2, \dots$) Bandenfolge eine zweite, bei der das additive Glied 520 cm⁻¹ fehlt und deren Schwingungszustände direkt vom 0-Niveau des Grundzustandes aus erreicht werden können. Es hängt von der relativen Stellung der Substituenten

zueinander ab, ob diese zweite Schwingungsbandenfolge auftritt. Mit Hilfe einer quantenmechanischen Störungsrechnung wurde festgestellt, dass bei Homosubstitution bei den 1,2,3-, 1,3,5- und hexahomosubstituierten Benzolen der symmetrieverbotene Übergang nicht auftreten sollte.¹⁹ Andererseits wurde berechnet, dass sich die Absorptionsintensitäten dieses Überganges bei den 1,2-, 1,2,3,4- bzw. hexahomosubstituierten Benzolen wie 1:1:0 verhalten sollen. Das kann an den Spektren der Äthylsubstituierten Benzole bestätigt werden. Sowohl das 1,2- wie das 1,2,3,4-Äthylbenzol zeigen eine deutlich ausgeprägte, beim 0-0-Übergang beginnende Schwingungsserie, die beim Hexaäthylbenzol zwar noch vorhanden, aber in ihrer Intensität wesentlich niedriger ist. Bei den theoretischen Überlegungen wurde vorausgesetzt, dass die einzelnen Substituenten als voneinander unabhängig betrachtet werden können und dass keine sterische Hinderung auftritt. Beides dürfte beim Hexaäthylbenzol nicht mehr voll gültig sein. Immerhin zeigen die Absorptionsintensitäten, ausgedrückt durch die Extinktion des Bandenmaximums, von 245:280:157 die prinzipielle Übereinstimmung mit der Theorie. Das angegebene Intensitätsverhältnis ist auch deshalb nicht sehr genau, da es nicht möglich ist, die symmetrieverbotene Bandenfolge von der (über die 520 cm^{-1} -Schwingung) schwingungsinduzierten zu trennen. Die letztere wird sicherlich einen höheren Beitrag zur Absorption des Hexaäthylbenzols als zu den Absorptionen des 1,2-Diäthyl- und des 1,2,3,4-Tetraäthylbenzols liefern.

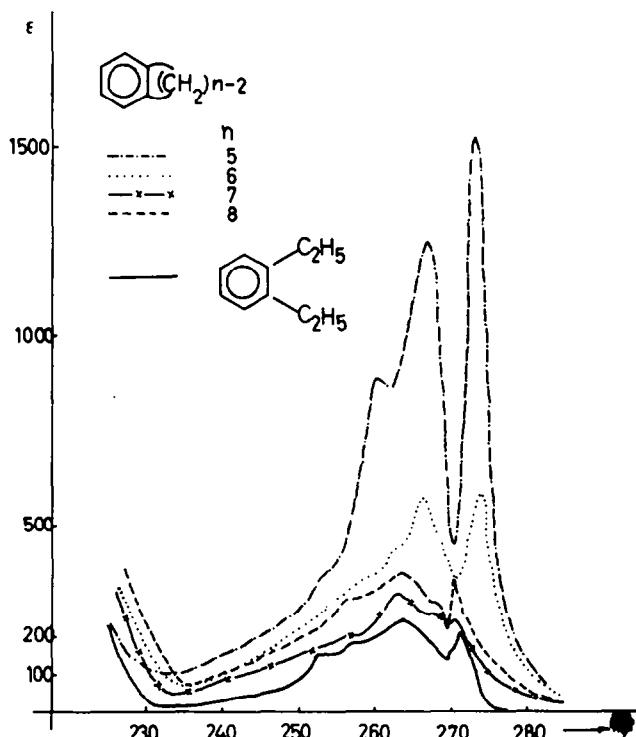


Abb. 11 (a) UV-Spektren der Cycloalkenobenzole.

