

## DIE ABSORPTIONSSPEKTREN DES CYCLOPENTADIENYL- UND DES INDENYL-ANIONS

B. O. WAGNER<sup>1</sup> und H. F. EBEL

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Received in Germany 8 May 1970; Received in the UK for publication 25 June 1970)

**Zusammenfassung**—Die Absorptionsspektren der Lithium- und Kalium-Verbindungen von Cyclopentadien und Inden wurden in Diäthyläther gemessen. Die Molekülzustände der beiden Carbanionen wurden nach der Methode von Pariser, Parr, Pople (LCAO MO SCF + CI) berechnet. In sogenannten Platt-Diagrammen wird die Verwandtschaft der chromophoren Systeme veranschaulicht, zu denen Cyclopentadienyl- bzw. Indenyl-Anion gehören.

**Abstract**—The absorption spectra of the Li and K compounds of cyclopentadiene and indene were measured in diethyl ether. The molecular states of these carbanions were calculated according to the method of Pariser, Parr, Pople (LCAO MO SCF + CI). The relationship of the chromophoric systems to which cyclopentadienyl- and indenyl-anion respectively belong is shown in so-called Platt-diagrams.

### EINLEITUNG

Die Chemie der aromatischen Verbindungen hat durch die von Hückel<sup>2</sup> im Jahre 1931 aufgestellte  $(4n + 2)\pi$ -Regel—ebene, monocyclisch-konjugierte Ringe mit 2,6,10, ...  $\pi$ -Elektronen zeichnen sich durch eine abgeschlossene Elektronenkonfiguration und damit durch besondere Stabilität aus—eine theoretische Grundlage erhalten. Damit erfuhr das Cyclopentadienyl-Anion, das bereits 1901 von Thiele<sup>3</sup> in der Form des Cyclopentadienyl-kaliums entdeckt worden war, eine nachträgliche Deutung als ein cyclisch konjugiertes  $6\pi$ -Elektronensystem. Dieses Carbanion wurde oft als farbig angesehen; es sollte jedoch nach diesem Modell ähnlich kurzweilig wie Benzol, das ungeladene Analogon, absorbieren. In erweitertem Sinne kann man auch das Indenyl-Anion als ein "Hückel-Teilchen" mit  $n = 2$  auffassen.

In dieser Arbeit werden die Absorptionsspektren von Cyclopentadienyl- und Indenyl-Anion mitgeteilt und mit den Termschemata verglichen, die nach der Methode von Pariser, Parr und Pople (LCAO MO SCF + CI) berechnet wurden. Beide Carbanionen werden in der Nomenklatur von Platt als  $\pi$ -Perimeter aufgefasst, so dass ihre Elektronenzustände in Diagrammen<sup>4</sup> dargestellt werden können, die die jeweilige Verwandtschaft chromophorer Systeme aufzeigen.

### Cyclopentadienyl-Anion

Die Cyclopentadienyl-alkalimetall-Verbindungen wurden 1955 von Fischer *et al.* und 1956 von Ziegler *et al.* als weisse, kristalline Verbindungen hergestellt.<sup>5†</sup> Sie

† Bei der Herstellung dieser Salze erscheinen die ätherischen Lösungen oftmals farbig. Es muss sich dabei um Reaktionsprodukte des Cyclopentadienyl-Anions mit Sauerstoff handeln, denn unter extrem anaeroben und feuchtigkeitsfreien Bedingungen sind die Lösungen völlig farblos. Bei den Absorptionsmessungen von Benkeser *et al.*<sup>6</sup> ( $\text{KC}_5\text{H}_5$  in Diäthyläther: 410 nm,  $\log \epsilon = 1.0$ ; und 780 nm,  $\log \epsilon = 1.5$ ) kann es sich nicht um Absorptionen des Cyclopentadienyl-Anions handeln. Auch die Angabe von Fritz u. Keller<sup>7</sup> (273 nm,  $\log \epsilon = 3.3$ ) ist falsch. Als beste bisherige Angabe kann noch die von Katz *et al.*<sup>8</sup> gelten, die für  $\text{LiC}_5\text{H}_5$  in THF kein intensives Maximum über 205 nm feststellen konnten.

TABELLE 1. EXPERIMENTELLE SPEKTRALDATEN DES CYCLOPENTADIENYL-ANIONS; LÖSUNGSMITTEL: DIÄTHYL-ÄTHER BEI ZIMMERTEMPORATUR

Kation	$\lambda$ [nm]	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Delta E$ [eV]	log $\epsilon$
Li	209S	47850	5.94	3.93
K	220S	45440	5.64	3.95

S = Schulter

absorbieren sehr kurzzeitig, so dass ihre Spektren nur in Diäthyläther als Lösungsmittel (durchlässig bis 199 nm) gemessen werden können. Das Kaliumsalz ist in Diäthyläther genügend löslich, das Lithiumsalz liegt gerade an der Löslichkeitsgrenze ( $7.4 \cdot 10^{-4}$  molar), und das Natriumsalz ist fast unlöslich, so dass die Messung seines

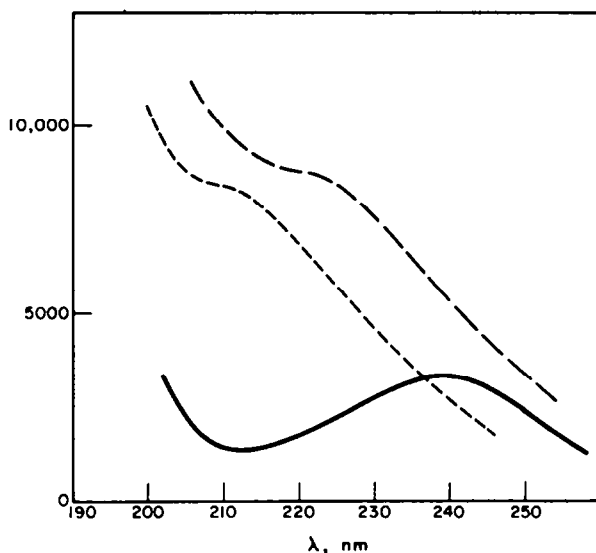


ABB 1. Absorptionsspektren des Cyclopentadiens (—)† in Hexan und seiner Alkalimetall-Verbindungen: Lithium (---) und Kalium(— · —) in Diäthyläther.

Spektrums nicht mehr gelingt. Unsere experimentellen Ergebnisse sind Tab 1 und Abb 1 zu entnehmen.

