

## Radikationen, 62 [1–3]

### Bis(dimethylamino)dibenzoheptafulven-Radikalkation

Radical Ions, 62 [1–3]

Bis(dimethylamino)dibenzoheptafulvene Radical Cation

Hans Bock\* und Bernhard Roth

Chemische Institute der Universität Frankfurt,  
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt/Main 50, FRG

Jörg Daub

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg,  
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg, FRG

Z. Naturforsch. **39b**, 771–777 (1984); eingegangen am 28. November 1983

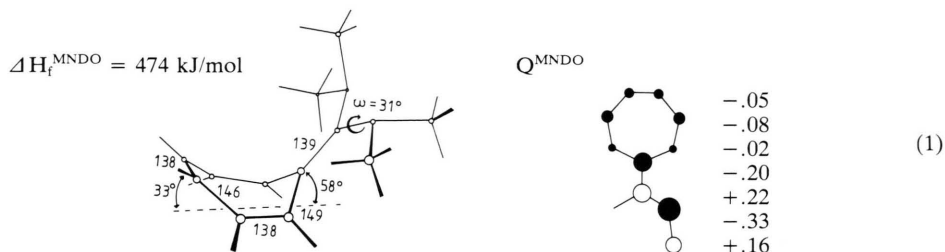
Dialkylamino-substituted  $\pi$ -Systems, Radical Cation, ESR Spectra, MO Calculations, PE Spectra

The neutral title compound, 8,8-bis(dimethylamino)dibenzo-[a,d]-heptafulvene, exhibits a first vertical ionization potential of only 6.98 eV and, therefore, can also be oxidized by  $\text{AlCl}_3$  in  $\text{H}_2\text{CCl}_2$  solution. The radical cation generated shows a complex multiplet signal pattern, which is assigned based on additional ENDOR measurements. The photoelectron (PE) and ESR spectra of the 112 valence electron molecule are interpreted by “parameter-optimized” HMO and by geometry-optimized MNDO calculations, which both suggest a non-planar  $\pi$ -type ground state with most of the charge and the spin distributed over the dibenzoheptatriene part of the radical cation.

#### Ausgangspunkt

Dimethylamino-Substitution der exocyclischen Doppelbindung von Heptafulven führt zu  $^{13}\text{C}$ -NMR-belegter „inverser Ringpolarisation“ [4]: Die starke Donator-Störung – in einem planaren HMO-Modell beträgt der Koeffizient des obersten besetzten  $\pi$ -Molekülorbitals in dieser Position  $c_{4,8} = 0,701$  (!) [5] – sollte somit eine negative Aufladung des Siebenrin-

ges [4] bewirken. Diese qualitative Argumentation ist dahingehend zu verfeinern, daß die Stammverbindungen 8,8-Bis(dimethylamino)heptafulven nach  $^1\text{H}$ -NMR-Kopplungen in einer Boot-Konformation mit alternierenden Bindungen vorliegt [4]; eine geometrie-optimierte MNDO-Rechnung (vgl. Exp. Teil) liefert folgende Struktur-Parameter und Ladungsverteilung:



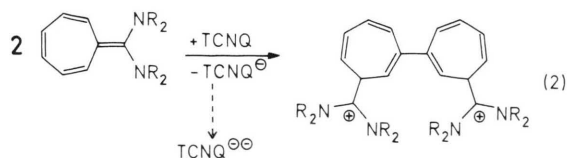
Wie ersichtlich bestätigt die Näherungsberechnung alle Annahmen: die Interplanarwinkel ergeben sich zu 33 und 58°, die Bindungslängen alternieren zwischen 138 und 149 pm, und die Siebenring-Zent-

ren sind negativ geladen. Das N-Elektronenpaar sollte um 31° aus der  $\pi$ -Ebene herausgedreht sein.