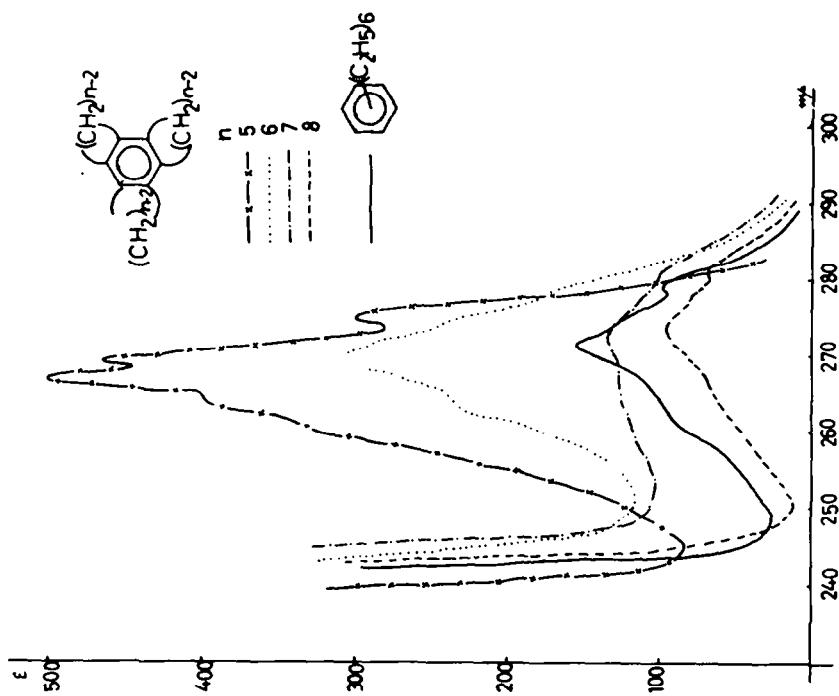


ABB. 11 (c) UV-Spektren der Triscycloalkenobenzole.

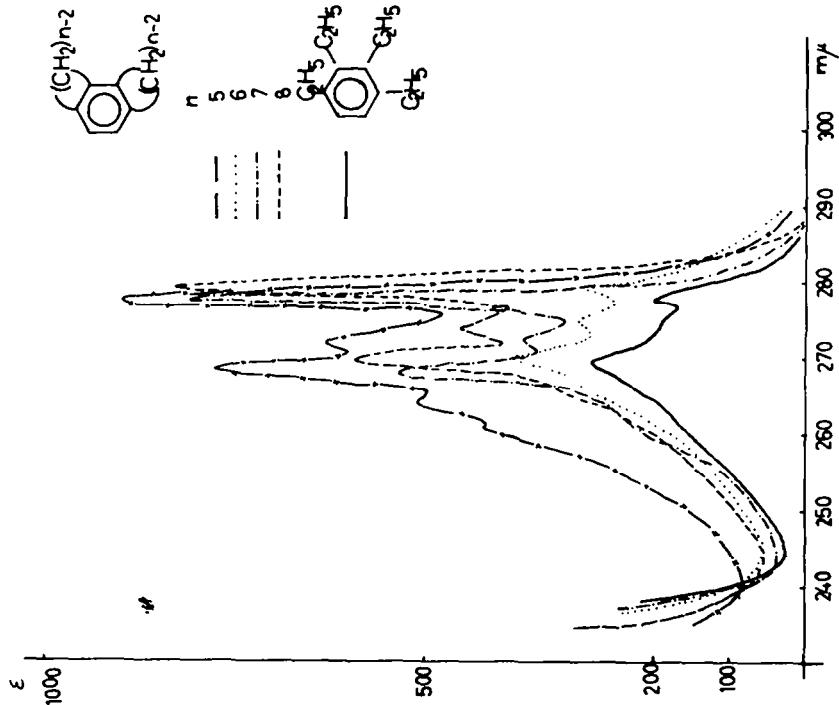


ABB. 11 (b) UV-Spektren der Biscycloalkenobenzole.

Die UV-Spektren der Cycloalkenobenzole sind mit zunehmendem Substitutionsgrad langwellig verschoben, wie es die Störungstheorie voraussagt. Charakteristischer als diese bathochrome Verschiebung sind jedoch die Struktur und die Intensität der Lichtabsorptionsbande der einzelnen Verbindungsklassen.