Die Einelektronen-Wellenfunktionen  $\psi$  (HMO's) eines  $\pi$ -Perimeters haben die Form‡

† 239 nm, log  $\epsilon$  = 3.53, Hexan<sup>9</sup>; 240 nm, log  $\epsilon$  = 3.51, Isooctan.<sup>10</sup>

‡  $j$ : Laufzahl der MO's (0,1,2, . .)

$\mu$ : Laufzahl der AO's (0,1,2, . .)

$\phi$ : 2p-AO's des Kohlenstoffs

$n$ : Anzahl der 2p-AO's

Man findet diese Wellenfunktionen in Lit.<sup>11</sup> tabelliert.

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{\mu=0}^{n-1} \phi_{\mu}$$

$$\psi_j = \sqrt{\left(\frac{2}{n}\right)} \sum_{\mu=0}^{n-1} \left\{ \cos\left(\frac{2\pi}{n} j\mu\right) \right\} \phi_{\mu}$$

$$\psi_{-j} = \sqrt{\left(\frac{2}{n}\right)} \sum_{\mu=0}^{n-1} \left\{ \sin\left(\frac{2\pi}{n} j\mu\right) \right\} \phi_{\mu}$$

mit den Orbitalenergien

$$\varepsilon_j = \alpha + 2\beta \cos \frac{2\pi j}{n}.$$

Die Wellenfunktionen des Cyclopentadienyl-Anions werden nach den irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe  $D_{5h}$  bezeichnet

$$\psi_0 = a_2' \quad \psi_{\pm j} = e_j'.$$

Das Einelektronen-Termschema des Cyclopentadienyl-Anions kann aus dem des Butadiens und einem freien  $2p$ -Term aufgebaut werden.<sup>12</sup> *s-cis*-Butadien gehört zur Punktgruppe  $C_{2v}$ . Ein freies  $2p_x$ -AO verhält sich nach  $C_{2v}$  wie die irreduzible Darstellung  $b_1$ . Wird es mit den MO's des Butadiens korreliert, so tritt es in der Hückel-Näherung aus Symmetriegründen nur mit den beiden MO's der irreduziblen Darstellung  $b_1$  in Wechselwirkung, nicht aber mit denen der irreduziblen Darstellung  $a_2$ .

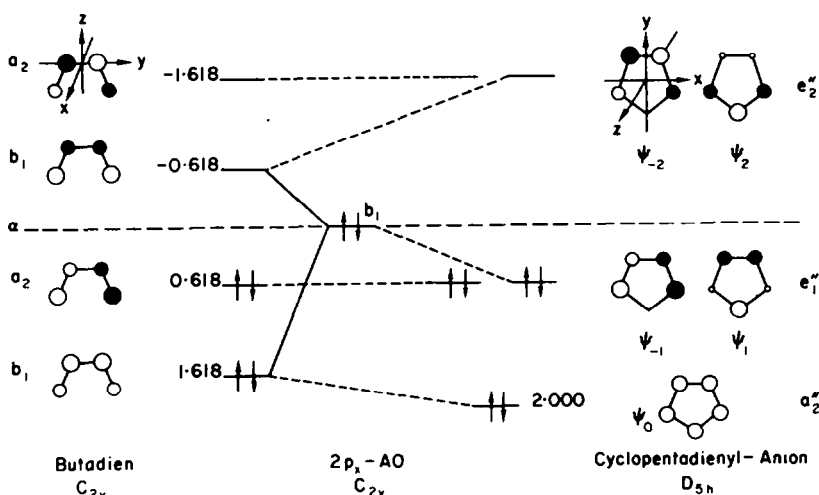


ABB 2. Korrelation der Hückel-Einelektronen-Termschemata von Butadien und Cyclopentadienyl-Anion†

Nach den Hückel-Orbitalenergien muss das Cyclopentadien ( $\Delta m = -1.236\beta$ ), das in der Hückel-Näherung durch das Butadien dargestellt wird, langwelliger absorbieren als sein Anion ( $\Delta m = -2.236\beta$ ). Das Experiment gibt diesem einfachen Modell recht: Cyclopentadien absorbiert bei  $\lambda_{\max} = 239$  nm ( $\log \varepsilon = 3.53$ , Hexan),<sup>9</sup> während

† Zur Wahl der Koordinatenachsen s.Lit.<sup>13</sup>, S.17.

Cyclopentadienyl-Lithium bei 209 nm ( $\log \epsilon = 3.93$ , Diäthyläther) eine Schulter zeigt. Die Ausdehnung des chromophoren Systems über einen grösseren Delokalisationsbereich (Cyclopentadien  $\rightarrow$  Cyclopentadienyl-Anion) wirkt sich in einer hypsochromen Verschiebung der ersten Anregung aus, ganz im Unterschied zu dem allgemeinen Fall, dass ein konjugates Anion langwelliger absorbiert als der entsprechende Kohlenwasserstoff (vgl. Triphenylmethan  $\rightarrow$  Triphenylmethyl-Anion). Der Grund dieser Anomalie ist in der Aromatizität, d.h. der besonderen Stabilisierung des hochsymmetrischen Cyclopentadienyl-Anions zu suchen.

Mit Hilfe einer an mehreren alternierenden und nicht-alternierenden Carbanionen geeichten Ausgleichsgeraden<sup>14</sup>

$$\Delta E = 20270|\Delta m| + 2520 \quad [\text{cm}^{-1}]$$

ergibt sich mit dem oben notierten Wert  $\Delta m$  für das Cyclopentadienyl-Anion eine Anregungsenergie, die genau der experimentell für das Lithiumsalz gefundenen Wellenlänge (209 nm) entspricht. Die Fehlerstreuung der Ausgleichsgeraden ist mit  $\pm 7$  nm angegeben worden.

Im Mehrelektronen-Modell wird der Grundzustand des Cyclopentadienyl-Anions durch die Konfiguration

$$^1A'_1 = (\psi_0)^2(\psi_1)^2(\psi_{-1})^2 = (a_2'')^2(e_1'')^4$$

angegeben. Der erste angeregte Zustand

$$(a_2'')^2(e_1'')^3(e_2'')^*$$

ist vierfach entartet. Durch Ausreduktion des direkten Produktes (vgl. Lit.,<sup>13</sup> S.183)  $(e_1'') \times (e_2'')^*$  findet man die beiden angeregten Molekülzustände  $E'_1$  und  $E'_2$ , die wiederum je zweifach entartet sind:

$$(e_1'') \times (e_2'')^* \doteq E'_1 + E'_2.$$

Nach den Auswahlregeln ist der Übergang  $^1A'_1 \rightarrow ^1E'_1$  erlaubt und in der Molekülebene (xy-Ebene) polarisiert, während der Übergang  $^1A'_1 \rightarrow ^1E'_2$  symmetrie-verboten ist und im Absorptionsspektrum nicht auftreten sollte.