Das cyclovoltammetrisch in  $\text{H}_3\text{CCN}/\text{R}_4\text{N}^{\oplus}\text{ClO}_4^{\ominus}$  bestimmte Oxidationspotential erweist sich als irreversibel; am Halbpeak werden  $-0,42 \text{ V}$  relativ zur SCE-Referenz abgelesen [6]. Einelektronen-Transfer z. B. auf Tetracyano-*p*-chinodimethan TCNQ,

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Bock.  
0340-5087/84/0600-0771/\$ 01.00/0

dessen reversible Reduktionspotentiale +0,20 V und -0,33 V (*vs.* SCE) betragen, ist daher thermodynamisch möglich [7]. Umsetzung in präparativem Maßstab führt zu einem Reaktionsgemisch, in dem jedoch – übereinstimmend mit der irreversiblen Oxidation [8] – das zugehörige Bis(dimethylamino)heptafulven-Radikalkation nicht nachgewiesen werden kann [2, 6]. Das IR-Spektrum liefert Hinweise auf das dimere Dikation [7]:



Literaturbekannt ist [1], daß Dialkylamino-Substitution von  $\pi$ -Systemen infolge Wechselwirkungen mit energetisch niedrig liegenden Stickstoff-Elektronenpaaren – z.B. für  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{N}$  beträgt  $\text{IE}_1 = 8,44 \text{ eV}$  [9] – die ersten Ionisierungsenergien drastisch erniedrigt. Trotz leichter Oxidierbarkeit auch in Lösung sind jedoch die gegebenenfalls resultierenden Radikalkationen nicht immer persistent [10]: Während sich z.B. Wursters Blau  $\text{R}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4^\cdot-\text{NR}_2$  in Substanz isolieren läßt, dimerisieren Tetrakis(dialkylamino)allen-Radikalkationen sofort zu Dikationen oder Bis(dialkylamino)acetylene werden durch Wasserstoff-Transfer während der Oxidation in die Ethen-Radikalkationen  $\text{R}_2\text{N}-\text{HC}=\text{CH}-\text{NR}_2^\cdot$  überführt [1].

Es liegt nahe, die Dimerisierungstendenz (2) des mutmaßlichen 8,8-Bis(dimethylamino)heptafulven-Radikalkations durch zweifache [a,d]-Benzannelierung herabzusetzen [11]. Im folgenden wird über das PE-Spektrum dieses Derivates d.h. seine Radikalkation-Zustände in der Gasphase sowie über die ESR/ENDOR-Spektren seines Einelektronen-Oxidationsproduktes in Lösung berichtet.

### PE-Spektrum

Für 8,8-Bis(dimethylamino)dibenzo[a,d]heptafulven werden entsprechend seiner Summenformel  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2$  und nach einer nützlichen Faustregel für  $\text{PE}_{\text{Element}}$ - und  $1\text{H}$ -Ionisierungen [12] im He(I)-Meßbereich insgesamt 34 Banden vorausgesagt. Nur 10 von ihnen sollten  $\pi$ -artigen Radikalkation-Zuständen zuzuordnen sein, 8 dem Dibenzoheptafulven- $\pi$ -System

mit 16  $\pi$ -Elektronen und 2 den beiden Stickstoff-Elektronenpaaren. Wegen der geringen Molekülsymmetrie – bei gleichartiger Anordnung der  $\text{R}_2\text{N}$ -Gruppen bestenfalls  $\text{C}_s$  – ist des weiteren eine weitgehende „Mischung“ zahlreicher  $\text{M}^\ominus$ -Zustände unter weitgehender Delokalisierung der positiven Ladung über das Molekülgerüst zu erwarten.

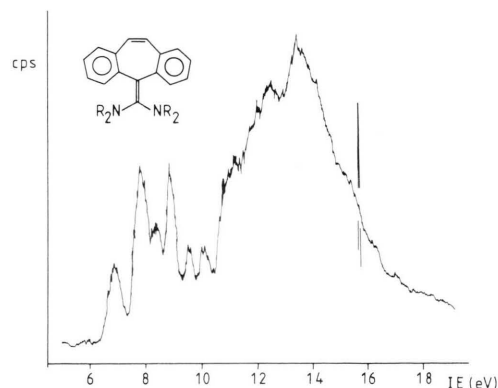


Abb. 1. He(I)-PE-Spektrum 5 bis 19 eV von 8,8-Bis(dimethylamino)dibenzo[a,d]heptafulven.

Wie ersichtlich (Abb. 1), fallen die meisten Ionisierungen im sogenannten „ $\sigma$ -Bereich“ oberhalb etwa 11 eV zu einem kaum strukturierten Hügel zusammen. Unterhalb 10,5 eV erkennt man 6 Einzelbanden, von denen die 2. und die 4. aufgrund ihrer in etwa verdoppelten Intensität jeweils 2 Ionisierungen enthalten. Von diesen 8 Ionisierungen lassen sich durch eine „molecules in molecule“-Zerlegung und anschließendem PE-spektroskopischen Vergleich ähnlicher  $\text{M}^\ominus$ -Zustände verwandter Teilverbindungen

M



[4]  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{N}$  [9]



[13]

$\text{IE}_1$ (eV)	7,69	8,44	9,25
$\text{IE}_2$ (eV)	10,22	(>12,3)	9,25
$\text{IE}_3$ (eV)	11,24		( $\geq 11,5$ )

(3)

näherungsweise 2 überwiegend dem Heptafulven- $\pi$ -System, 2 den N-Elektronenpaaren und 4 den beiden benz-annelierten Sechsring- $\pi$ -Systemen zuweisen.