(a) *Cycloalkenobenzole*. Im Vergleich zum 1,2-Diäthylbenzol ist die Extinktion all dieser Verbindungen höher. Die 0-0-Absorption ist bei den kleineren Ringen stark ausgeprägt, d.h. die Intensitätserhöhung geht ausschliesslich auf das Ansteigen des symmetrieverbotenen Übergangs zurück. Das zeigt sich auch darin, dass bei 5-Ring und 6-Ring substituiertem Benzol die zweite Schwingungsreihe nicht mehr zu erkennen ist. Durch die Ankondensation der aliphatischen Ringe wird im Bereich der kleineren Ringe die Symmetrie stärker erniedrigt als durch bloße zweifache Äthylsubstitution. Das deutet darauf hin, dass der Benzolkern selbst etwas verzerrt wird. Ein wenn auch nur qualitatives Mass für diese Verzerrung sollte die Intensitätserhöhung gegenüber dem Äthylderivat, bezogen auf das Äthylderivat, sein.

$$\Delta I_r = \frac{\epsilon_{\max_i} - \epsilon_{\max_{\text{A}i}}}{\epsilon_{\max_{\text{A}i}}}$$

Die Symmetriestörung ist also beim Cyclopenteno- und Cyclohexenobenzol deutlich erkennbar, während sie beim Cyclohepteno- und Cyclooctenobenzol nur eine geringe Rolle spielt (Abb. 12).

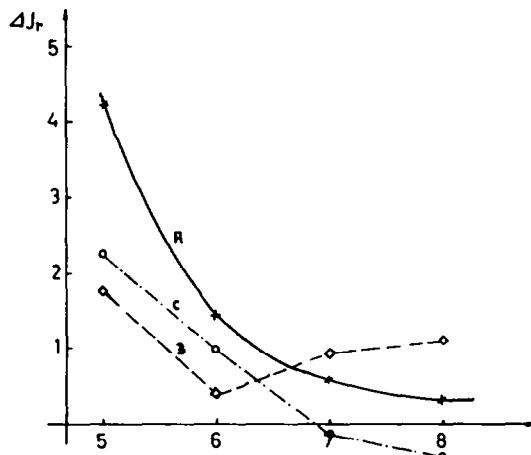


ABB. 12 Relative Intensität des symmetrieverbotenen Übergangs (1L_b) in Abhängigkeit von der Ringgrösse.

(b) *Biscycloalkenobenzole*. Hier tritt ein eigenartiger Effekt auf. Während, wie erwartet, die Absorptionsintensität vom 5- zum 6-Ringderivat abnimmt, steigt sie beim Übergang zum 7- und 8-Ringderivat wieder an. Das anfängliche Abfallen dürfte wie unter a) durch das Abnehmen der Verzerrung der Benzolbindungen, die zugleich einem Alkenring angehören, mit zunehmender Ringgrösse zu erklären sein. Bei den grösseren Ringen werden sich die α -ständigen Wasserstoffe der 2,3-Methylengruppen näher kommen als bei den 5- und 6-Ringderivaten. Eine derartige

sterische Hinderung würde die Symmetrie des Benzolkerns ebenso erniedrigen wie die Ankondensation gespannter kleiner Ringe und wäre demnach verantwortlich für die Intensitätszunahme der Absorption in den höheren Biscycloalkenobenzolen. Im Biscyclohexenobenzol scheinen die beiden zur Symmetrierniedrigung führenden Verzerrungen jeweils ein Minimum zu erreichen, wohl dadurch, dass eine geringe noch vorhandene Ringspannung der Cycloalkenringe die beiden 2,3-ständigen Methylengruppen weiter voneinander entfernt als in den ungespannten 7- und 8-Ringderivaten.

(c) *Triscycloalkenobenzole*. Nur bei einer dieser Verbindungen, dem Triscyclopentenobenzol, ist die Schwingungsstruktur deutlich erkennbar. Zugleich ist auch das Übergangsmoment am grössten. Noch stärker als bei den Biscycloalkenobenzolen sollte hier die sterische Hinderung eine Rolle spielen, die jedoch gleichmässig um den zentralen Ring herum auftritt, und der die Ringe entweder in der Ebene des Benzolkerns oder senkrecht dazu ausweichen können. Wenn man annimmt, dass dieses Ausweichen auch senkrecht zu dieser Ebene eintritt, wäre eine Deformation des Benzols in dieser Richtung die Folge. Falls eine solche Deformation auftritt, würden die Banden diffuser und nach längeren Wellen verschoben. Beides wird beim Triscyclohepteno- und Triscyclooctenobenzol beobachtet.

Beim Triscyclopentenoderivat ist der C—C—C-Winkel an den Ankondensationsstellen ca. 110° , weicht also deutlich vom sp^2 -Winkel von 120° ab, so dass bei dieser Verbindung die Intensitätserhöhung der Absorption allein auf Symmetriestörung des Benzolkerns in Richtung auf eine Kékuléstruktur hin zurückzuführen sein dürfte. In eingeschränktem Masse kann das auch für das Triscyclohexenobenzol angenommen werden, bei dem aber die sterische Hinderung schon eine Rolle spielt, wie aus dem Abnehmen der Feinstruktur hervorgeht.