Die Berechnung der Absorptionsspektren nach der Methode von Pariser, Parr und Pople wird mit folgenden Parametern durchgeführt.<sup>15</sup> Das Resonanzintegral wird in Abhängigkeit der HMO-Bindungsordnung  $p_{\mu\nu}$  gesetzt:

$$\beta_{\mu\nu} = 10^{0.189 p_{\mu\nu} - 0.126}$$

$$\beta = -2.22 [\text{eV}] = -17900 [\text{cm}^{-1}].$$

Für das Elektronen-Wechselwirkungsintegral wird nach Mataga angesetzt:

$$\gamma_{\mu\nu} = \frac{14.30}{1.30 + r_{\mu\nu}} [\text{eV}],$$

wobei die durch die Strukturformel gegebene Geometrie des Moleküls in den Abständen  $r_{\mu\nu}$  der Kohlenstoffatome (Abstände benachbarter Atome 1.40 Å) zugrunde gelegt wird.

Mit den SCF MO's werden für jede einfach angeregte Konfiguration  $\Phi_i^*$  Slater-

Determinanten  $\|\Phi_r\|$  aufgebaut, die dann zu den CI-Wellenfunktionen  $\Psi_j$  linear kombiniert werden†

$$\Psi_j = C_{0j} \|\Phi_0\| + \sum_{(r)} C_{(r)j} \|\Phi_r\|.$$

Die zu den  $\Psi_j$  gehörigen Eigenwerte entsprechen den Molekülzuständen ( $\pi$ -Elektronenzuständen) des Moleküls und können mit den experimentell gefundenen Anregungsenergien verglichen werden.

Die berechneten Absorptionen des Cyclopentadienyl-Anions sind in Tabelle 2 aufgeführt. Mit dieser Rechnung ist gezeigt, dass die gefundene Schulter zum symmetrie-verbotenen Übergang  ${}^1A'_1 \rightarrow {}^1E'_2 ({}^1A \rightarrow {}^1L)$  gehört. Der relativ hohe Extinktionskoeffizient ( $\epsilon \cong 8700$ ) geht vermutlich auf eine beträchtliche Schwingungskopplung zurück.

Das Cyclopentadienyl-Anion verhält sich nicht anders als seine Hückel-Homologen Tropylium-Kation<sup>18</sup> und Cyclononatetraenyl-Anion,<sup>19</sup> deren Absorptionsspektren aus einer kürzerwelligen, starken Bande ( ${}^1E'_1$  bzw.  ${}^1B$ ) und einer längerwelligen,

TABELLE 2. BERECHNETE SPEKTRALDATEN DES CYCLOPENTADIENYL-ANIONS

Perimeter-zustand	irred Darst. des Molekül-zustandes	diese Arbeit berechnet* $\Delta E(f)$ [eV]	andere Arbeiten berechnet* $\Delta E(f)$ [eV]	Ref.
${}^1L$	${}^1E'_2$	5.90 (0)	5.79 (0)	16
			6.10 (0)	17
${}^1B$	${}^1E'_1$	7.10 (0.880)	7.22 (0.74)	16
			7.27 (0.890)	17
	${}^1E'_2$	9.63 (0)	9.95 (0)	17

\* Wegen der zweifachen Entartung treten alle Terme doppelt auf.

schwachen Bande ( ${}^1E'_3$ ,  ${}^1E'_4$  bzw.  ${}^1L$ ) bestehen. In einem Platt-Diagramm (Abb. 3) sind die experimentellen Absorptionsdaten der einfach geladenen Hückel- $\pi$ -Perimeter  $(CH)_n^\pm$  ( $n = 5, 7, 9$ ) aufgetragen. Extrapoliert man auf das hypothetische [11]-Annulenium-Kation, so gelangt man zu ähnlichen Werten, wie sie Grimme *et al.*<sup>20</sup> aus den Absorptionen des Benzotropylium-Kations und des 1-6-Methano-[11]-annulenium-Kations extrapoliert haben:

$${}^1E'_3 ({}^1L) \cong 26000 \text{ cm}^{-1} (21000\text{--}25000 \text{ cm}^{-1})^{20}$$

$${}^1E'_1 ({}^1B) \cong 34000 \text{ cm}^{-1} (30000\text{--}35000 \text{ cm}^{-1})^{20}.$$

### Indenyl-Anion

Indenyl-lithium wurde erstmals von Schlenk u. Bergmann<sup>21</sup> als farblose, kristalline Substanz hergestellt. Conant u. Wheland<sup>22</sup> beschrieben Indenyl-natrium in Lösung als gelb. Vom Absorptionsspektrum des Indenyl-Anions war bislang nur die längst-

† Das Indexpaar  $(r)$  bedeutet, dass ein Elektron aus einem im Grundzustand besetzten MO  $r$  in ein unbesetztes MO  $s$  gehoben wird;  $r$  durchläuft dabei alle im Grundzustand besetzten MO's ( $1 \leq r \leq \text{occ}$ ,  $\text{occ}$  = oberstes besetztes MO) und  $s$  alle unbesetzten MO's ( $\text{occ} < s \leq N$ ,  $N$  = Anzahl der  $\pi$ -Elektronen). Die Konfiguration des Grundzustandes  $\Phi_0$  wird in die Linearkombination aufgenommen.