Eine solche „Grob-Zuordnung“ läßt sich durch eine HMO-Berechnung mit dem Parametersatz

$$\begin{aligned} h_C &= 6,00 \text{ eV} & h_{\text{NMe}_2} &= 8,07 \text{ eV} \\ k_{\text{CC}} &= 2,60 \text{ eV} & k_{\text{CNMe}_2} &= 0,49 \text{ eV} \end{aligned} \quad (4)$$

stützen, welcher aufgrund von experimentellen Daten mit Hilfe eines PAROP-MO-Programmes optimiert wurde (vgl. Exp. Teil). Der Dimethylamino-Parameter  $h_{\text{NMe}_2}$  liegt – bedingt durch die erhebliche Molekül-Vergrößerung – unterhalb der 1. Ionisierungsenergie von Trimethylamin (3). Die noch zu diskutierende nichtplanare Anordnung sowohl des  $\pi$ -Systems wie der  $\text{R}_2\text{N}$ -Gruppen läßt sich – wie

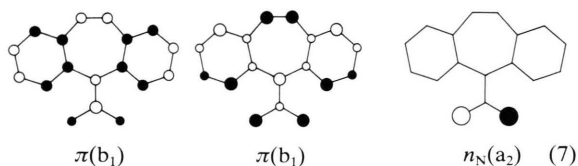
auch die zunächst unberücksichtigte Bindungsalternanz – im Gesamt-Parametersatz absorbieren oder z. B. durch Verkleinerung von  $k_{\text{CNMe}_2}$  (4) einbringen. Eine Koopmans Korrelation der vertikalen PE-Ionisierungsenergien (Abb. 1 und (6)) mit den so berechneten HMO-Eigenwerten (6)

$$\text{IE}_n^v = 0,725 + 0,916 \epsilon_J^{\text{HMO}}; \text{SE} = 0,13 \quad (5)$$

führt zu zufriedenstellend geringer Standardabweichung SE. Im einzelnen wird – unter der unzutreffenden, durch das HMO-Verfahren erzwungenen formalen Einebnung zu  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie – folgende Zuordnung vorgeschlagen:

$\text{IE}_n^v$	6,98	7,80	8,00	8,44	8,80	9,00	9,60	10,15
$\epsilon_J^{\text{HMO}}$	6,82	7,84	8,07	8,34	8,60	9,01	9,87	10,23
Zuordnung	$\pi(b_1)$	$\pi(b_1)$	$n_N(a_2)$	$n_N(b_2)$	$\pi(a_2)$	$\pi(a_2)$	$\pi(b_1)$	$\pi(b_1)$

### Die 3 Molekülorbitale niedrigster Energie

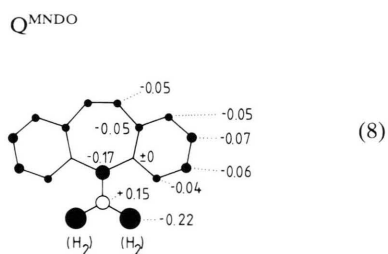
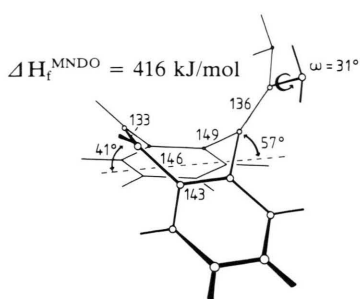


zeigen – mit Ausnahme des weitgehend lokalisierten  $n_N(a_2)$  – die Mischung der  $\pi$ -Teilsysteme (3):

So beträgt im höchsten besetzten Molekülorbital  $\pi(b_1)$  der Anteil der  $\pi_{\text{CC}}$ -Doppelbindungen des Hep-

tafulven-Gerüsts nur 50%. Hieran ändert auch eine erneute Berechnung mit einem PAROP-Parametersatz nichts, welcher die Alternanz über  $k_{\text{C-C}} = 1,71 \text{ eV}$  und  $k_{\text{C=C}} = 2,33 \text{ eV}$  berücksichtigt (vgl. (4) sowie Exp. Teil) und zu vergleichbarer Standardabweichung  $\text{SE} = 0,13$  der resultierenden Koopmans Korrelation (5) führt.