Die Intensitätszunahme der Cycloalkenobenzole lässt sich in allen Fällen durch die Symmetrierniedrigung eines unsubstituierten Benzols erklären; bei den 5-Ringsystemen kann man darüber hinaus annehmen, dass der Benzolkern in Richtung auf eine partielle Lokalisierung der Doppelbindungen verzerrt ist.

E. Schlussbetrachtung

Die Annellierung gesättigter Ringe an das Benzolmolekül kann vom 7-Ring an in einer Weise erfolgen, dass alle Bindungslängen und -winkel ihren normalen Wert besitzen. Bei den 5- und 6-Ringsystemen ist das nicht möglich; es müssen vielmehr — wie eine Berechnung zeigt — "konfigurative" Spannungen auftreten, die das aromatische π -Elektronensextett beeinflussen können.

Experimentell wurden folgende Auswirkungen dieser Spannungen beobachtet:

1. Abnahme der Ionisierungsenergie.
2. Gleichmässige Anhebung der π -Elektronen-Niveaus im Grund- und Anregungszustand.
3. Gleichmässige Beeinflussung der durch die Substitution aufgespaltenen, höchst besetzten π -Niveaus (E_{1g}) des Benzols.
4. Zunahme des Übergangsmomentes der symmetrieverbotenen Schwingungsserie der 1L_b -Bande.
5. Deutlicher Ringstromdefekt (magn. Anisotropie) in den Kernresonanzabsorptionen.

Alle diese Befunde lassen sich mit der Annahme kleiner Verzerrungen der regelmässigen Geometrie des Benzols vereinbaren. Sie erlauben es aber nicht, die von Mills und Nixon² vorgeschlagene Fixierung von Doppelbindungen im Benzol zu postulieren. Da die Verzerrungen im wesentlichen in Deformationen der äusseren Winkel am Benzol und nicht in Änderungen von Bindungslängen bestehen, ist es nicht sinnvoll zu versuchen, diese Systeme durch die Beteiligung mesomerer Grenzstrukturen am Grundzustand im Sinne der VB-Methode zu charakterisieren.

In ihrem Kern können die Vorstellungen von Mills und Nixon jedoch bestätigt werden. Die Annellierung gesättigter 5- und 6-Ringe an das Benzolmolekül führt—wie die Versuchsergebnisse zeigen—zu konfigurativen Spannungen, die den Benzolkern selbst und seine π -Elektronenbahnen beeinflussen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Synthesen

Biscyclohepteno[a,c]benzol B₇. Nach einer Methode von Barnett und Lawrence²⁰ wird Cycloheptanon mit Aluminium dimetrisierend reduziert zu 1,1'-Dihydroxy-1,1-dicycloheptyl. Mit POCl_3 in Pyridin wird zweifach dehydratisiert zu 1,1-Dicycloheptenyl²¹ unter Verhinderung einer Pinakolonumlagerung. Mit einer Diels-Alder-Addition von Maleinsäureanhydrid erhält man 3,4,5,6-Dicycloheptano-1,2,3,6-tetrahydrophthalsäureanhydrid. Während man mit N-Bromsuccinimid dieses nur zum 3,4,5,6-Dicycloheptenophthalsäurenanhydrid dehydrieren kann,²¹ findet mit Pb(IV) Acetat oder besser mit P_2O_5 eine oxidierende Decarboxilierung zum Biscyclohepteno[a,c]benzol statt:

10 g 3,4,5,6-Dicycloheptano-1,2,3,6-tetrahydrophthalsäureanhydrid werden mit 8 g P_2O_5 unter Normaldruck 30 Min. auf 280° erhitzt. Beim Anlegen eines Wasserstrahlvakuum lassen sich ca. 3,3 g Biscyclohepteno[a,c]benzol abdestillieren. $K_{\text{p}12}$ 170°. Die Ausbeute dieser oxidierenden Decarboxilierung beträgt 40–50 %. Das erstarrte Destillat wird aus Petroläther-Benzol (6:1) umkristallisiert. Fp. (unkorr.) 140°. Analyse und Molekulargewicht wurden bereits veröffentlicht.¹

Biscycloocteno[a,c]benzol B₈. Analoge Synthese wie bei Biscyclohepteno[a,c]benzol. Fp. (unkorr.) 131° (aus Petroläther-Benzol).¹