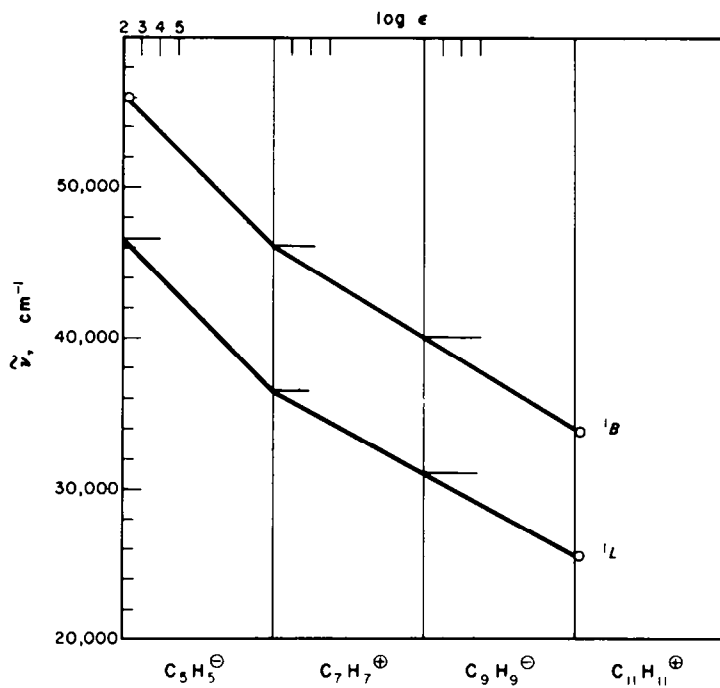


ABB 3. Platt-Diagramm einfach geladener Hückel- $\pi$  - Perimeter,  $\bigcirc$  = extrapoliert

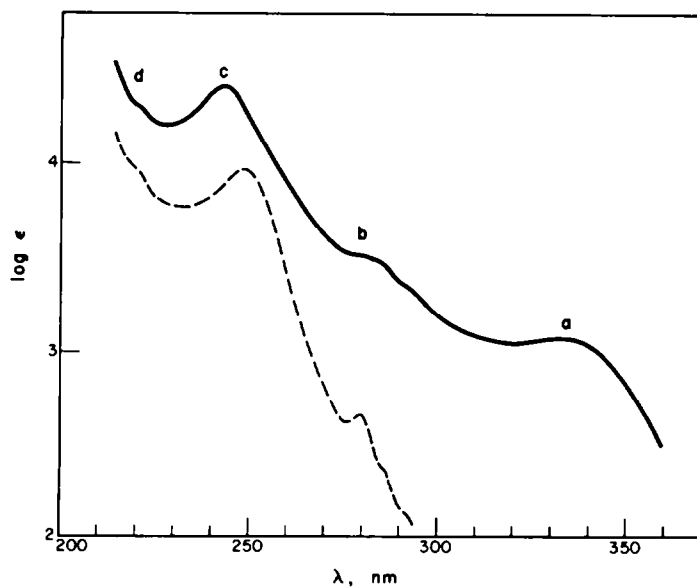


ABB 4. Absorptionsspektren des Indens<sup>20</sup> (---) und des Indenyl-lithiums (—) in Diäthyl-äther

wellige Bande bekannt.<sup>†</sup> Die Ergebnisse der eigenen Messungen sind in Tabelle 3 enthalten.

Man kann sich das Indenyl-Anion aus dem neungliedrigen Perimeter durch Einschnürung gebildet denken. Im Hückel-Modell vollzieht sich dieser Übergang, indem die entarteten Terme des Cyclononatetraenyl-Anions<sup>27</sup> im Indenyl-Anion durch die Störung der Bindung 3–8 aufgespalten werden.

Die Molekülzustände des Indenyl-Anions lassen sich nach den irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe  $C_{2v}$  bezeichnen. Übergänge  $a_2 \rightarrow b_1$  und  $b_1 \rightarrow a_2$  sind senkrecht zur  $z$ -Achse polarisiert und führen zu Molekülzuständen  $^1B_2$ , während Übergänge  $a_2 \rightarrow a_2$  und  $b_1 \rightarrow b_1$  parallel polarisiert sind und zu Molekülzuständen  $^1A_1$  führen. Nach den Überlegungen von Heilbronner u. Murrell<sup>28</sup> ist auch die Nomenklatur nach Platt anwendbar, denn das Indenyl-Anion besitzt eine zweizählige Achse ( $z$ -Achse), so dass die  $a$ -Zustände parallel und die  $b$ -Zustände senkrecht zu dieser Achse polarisiert sind. Die schwachen  $L$ -Banden liegen bei längeren Wellenlängen als die starken  $B$ -Banden.

TABELLE 3. EXPERIMENTELLE SPEKTRALDATEN DES INDENYL-ANIONS; LÖSUNGSMITTEL: DIÄTHYLÄTHER BEI ZIMMERTEMPORATUR

Kation	Bande	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\tilde{\nu}_{\max}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Delta E$ [eV]	$\log \epsilon$	$f''^a$
Li	a	334	30000	3.72	3.08	0.02
	b	$\begin{cases} 295S \\ 285S \\ 279 \end{cases}$	35100	4.35	3.53	(0.06) <sup>b</sup>
	c	243	41100	5.10	4.41	0.60
	d	220S	45500	5.64	4.26	—
K	a	351	28500	3.53	3.08	0.02
	b	280–290	35100	4.35	3.58	(0.06) <sup>b</sup>
	c	250	40000	4.96	4.44	0.65
	d	—	—	—	—	—

S = Schulter

<sup>a</sup>  $f' = 4.59 \cdot 10^{-9} \epsilon_{\max} \Delta \tilde{\nu}_i$

<sup>b</sup> Halbwertsbreite geschätzt

Das HMO-Termschema liefert jedoch keine gute Vorhersage des Absorptionsspektrums. Erst die höheren Näherungen nach SCF und unter Berücksichtigung der Konfigurations-Wechselwirkung geben zufriedenstellende Resultate. Die Energie-Eigenwerte dieser PPP-Rechnung (Parameter wie oben) stimmen mit dem experimentell gefundenen Absorptionsspektrum überein (Tabelle 4). Die integrierten Intensitäten der Absorptionsbanden, gekennzeichnet durch die Oszillatorenstärke  $f'$ , erlauben eine Kontrolle, ob die Reihenfolge der beobachteten Banden von der Theorie richtig vorausgesagt worden ist. Die berechneten Oszillatorenstärken  $f$  liegen allgemein um den Faktor drei zu hoch. Die Oszillatorenstärke  $f(L_a)$  wird jedoch

<sup>†</sup> Indenyl-lithium 371 mm ( $\log \epsilon = 3.10$ ; Cyclohexylamin)<sup>23</sup>