Ergänzend seien die Ergebnisse einer teil-optimierten MNDO-Berechnung für 8,8-Diaminodibenzoheptafulven zum Vergleich mit den Werten für den tetramethylierten Grundkörper (1) vorgestellt (vgl. Exp. Teil):



Während die Interplanarwinkel und die Diederwinkel zwischen N-Elektronenpaaren und  $\pi$ -System in etwa vergleichbar sind, verstärkt sich die Bindungsalternanz. Insbesondere aber wird die negative Aufladung des Heptafulven-Teilsystems durch Ab-

fluß von Elektronendichte in die annellierte Benzolringe herabgesetzt. Trotzdem sollte 8,8-Bis(dimethylamino)-dibenzo-[a,d]-heptafulven, wie an der ersten vertikalen Ionisierungsenergie von nur 6,98 eV abzulesen ist (vgl. (6) und Abb. 1), ähnlich

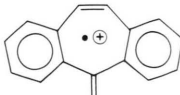
leicht ein Radikalkation bilden wie z.B. Tetramethyl-*p*-phenylendiamin (9:  $IE_1 = 6,75$  eV [14]).

### ESR/ENDOR-Spektren

Moleküle mit ersten PES-Ionisierungsenergien unterhalb von etwa 8 eV lassen sich in der Regel mit dem sauerstoff-freien selektiven Eielektronentransfer-System  $AlCl_3$  in  $H_2CCl_2$  zu Radikalkationen oxidieren [15]. Diese sollten dann persistent [10] d.h. kinetisch stabil sein, wenn wie im Falle des hier untersuchten Bis(dimethylamino)dibenzoheptafulvens das erste Halbstufen-oxidationspotential ( $E_{1/2}^{Ox} = +0,49$  V vs. SCE in  $H_3CCN/R_4N^{\oplus}ClO_4^{\ominus}$  [11]) – so wie möglichst auch das zweite [8] – reversibel sind.

Erwartungsgemäß liefert die Eielektronen-Oxidation von 8,8-Bis(dimethylamino)-dibenzo-[a,d]-heptafulven mit  $AlCl_3$  in  $H_2CCl_2$  ein bei Raumtemperatur beständiges Radikalkation. Die Interpretation seines komplexen ESR-Spektrums (Abb. 2:A) bereitete jedoch erhebliche Schwierigkeiten: Selbst bei Annahme von 12 äquivalenten Methylprotonen sind noch  $13 \cdot 3^5 \cdot 5 = 15795$  Linien zu erwarten, die im registrierten Spektrum (Abb. 2:A), wie ersichtlich, infolge von Überlagerungen und zu geringen Intensitäten auf etwa 250–300 reduziert werden. Erschwerend kommt hinzu, daß sich wegen der schlecht aufgelösten Randbereiche keine der Kopplungskonstanten unmittelbar ablesen läßt. In den  $^1H$ - und  $^{14}N$ -ENDOR-Spektren sind dagegen für die 7 nicht äquivalenten koppelnden Kerne von vornherein nur 7 Linienpaare zu erwarten, von denen bei der erzielten Spektrqualität 6 deutlich erkennbar sind. Die ENDOR-Kopplungskonstanten  $a_H$  und  $a_N$  lieferten nach geringfügiger weiterer Anpassung für 2 verschiedene Sätze von Kernzahlen bezüglich ihrer Übereinstimmung gleichwertige Simulationen (Abb. 2:B und D sowie Tab. I).

Tab. I. ESR- und ENDOR-Kopplungskonstanten für 8,8-Bis(dimethylamino)-dibenzo[a,d]heptafulven-Radikalkation.

$M^{\oplus}$	$a_X^{ESR}$ (210 K)	$a_X^{ENDOR}$ (200 K)
	0,362 ( $4^a/2^b$ H)	0,366 ( $^1H$ )
	0,300 ( $2^a/4^b$ H)	0,299 ( $^1H$ )
	0,245 (2 N)	0,238 ( $^{14}N$ )
	0,097 (12 H)	0,089 ( $^1H$ )
	0,045 (2 H)	0,041 ( $^1H$ )
	$g = 2,0028$	0,008 (2 H)

<sup>a</sup> Simulation Abb. 1: B; <sup>b</sup> Simulation Abb. 1: C.