Triscyclooctenobenzol C₈. Das nach der Methode von Wittig und Krebs²² erhaltene Cyclooctin lässt sich thermisch nur schlecht trimerisieren. Mit sehr guter Ausbeute verläuft dagegen die katalytische Trimerisierung mit Titan(IV)chlorid: 5 g reines Cyclooctin werden in 10 g Petroläther gelöst und unter Kühlung und Röhren zu ca. 1 g vorgelegtem Titan(IV)chlorid zugetropft. Die Zutropfgeschwindigkeit wird dabei so geregelt, dass die Reaktion nicht zu heftig wird. Nach Zersetzung mit Eiswasser wird das Gemisch mit Benzol extrahiert, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird aus Petroläther-Benzol (6:1) umkristallisiert. Fp. (unkorr.) 198°, Ausbeute ca. 80 %.

Aufnahme der Charge-Transfer Spektren. Mit einem Beckmann-Spektrographen wurden bei fest gehaltener Chloranilausgangskonzentration (z.B. $c_{\text{O}A} = 3,33 \times 10^{-3}$ Mol/l) die CT-Banden der Komplexe in Abhängigkeit der Donatorausgangskonzentration aufgenommen. Dabei wurden die Komplexe stets in CCl_4 als Lösungsmittel mit einem grossen Donatorüberschuss erzeugt. In der Vergleichsküvette befand sich jeweils eine Chloranillösung in CCl_4 , deren Konzentration mit der Acceptorausgangskonzentration in der Messküvette übereinstimmte, so dass bei schwacher Komplexbildung die Eigenabsorption des Chloranils eliminiert wird. Oberhalb 460 μm ist die Eigenabsorption der verwendeten Chloranillösungen ohnehin vernachlässigbar.

Aufnahme der UV-Spektren. Die UV-Spektren wurden mit einem Beckmann-Spektrographen in Cyclohexan als Lösungsmittel aufgenommen.

LITERATUR

¹ Vgl. H. Meier, Eu. Müller und H. Suhr, *Tetrahedron* **23**, 3713 (1967). Kernresonanzuntersuchungen zum Mills-Nixon-Effekt.

² W. H. Mills und G. J. Nixon, *J. Chem. Soc.* 2510 (1930).

³ Zu den Standardwerten für Bindungslängen und -winkel vgl. M. Bixon und S. Lifson, *Tetrahedron* **23**, 769 (1967).

- ⁴ E. R. Boyko und Ph. A. Vaughan, *Acta Cryst.* **17**, 152 (1964).
- ⁵ B. L. Crawford und F. A. Miller, *J. Chem. Phys.* **17**, 249 (1949).
- ⁶ W. Koch und Hch. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **48**, 1791 (1965).
- ⁷ R. E. Fox und W. M. Hickam, *J. Chem. Phys.* **22**, 2059 (1954).
- ⁸ J. D. Morrison, *Ibid.* **22**, 1219 (1954).
- ⁹ L. E. Orgel, *Ibid.* **23**, 1352 (1955).
- ¹⁰ J. W. Warren, *Nature, Lond.* **165**, 810 (1950).
- ¹¹ R. E. Honig, *J. Chem. Phys.* **16**, 105 (1948).
- ¹² G. Briegleb und J. Czekalla, *Z. phys. Chem. N.F.* **24**, 37 (1960).
- ¹³ H. McConnell, J. S. Ham und J. R. Platt, *J. Chem. Phys.* **21**, 66 (1953).
- ¹⁴ J. E. Collin, *Canad. J. Chem.* **37**, 1053 (1959).
- ¹⁵ J. E. Collin, *Z. Elektrochem.* **64**, 936 (1960).
- ¹⁶ G. Briegleb und J. Czekalla, *Ibid.* **59**, 184 (1955).
- ¹⁷ G. Briegleb und J. Czekalla, *Ibid.* **63**, 6 (1959).
- ¹⁸ H. A. Benesi und J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 2703 (1949).
- ¹⁹ J. Petruska, *J. Chem. Phys.* **34**, 1111 (1961).
- ²⁰ E. B. Barnett und C. A. Lawrence, *J. Chem. Soc.* 1104 (1935).
- ²¹ D. S. Greidinger und D. Ginsburg, *J. Org. Chem.* **22**, 1406 (1957).
- ²² G. Wittig und A. Krebs, *Chem. Ber.* **94**, 3260 (1961).