Indenyl-caesium 372 mm ( $\log \epsilon = 3.06$ ; Cyclohexylamin)<sup>24</sup>

Indenyl-natrium 380 mm ( $\log \epsilon = 3.18$ ; DMSO)<sup>25</sup>

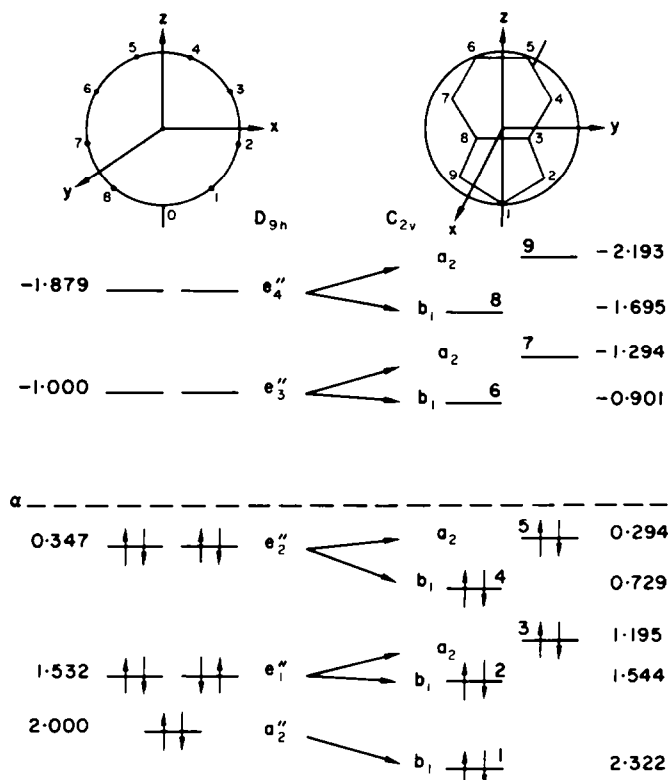


ABB 5. Korrelationsdiagramm der Termschemata des Cyclononatetraenyl-Anions und des Indenyl-Anions (HMO).

verglichen mit  $f'$  merklich zu klein berechnet. Dies scheint eine Schwäche der Theorie zu sein, denn für Benzotropylium-Kation<sup>17, 20</sup> und Azulen,<sup>17, 28</sup> zwei andere nicht-alternierende  $10\pi$ -Perimeter, sagt sie ebenfalls eine zu geringe Intensität der Bande  $^1L_a$  voraus. Der relativ hohe, experimentelle Wert der Schulter  $b$  kann wie beim Benzotropylium-Kation<sup>20</sup> darauf zurückgeführt werden, dass diese Absorption sich durch Schwingungskopplung Energie von der gleich polarisierten, intensiveren Bande  $c$  ausleiht.

In der letzten Spalte von Tabelle 4 sind die hundertfachen, quadrierten Koeffizienten  $(C_{ij})^2$  der CI-Wellenfunktionen  $\Psi_j$  aufgeführt. Sie drücken in Prozent aus, wie stark die verschiedenen Konfigurationen  $\Phi_i^s$  in den CI-Wellenfunktionen  $\Psi_j$  anteilig werden. Aus ihnen geht z.B. die beträchtliche Wechselwirkung der Konfigurationen  $\Phi_5^7$  und  $\Phi_4^6$  in den Zuständen  $L_a$  und  $B_a$  hervor, wie sie analog auch bei den geradzahlig alternierenden Systemen auftritt.

Eine weitere Stütze der richtigen Zuordnung der Banden des Indenyl-Anions ergibt sich aus dem Vergleich der Absorptionsspektren verschiedener nicht-alternierender  $10\pi$ -Perimeter in einem Platt-Diagramm (Abb. 6). Die Spektren dieser Kohlenwasserstoffe zeigen alle denselben Habitus: energetische Folge der Zustände

$$L_b < L_a < B_a < B_b$$



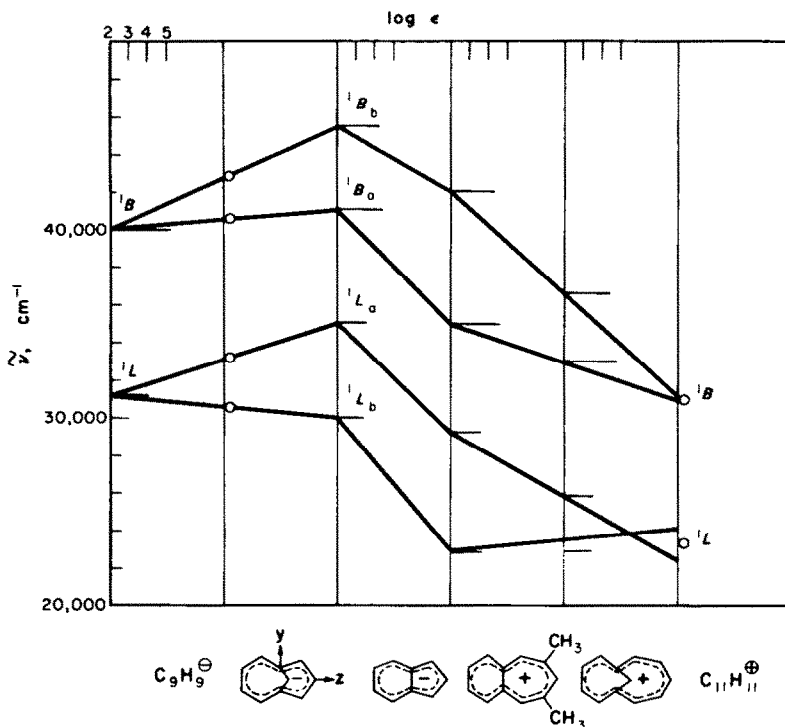


ABB 6. Platt-Diagramm verschiedener  $10\pi$  - Perimeter.  $\circ$  = extrapoliert

mit den integrierten Intensitäten

$$f'(L_b) < f'(L_a) < f'(B_a) \cong f'(B_b).$$

Von Benztrapylum-Kation und 1,6-Methano-[11]-annulenium-Kation haben Grimme *et al.*<sup>20</sup> durch Messung der Polarisationsrichtung der Banden gezeigt, dass die getroffene Zuordnung richtig ist. Das von diesen Autoren abgeleitete, hypothetische [11]-Annulenium-Kation ist in das Diagramm aufgenommen worden. Für das 1,6-Methano-[9]-annulenium-Anion lässt sich nun das Absorptionsspektrum vorhersagen:

$${}^1L_b \cong 30600 \text{ cm}^{-1} \quad {}^1B_a \cong 40600 \text{ cm}^{-1}$$

$${}^1L_a \cong 33200 \text{ cm}^{-1} \quad {}^1B_b \cong 42700 \text{ cm}^{-1}.$$

In seinem spektralen Verhalten fügt sich das Indenyl-Anion gut in die Reihe der anderen nicht-alternierenden  $10\pi$ -Perimeter ein. Man darf wohl sagen, dass die Elektronenzustände dieser nicht-alternierenden  $10\pi$ -Systeme von der transannularen Bindungsverknüpfung und dem Ladungszustand weitgehend unabhängig sind, und kann dies mit der cyclischen Delokalisation der Elektronen begründen.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

*Allgemeines.* Das Arbeiten mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen, metallorganischen Verbindungen unter gereinigtem Stickstoff ist ausführlich bei Metzger u. Müller<sup>30</sup> beschrieben. Nachstehend wird nur auf neuartige, in dieser Arbeit angewandte Techniken hingewiesen.