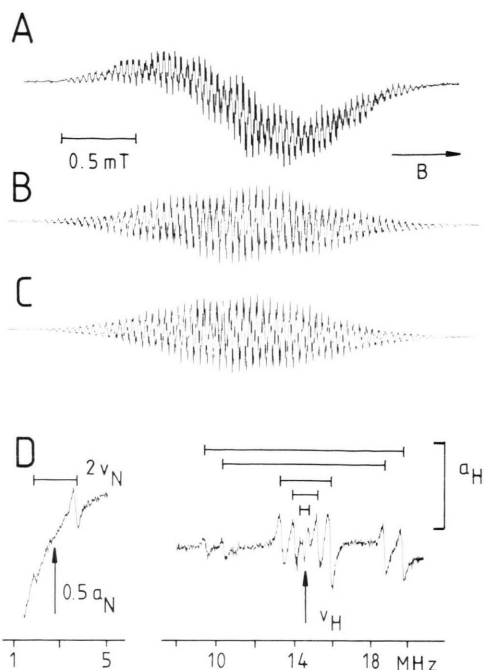
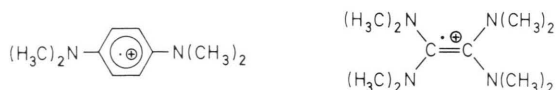


Abb. 2. ESR-Spektrum (A) des mit  $AlCl_3/H_2CCl_2$  erzeugten Radikalkations von 8,8-Bis(dimethylamino)-dibenzo-[a,d]-heptafulven bei 210 K. Die beiden gleichwertigen Simulationen erfolgten mit wechselnden Kernzahlen für die beiden größten  $^1H$ -Kopplungen (B = 4:2 und C = 2:4). Die ENDOR-Spektren (D) bei 200 K sind gemäß der Resonanzbedingung  $\nu_{ENDOR}^{\pm} = |\nu_E^{\circ} \pm a_E/2|$  für  $^{14}N$  um  $0,5 a_N$  ( $a_N/2 > \nu_N^{\circ}$ ) und für  $^1H$  um  $\nu_H^{\circ}$  ( $\nu_H^{\circ} < a_H/2$ ) aufgespalten.

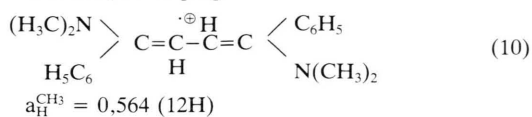
Der Diskussion der ESR/ENDOR-Daten (Tab. I) werden zum Vergleich die Kopplungskonstanten für 2 paramagnetische Species vorangestellt, die als Prototyp für dialkylamino-stabilisierte  $\pi$ -Radikalkationen gelten:



$$\begin{aligned}
 [16]: a_N &= 0,699 \text{ mT} & [17]: a_N &= 0,485 \text{ mT} \\
 a_H^{\text{Ring}} &= 0,197 \text{ mT} & a_H^{\text{CH}_3} &= 0,328 \text{ mT (12H)} \\
 a_H^{\text{CH}_3} &= 0,676 \text{ mT} & &= 0,284 \text{ mT (12H)}
 \end{aligned} \quad (9)$$

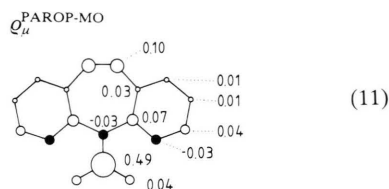
Zwei Effekte fallen ins Auge: Bei Tetrakis(dimethylamino)ethen-Radikalkation werden 2 verschiedene  $^1H$ -Kopplungskonstanten für die diastereotropen Methylgruppen gemessen. Die hier angenommene Äquivalenz aller Methylprotonen kann jedoch durch Literaturbefunde für sterisch weniger überfüll-

te dimethylamino-substituierte Radikalkationen gestützt werden, z. B. [18]



Gegenüberstellung der ESR-Daten (9) und der Meßwerte für Bis(dimethylamino)dibenzo-heptafulven-Radikalkation (Tab. I) zeigt, daß insbesondere die Stickstoff-Kopplung  $a_{\text{N}}$  deutlich geringer ist, was auf eine erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons im carbocyclischen  $\pi$ -System hinweist.