TABELLE 4. VERGLEICH DER EXPERIMENTELLEN UND BERECHNETEN SPEKTRALDATEN DES INDENYL-ANIONS<sup>a</sup>

Bande	ber. Pol. bezüglich z-Achse <sup>b</sup>	Molekülzustände		Anregungsenergie		Intensität		Konfiguration <sup>d</sup> r → s(%)
		Perimeter	C <sub>2v</sub>	exp. <sup>c</sup> [eV]	ber. [eV]	exp. f'	ber. f	
a	⊥	<sup>1</sup> L <sub>b</sub>	<sup>1</sup> B <sub>2</sub>	3.72	3.12	0.02	0.063	5 → 6 (95) 4 → 7 ( 3)
b		<sup>1</sup> L <sub>a</sub>	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	4.35	4.06	0.06	0.005	4 → 6 (54) 5 → 7 (41)
c		<sup>1</sup> B <sub>a</sub>	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	5.10	5.16	0.60	1.300	5 → 7 (57) 4 → 6 (39)
d	⊥	<sup>1</sup> B <sub>b</sub>	<sup>1</sup> B <sub>2</sub>	5.64	5.48		0.063	4 → 7 (73) 5 → 8 (16) 3 → 6 ( 7)
	⊥		<sup>1</sup> B <sub>2</sub>		6.03		0.011	5 → 8 (53) 3 → 6 (39) 4 → 7 ( 3)
			<sup>1</sup> A <sub>1</sub>		6.44		0.088	3 → 7 (52) 2 → 6 (40) 4 → 6 ( 6)
	⊥		<sup>1</sup> B <sub>2</sub>		6.48		1.034	3 → 6 (51) 5 → 8 (24) 4 → 7 (19) 5 → 6(4)

<sup>a</sup> Koutecký *et al.*<sup>17</sup> berechnen  $\Delta E[\text{eV}](f)$ : 3.124 (0.067), 4.095 (0.001), 5.135 (0.002), 5.689 (0.139), 6.436 (0.044) und Häfelinger *et al.*<sup>29</sup> berechnen:  $\Delta E[\text{eV}](f)$ : 3.173 (0.065), 4.128 (0.005), 5.235 (1.323).

<sup>b</sup> ber. nach C<sub>2v</sub> aus den Konfigurationen.

<sup>c</sup> Indenyl-lithium.

<sup>d</sup> nur > 3%.

Die Absorptionsspektren wurden mit dem Spektralphotometer SP 800 der Firma Unicam-Leitz aufgenommen. Für die spektrometrische Messung wurde über LiAlH<sub>4</sub> getrockneter Diäthyläther (Uvasol der Firma E. Merck, Darmstadt) verwendet. Dieses Lösungsmittel ist bis 199 nm bei einer Schichttiefe von 1 mm durchlässig.

Die Wellenlängenangaben der meist breiten Maxima sind auf  $\pm 2$  nm genau. Die molaren Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  wurden nach der Hydrolyse durch acidimetrische Titration des Alkalimetallhydroxids sowie spektrometrisch über die bekannten Extinktionskoeffizienten der entstandenen Kohlenwasserstoffe Cyclopentadien<sup>9, 10</sup> und Inden<sup>20</sup> bestimmt. Die Abweichung beider Werte betrug nicht mehr als 10%.

Cyclopentadien wurde zweimal über eine Kolonne destilliert (Kp: 38–40°), ein drittes Mal kurz vor Gebrauch mit einer kleinen Kugel Natrium-Kalium-Legierung im Sumpf (Kp: 39.6°). Inden wurde am Wasserstrahlvakuum mit einer Stickstoffkapillare roh destilliert (Kp<sub>12</sub>: 63–65°) und ein zweites Mal kurz vor Gebrauch (Kp<sub>12</sub>: 63.2°). Es war gaschromatographisch einheitlich.

**Cyclopentadienyl-kalium.** In einem 750-ml-Dreihalskolben mit Rückflusskühler wurden 0.58 g (14.8 mMol) Kalium in 200 ml THF durch einen hochtourigen Rührer (Tornado, Emmendinger Maschinenbau GmbH, 20000 U/min) beim Sieden des Lösungsmittels dispergiert. Diese Dispersion wurde in ein Doppelschlenkrohr mit Fritte G2 (vgl. Lit.<sup>30</sup> S.361, Abb. 47) übergeführt. An ein Rohr war ein Bruchsiegel angesetzt. Nun tropfte man 1.2 ml (14.5 mMol) frisch destilliertes Cyclopentadien (Dichte 0.8047 g/cm<sup>3</sup>) hinzu und rührte dabei. Die Lösung färbte sich während des Eintropfens gelb. Es trat sofort eine Gasentwicklung auf, und ein weißer Niederschlag setzte sich ab. Nach eineinhalb Stunden hatte sich das Metall aufgelöst.

In dem zugeschmolzenen Schlenkrohr konnte der weiße Niederschlag von Cyclopentadienyl-kalium bei 90° völlig gelöst und somit umkristallisiert werden. Das Salz kristallisierte in langen, weißen, verfilzten

Nadeln aus. Nach zweimaligem Umkristallisieren blieb die überstehende Lösung farblos. Sie wurde vom Niederschlag abgezogen, und die beiden Schlenkrohre wurden voneinander getrennt.

An den Bruchsigelstutzen wurde ein Ampullenrechen angeschmolzen (Abb. 7) und zuerst durch Evakuieren an der Ölpumpe, dann durch Spülen mit der blauen Lösung des Anthracen-Radikalanions (aus Anthracen und Natrium-Kalium-Legierung in Äther) vollständig von Feuchtigkeit befreit. Fünffaches Nachwaschen mit aufdestilliertem Lösungsmittel (Äther) machte die Wandung der Ampullen frei von Anthracen. Die Wäsche wurde dann bei A abgeschmolzen.

Vor dem Abfüllen wurde das Schlenkrohr mit ketylgereinigtem Stickstoff (s. Lit.,<sup>30</sup> S. 334) bei B belüftet und für zwei Stunden bei ca 150° am Hochvakuum ( $10^{-3}$  mm Hg) gehalten. Zum Schluss wurde das Bruchsigel S mit dem Magneten zerstört, kurz der Ampullenrechen evakuiert und bei B wieder zugeschmolzen.

Die Substanz war staubtrocken und weiss. Sie wurde in die Ampullen abgefüllt, die an den verengten Stellen abgeschmolzen wurden. ( $\text{KC}_5\text{H}_5$ , 104-195 Ber: K, 37.53; C, 57.64; H, 4.84. Gef: K, 36.04; C, 56.95; H, 4.99%).

Das Lambert-Beersche Gesetz war im Bereich  $0.7 \cdot 10^{-3}$  bis  $1.5 \cdot 10^{-3}$  molar erfüllt.

*Cyclopentadienyl-lithium.* Man füllte in den Schenkel eines Doppelschlenkrohres, an den das Bruchsigel angesetzt war, 180 ml Äther, gab dazu 50 ml benzolische Lösung von Äthyllithium (28.5 mMol) und tropfte dann 2.34 ml (28.5 mMol) frisch destilliertes Cyclopentadien hinzu. Dabei wurde magnetisch gerührt. Die Reaktion erfolgte augenblicklich: Ein weisser, voluminöser Niederschlag fiel aus, der sich nicht umkristallisieren liess. Nach dem Zuschmelzen des Schlenkrohres wurde er einmal mit aufdestilliertem Äther gewaschen. Die Schlenkrohre wurden getrennt, und beim Abfüllen verfuhr man wie oben. ( $\text{LiC}_5\text{H}_5$ , 72-035 Ber: Li, 9.63; C, 83.36; H, 7.00. Gef:† Li, 9.61; C, 75.58; H, 6.26%).

Das Absorptionsspektrum konnte trotz der geringen Löslichkeit in Diäthyläther gemessen werden. Die Sättigungskonzentration lag bei  $7.6 \cdot 10^{-4}$  molar, denn bei Zugabe grösserer Mengen stieg die Absorption nicht weiter an. (Das Natriumsalz erwies sich in Diäthyläther als völlig unlöslich.)

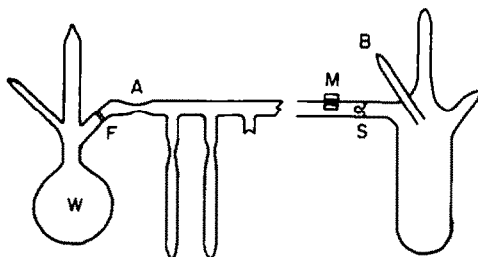


Abb 7. Ampullenrechen zum Abfüllen der Substanzen A = Abschmelzstelle, B = Stelle zum Öffnen, F = Fritte G2, M = Magnete, S = Bruchsigel, W = Wäsche.

*Indenyl-kalium.* Die Darstellung erfolgte analog derjenigen des Cyclopentadienyl-kaliums. Als Lösungsmittel eignete sich ein Gemisch Benzol/THF (1:1); in THF allein war das Salz völlig löslich, und in Benzol blieb die Metallisierung unvollständig. 1.35 g (34.5 mMol) Kalium wurden in Benzol/THF (100 ml/100 ml) mit dem hochtourigen Rührer (Tornado) beim Sieden dispergiert. 40 ml (34.5 mMol) frisch destilliertes Inden (Dichte  $0.9994 \text{ g/cm}^3$ ) tropfte man langsam hinzu. Dabei trat eine heftige Gasentwicklung auf. Die Reaktion war exotherm. An der Eintropfstelle färbte sich die Lösung grüngelb, und gegen Ende fiel ein kristalliner Niederschlag aus, der sich in der Wärme (90°) umkristallisieren liess. Die feinen Kristalle erschienen gelblich, grössere Kristalle strohgelb, desgleichen die ätherische Lösung. ( $\text{KC}_9\text{H}_7$ , 154-255 Ber: K, 25.35; C, 70.08; H, 4.57. Gef: K, 21.05; C, 70.14; H, 5.82%).

*Indenyl-lithium.* In einem Doppelschlenkrohr wurden 180 ml Äther vorgelegt, 26.7 ml benzolische Lösung Äthyllithium (15.2 mMol) zugegeben und 1.8 ml (15.9 mMol) frisch destilliertes Inden zuge tropft. Die Lösung färbte sich langsam gelb. Indenyl-lithium konnte aus Äther umkristallisiert werden. Kristalle und überstehende Lösung erschienen fast farblos. ( $\text{LiC}_9\text{H}_7$ , 122-095 Ber: Li, 5.68. Gef: Li, 5.58%).

*Messtechnik.* Zur Messung der Absorptionsspektren diente eine Vollglasapparatur mit angeschmolzener

† Die Substanz wurde in einer Trockenbox in das Analysenschiffchen gebracht. Besonders beim Lithiumsalz bereitete dies wegen einer starken elektrostatischen Aufladung der Substanz Schwierigkeiten. Das Ergebnis der C—H-Analyse sollte daher nicht überbewertet werden.

Küvette in Anlehnung an die Konstruktionen von Ziegler u. Ewald<sup>31</sup> und Wittig u. Stahnecker<sup>32</sup> (Abb. 8). Die vakuumdichte Quarzküvette† (1 mm Schichttiefe) war über ein Übergangsstück mit der Duranglas-Apparatur verschmolzen. Die Konstruktion gestattete es, die Lösungen durch Kippbewegungen zu mischen, ohne dass Flüssigkeit von A nach B übertrat. Beide Schenkel waren graduert (Volumen 100 ml, 1 ml pro Graduierungsstrich).

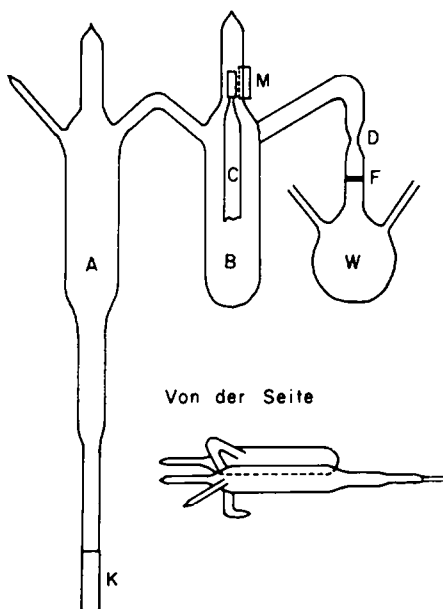


ABB 8. Vollglasapparatur zur Messung der Absorptionsspektren, C = Ampulle, F = Fritte G2, K = Küvette, M = Magnet, W = Wäsche.