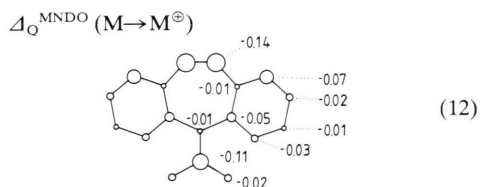
Eine Reproduktion der experimentellen Spinpopulation durch MNDO-open shell- oder PAROP-MO-Berechnungen (vgl. Exp. Teil) gelingt nicht: Bei den Versuchen, die unbekannt Struktur des noch 87 Valenzelektronen enthaltenden Modell-Radikalkations von Bis(amino)dibenzoheptafulven (8) durch teilweise Geometrieoptimierung einzugrenzen, führt die Einebnung des  $\text{>C=C(NH}_2\text{)}_2$ -Molekülteils zwar zu einer Stabilisierung um  $\Delta H_f^{\text{MNDO}} = 28$  kJ/mol, gleichzeitig übersteigt die Summe  $\langle s^2 \rangle = 1,8$  den Sollwert  $s(s+1) = 0,75$  um mehr als das Doppelte. Eine HMO/McLachlan-Berechnung mit dem für die Zuordnung des PE-Spektrums optimierten PAROP-Parametersatz (4) liefert folgende Spindichten:



Wie ersichtlich, wird das experimentelle Muster von 3 großen und 2 kleinen  $^1\text{H}$ -Kopplungen wiedergegeben, die Beträge fallen dagegen zu gering aus ( $|Q| = 2,5$  mT). Die Diskrepanzen sind vermutlich auf die nicht explizit berücksichtigten Strukturänderungen bei der Elektronenentnahme  $\text{M} \rightarrow \text{M}^{\oplus}$  zurückzuführen. Die relativ hohe Spinpopulation an der  $\text{HC}=\text{CH}$ -Bindung des 7-Ringes läßt hier die größte Kopplung  $a_{\text{H}}$  erwarten und würde somit zwischen den beiden gleichwertigen Simulationen zugunsten der zweiten mit  $a_{\text{H}}=0,36$  (2H) und  $a_{\text{H}}=0,30$  (4H) entscheiden (Abb. 2: C und Tab. I: b). Die zu erwartende große  $^{13}\text{C}$ -Kopplung für das externe  $\pi_{\text{C}}$ -Zentrum hoher Spindichte kann wegen der nur

schlecht aufgelösten Außenränder des ESR-Spektrums nicht identifiziert werden. Die berechnete geringe Spindichte an den Stickstoff-Zentren würde die gegenüber *p*-Phenylendiamin (9:  $a_{\text{N}} = 0,699$  mT) deutlich kleinere Kopplung  $a_{\text{N}}$  (Tab. I) verständlich machen.

Zusammenfassend sei festgestellt: 8,8-Bis(dimethylamino)dibenzo[a,d]heptafulven kann – wie aufgrund der geringen ersten PES-Ionisierungsenergie von nur 6,98 eV erwartet – mit  $\text{AlCl}_3$  in  $\text{H}_2\text{CCl}_2$  zu einem bei Raumtemperatur mehrere Stunden stabilen Radikalkation oxidiert werden. Die Differenz der MNDO closed und open shell-Ladungsdichten für die unmethylierte Modell-Verbindung  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}(\text{NH}_2)_2$  und ihr Radikalkation:



zeigt, daß die positive Ladung – bei gewisser Bevorzugung der  $\text{HC}=\text{CH}$ -Bindung des 7-Ringes und des externen  $\pi_{\text{C}}$ -Zentrums – über das ganze Molekül verteilt wird, wofür auch die experimentell bestimmten Spinpopulationen sprechen. Die ESR/ENDOR-Spektren erlauben keine Aussage über Strukturänderungen bei der Oxidation des Neutralsmoleküls von maximal  $\text{C}_s$ -Symmetrie zu einem Radikalkation; diese können wegen der prohibitiven Molekülgröße auch nicht durch eine vollständige Geometrieoptimierung mit Hilfe von MNDO-Rechnungen angenähert werden.