Zur Messung führte man eine mit Substanz gefüllte Ampulle angeschmolzen an einen Magneten in den Schenkel B ein. In dem 250-ml-Kolben W wurde eine Wäsche aus 200 ml Diäthyläther (Uvasol), Anthracen und Natrium-Kalium-Legierung bereitet. Mit der blauen Lösung des Anthracen-Radikalanions spülte man die gesamte Apparatur aus und wusch fünfmal mit frisch destilliertem Äther nach. Zur Messung destillierte man ca. 100 ml in den Schenkel A und schmolz die Wäsche bei D ab. Nun zertrümmerte man die Ampulle durch Aufstossen. Die Spektren wurden gegen Luft im Vergleichsstrahl gemessen. Dazu wurde die Apparatur mit einer Hilfskonstruktion in das Spektralphotometer gestellt und der Strahlengang mit einem Wachtuch abgedeckt. Alle Messungen erfolgten in einem Dunkelraum bei Rotlicht.

*Danksagung*—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Dr. G. Ege, Organisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg, für das Rechenprogramm und die Ausführung der Rechnung. Den Herren M. F. Müller, H. Behrend und W. Schmitt danken wir für die glasbläserischen Arbeiten.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup> Teil der Dissertation, Universität Heidelberg (1969)
- <sup>2</sup> E. Hückel, *Z. Physik* **70**, 204 (1931); E. Hückel, *Z. Elektrochem.* **43**, 752, 827 (1937)
- <sup>3</sup> J. Tiele, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **34**, 68 (1901)
- <sup>4</sup> Vgl. H. B. Klevens und J. R. Platt, *J. Chem. Phys.* **17**, 470 (1949)

† Zu beziehen von der HELIMA GmbH & Co, Glastechnische Optische Werkstätten, 748 Müllheim/Baden

- <sup>5</sup> E. O. Fischer, W. Hafner und H. O. Stahl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **282**, 47 (1955); K. Ziegler, H. Froitzheim-Kühlhorn und K. Hafner, *Chem. Ber.* **89**, 434 (1956)
- <sup>6</sup> R. A. Benkeser, R. F. Grossman und G. M. Stanton, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 4727 (1962)
- <sup>7</sup> H. P. Fritz und H. Keller, *Z. Naturforsch.* **16B**, 231 (1961)
- <sup>8</sup> T. J. Katz, M. Rosenberger und R. K. O'Hara, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 249 (1964)
- <sup>9</sup> G. Scheibe, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **59**, 1321, 1333 (1926)
- <sup>10</sup> I. S. Powell und K. C. Edson, *Analyt. Chem.* **20**, 510 (1948)
- <sup>11</sup> C. A. Coulson, A. Streitwieser, Jr., M. D. Poole und J. I. Brauman, *Dictionary of  $\pi$ -Electron Calculations*. Pergamon Press, Oxford (1965); E. Heilbronner und P. A. Straub, *Hückel Molekular Orbitale*. Springer Verlag, Berlin (1966)
- <sup>12</sup> Vgl. R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **7**, 339 (1939)
- <sup>13</sup> H. H. Jaffé und Milton Orchin, *Symmetrie in der Chemie* (übertragen von E. Fluck) Hüthig Verlag, Heidelberg (1967)
- <sup>14</sup> G. Häfelfinger und A. Streitwieser, Jr., *Chem. Ber.* **101**, 2785 (1968)
- <sup>15</sup> Vgl. G. Ege und H. Fischer, *Tetrahedron* **23**, 149 (1967); Vgl. H. Fischer und G. Ege, *Chem. Ber.* **100**, 395 (1967)
- <sup>16</sup> H. C. Longuet-Higgins und K. L. McEwen, *J. Chem. Phys.* **26**, 719 (1957)
- <sup>17</sup> J. Koutecký, P. Hochman und J. Michl, *Ibid.* **40**, 2439 (1964)
- <sup>18</sup> G. Naville, H. Strauss und E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **43**, 1221 (1960)
- <sup>19</sup> T. J. Katz und P. J. Garratt, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 5194 (1964); E. A. LaLancette und R. E. Benson, *Ibid.* **87**, 1941 (1965)
- <sup>20</sup> W. Grimme, E. Heilbronner, G. Hohlneicher, E. Vogel und J. P. Weber, *Helv. Chim. Acta* **51**, 225 (1968)
- <sup>21</sup> W. Schlenk und E. Bergmann, *Liebigs. Ann.* **463**, 227 (1928)
- <sup>22</sup> J. B. Conant und G. W. Wheland, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 1212 (1932)
- <sup>23</sup> A. Streitwieser, Jr., J. H. Hammons, E. Ciuffarin und J. I. Brauman, *Ibid.* **89**, 59 (1967)
- <sup>24</sup> A. Streitwieser, Jr., E. Ciuffarin, J. H. Hammons, *Ibid.* **89**, 63 (1967)
- <sup>25</sup> E. C. Steiner und J. M. Gilbert, *Ibid.* **87**, 382 (1965)
- <sup>26</sup> T. W. Campbell, S. Linden, S. Godshalk und W. G. Young, *Ibid.* **69**, 880 (1947)
- <sup>27</sup> H. E. Simmons, D. B. Chesnut und E. A. LaLancette, *Ibid.* **87**, 982 (1965)
- <sup>28</sup> E. Heilbronner und J. N. Murrell, *Mol. Phys.* **6**, 1 (1963)
- <sup>29</sup> G. Häfelfinger, A. Streitwieser, Jr., und J. S. Wright, *Ber. Bunsenges Physik. Chem.* **73**, 456 (1969)
- <sup>30</sup> H. Metzger und E. Müller, *Houben-Weyl* Bd. 1/2, S.321, G. Thieme Verlag Stuttgart (1959)
- <sup>31</sup> K. Ziegler und L. Ewald, *Liebigs Ann.* **473**, 163 (1929)
- <sup>32</sup> G. Wittig und E. Stahnecker, *Ibid.* **605**, 69 (1957)