## Experimenteller Teil

### 8,8'-Bis(dimethylamino)dibenzo[a,d]-heptafulven

Die Darstellung erfolgt nach [7, 11] durch Umsetzung von Dibenzo[a,d]cyclohepten-1-carbonsäuredimethylamid mit Tetrakis(dimethylamino)titan bei 180 °C. Die Reinheitskontrolle erfolgte durch Schmp. (93 °C [19]),  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ : 2,45 (s, 12,  $-\text{CH}_3$ ), 6,85 (s, 2, 10-H und 11-H), 7,00–7,31 (m, 8, 1-H–4-H und 6-H–9-H) sowie Elementaranalyse:

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2$  (290,4)

Ber. C 82,72 H 7,64 N 9,65,

Gef. C 82,89 H 6,62 N 9,47.

Das He(I)–PE-Spektrum wird mit einem Leybold/Heraeus-UPG-200-Spektrometer mit beheiztem Einlaß-System aufgenommen; die Eichung erfolgte mit Xe ( $^2P_{3/2}$ : 12,13 eV) und Ar ( $^2P_{3/2}$ : 15,76 eV).

Die Herstellung der ESR/ENDOR-Proben erfolgte in einer mit seitlichen Ansätzen versehenen ESR-Meßküvette. Zunächst werden unter N<sub>2</sub> jeweils etwa 0,1 g Substanz und AlCl<sub>3</sub> eingebracht, anschließend an einer Hochvakuum-Anlage evakuiert und aus einer Falle das Lösungsmittel CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (aufbewahrt über AlCl<sub>3</sub>) aufkondensiert. Nach Abschmelzen wird die Oxidation durch Auftauen des Lösungsmittels in einem Kühlbad von –50 °C in Gang gebracht und gegebenenfalls durch gelindes Erwärmen beschleunigt. Die entstehende, braungefärbte Lösung enthält das bei Raumtemperatur einige Stunden beständige Radikalkation. Zur Verbesserung der Auflösung sowie zur ENDOR-Messung kann die Konzentration durch Einkondensieren überschüssigen Lösungsmittels aus einem seitlichen Ansatz der Meßküvette verringert werden.

ESR-Spektren werden mit einem VARIAN E9 sowie einem BRUKER 220D-Spektrometer registriert. Zur Feldeichung und g-Faktor-Bestimmung am VARIAN E9-Gerät diente das Perylen-Radikalanion in THF [20]; am BRUKER-Gerät ein Gaußmeter.

ENDOR-Spektren werden mit der Zusatzausrüstung des BRUKER 220D-Spektrometers aufgenommen. Die Radiofrequenz-Einstrahlung erfolgte im Bereich 2–20 MHz bei etwa 150 W Leistung.

ESR-Spektrensimulationen konnten mit Hilfe des Programms ESPLIT [21, 22] an der DEC 1091 des Hochschulrechenzentrums erzielt werden; die Aufzeichnung erfolgt mit einem Hewlett Packard 7220S-Plotter.

Zu MNDO-closed und open shell-Berechnungen diente eine an die DEC 1091 des Hochschulrechenzentrums sowie an die VAX 11/750 des Arbeitskreises adaptierte Version des MNDO-Programmes von M. J. S. Dewar und W. Thiel [23].

HMO-Rechnungen zur näherungsweise Wiedergabe von PES-Ionisierungsenergien und ESR-Kopplungskonstanten werden mit Hilfe des Programmes PAROP [3] an der DEC 1091 des Hochschulrechenzentrums durchgeführt. Das PAROP-Programm bestimmt ausgehend entweder von Standard-HMO-Parametern [5, 24] oder z. B. von experimentellen Ionisierungsenergien ( $h_N = 8,44$  eV, vgl. Text) denjenigen Parameter-Satz, der Meßwerte wie Ionisierungsenergien oder Kopplungskonstanten am besten reproduziert. Die Ionisierungsenergien werden den HMO-Eigenwerten (in eV) *via* Koopmans Theorem gleichgesetzt [3], die ESR-Kopplungskonstanten nach der McConnell-Beziehung [25]

$$a_X = |Q| \cdot \rho_X \quad (13)$$

aus HMO- oder McLachlan[26]-Spindichten  $\rho_X$  berechnet. Als Kriterium der Übereinstimmung dient die Fehlerquadratsumme zwischen gemessenen und berechneten Größen, die als Funktion der HMO-Parameter nach einem Gradienten-Suchverfahren [27] optimiert wird.

Für den hier vorliegenden Fall einer aromatischen Verbindung mit –N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Gruppen eignen sich folgende HMO-Parameter als Startwerte:

$$\begin{aligned} h_C &\sim 6,5 \text{ eV}, k_{CC} \sim 2,7 \text{ eV} \\ h_N &\sim 8,2 \text{ eV} \end{aligned} \quad (14)$$

Dabei entspricht die Summe  $h_C + k_{CC}$  der 1. Ionisierungsenergie von Benzol (9,25 eV);  $k_{CC}$  der Differenz zwischen 1. und 2. Ionisierung (12,2–9,25 eV). Der Parameter  $h_N$  ist der 1. Ionisierungsenergie von Trimethylamin (8,44 eV) angenähert. Weitere Heteroatom-Parameter  $k_{CN}$ - oder  $k_{CC}$ -Werte für Einfachbindungen sind gegenüber dem  $k_{CC}$ -Wert von 2,7 eV für aromatische Bindungen zu verkleinern.

Die Untersuchungen wurden vom Land Hessen und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Frau C. Trieschmann danken wir für eine Probe von Bis(dimethylamino)dibenzo[a,d]heptafulven.

- 
- [1] 61. Mitteilung: H. Bock, W. Kaim, M. Kira, L. René und H. G. Viehe, Z. Naturforsch. **39b**, 763 (1984).  
 [2] Zugleich 14. Mitt. über Fulvene mit inverser Ringpolarisation. – 13. Mitt. W. Bauer, J. Daub, E. Eibler, A. Gieren, V. Lamm und H. Lotter, Chem. Ber., im Druck.  
 [3] Teil der Dissertation B. Roth, Universität Frankfurt 1983.  
 [4] W. Bauer, J. Betz, J. Daub, L. Jakob, W. Pickl und K. Rapp, Chem. Ber. **116**, 1154 (1983).  
 [5] Vgl. hierzu E. Heilbronner und H. Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendung, Bd. III, Verlag Chemie, Weinheim 1970, S. 135.  
 [6] W. Bauer, J. Daub, A. Hasenhündl, K. M. Rapp und P. Schmidt, Tetrahedron Lett. **22**, 2977 (1981).  
 [7] J. Daub, A. Hasenhündl und K. M. Rapp, Chem. Ber. **115**, 2643 (1982) und Lit. zit.  
 [8] Vgl. z. B. S. F. Nelsen und C. R. Kessel, J. Am. Chem. Soc. **99**, 2392 (1977).  
 [9] Vgl. die Zusammenstellung in H. Bock, W. Kaim und M. Kira, J. Organomet. Chem. **164**, 295 (1979) sowie Lit. zit.  
 [10] D. Griller und K. U. Ingold, Acc. Chem. Res. **9**, 13 (1976).  
 [11] Dissertation C. Trieschmann, Universität Regensburg 1982.

- [12] Vgl. z. B. H. Bock und B. G. Ramsey, *Angew. Chem.* **85**, 773 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12**, 734 (1983) und Lit. zit.
- [13] K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki und S. Iwata, *Handbook of HE I Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules*, Japan Scientific Societies Press, Tokyo, and Halsted Press, New York 1980.
- [14] H. Bock und W. Kaim, *Chem. Ber.* **111**, 3843 (1978) und Lit. zit. Vgl. z. B. auch R. Egdell, J. C. Green und C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* **33**, 600 (1975).
- [15] Vgl. z. B. H. Bock und W. Kaim, *Acc. Chem. Res.* **15**, 9 (1982) und Lit. zit.
- [16] J. R. Bolton, A. Carrington und J. dos Santos-Veiga, *Mol. Phys.* **5**, 615 (1963).
- [17] K. Kuwata und D. H. Geske, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2101 (1964).
- [18] J. M. Fritsch, H. Weingarten und J. D. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 4038 (1970).
- [19] J. Daub, A. Merz und C. Trieschmann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [20] K. Scheffler und H. B. Stegmann, *Elektronenspinresonanz*, Springer Verlag, Berlin 1970.
- [21] S. Richter, C. Daul und A. V. Zelewsky, *Inorg. Chem.* **15**, 943 (1976).
- [22] W. Kaim, Dissertation, Frankfurt 1977.
- [23] M. J. S. Dewar und W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4899 (1977).
- [24] A. Streitwieser, *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, Wiley & Sons, New York 1967.
- [25] H. McConnell und D. B. Chesnut, *J. Chem. Phys.* **28**, 107 (1958).
- [26] A. D. McLachlan, *Mol. Phys.* **3**, 233 (1960).
- [27] R. Fletcher und M. J. D. Powell, *Comput. J.* **6**, 163 (1963).