

Notiz zur transanularen n/π -Wechselwirkung in 2,5-Dihydrofuran¹⁾

Hartmut Schmidt und Armin Schweig*

Fachbereich Physikalische Chemie der Universität Marburg/L.,
D-3550 Marburg/Lahn, Biegenstraße 12

Eingegangen am 24. Oktober 1973

In einer kürzlich erschienenen Arbeit²⁾ war auf eine erhebliche (Aufspaltung ~ 1.4 eV) transanulare Wechselwirkung zwischen dem einsamen Elektronenpaar am Sauerstoffatom (n_π -MO) und dem π -MO in 2,5-Dihydrofuran (**1**) geschlossen worden. Dieses Ergebnis beruht auf zwei nicht zutreffenden Voraussetzungen: Vernachlässigung der hyperkonjugativen Kopplung zwischen den n_π - und π -MOs und einer überschätzten induktiven Wirkung (-0.8 eV) des Sauerstoffatoms auf das π -MO in **1**.

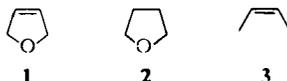


Abb. 1 zeigt die Photoelektronen(PE)-Spektren von **1** und Tetrahydrofuran (**2**). Unsere Ergebnisse bestätigen die gemessenen vertikalen Ionisierungspotentiale (IPs) (vgl. jedoch Fußnote³⁾) und die Zuordnung²⁾ der PE-Banden zu den n_π - und π -MOs, nicht jedoch die bindungstheoretischen Schlüsse^{2,4)}.

Besonders auffällig an **1** ist die ungewöhnlich tiefe Lage ($\cdot 10.57$ eV) des n_π -MO (zum Vergleich: **2** = -9.65 eV, $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{O}$ = -9.52 eV⁷⁾, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ = -9.63 eV⁷⁾ und $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ = -10.04 eV⁷⁾) und die Form des zugehörigen MO (MINDO/2⁸⁾-Methode; vgl. das Korrelationsdiagramm der Abb. 2), zu dem die Methylengruppen in 2- und 5-Stellung praktisch nichts beitragen. Beide Ergebnisse folgen zwanglos aus der hyperkonjugativen Wechselwirkung geeigneter Basis-MOs, nämlich des hyperkonjugationsfreien n_π -MO mit den π_1 - und π_2 -MOs des *cis*-Butens (**3**). Das π_1 -MO von **3** liegt bei -9.33 eV⁹⁾ (Cyclopenten bei -9.10 eV¹⁰⁾). Die Energie des hyperkonjugationsfreien n_π -MO (-10.7 ± 0.2 eV) gewinnen wir durch Extrapolation ($n \rightarrow 0$) der entsprechenden Energien in den Dialkyläthern $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2\text{O}$. Durch hyperkonjugative Wechselwirkung zwischen den beiden Basis-MOs π_1 und n_π sollte das π_1 -MO destabilisiert und das n_π -MO stabilisiert werden⁶⁾. Die er-

1) 39. Mitteilung über „Theorie und Anwendung der Photoelektronenspektroskopie“. — 38. Mitteilung: A. Schweig und W. Thiel, J. Electron. Spectrosc., im Druck.

2) A. D. Bain, J. C. Bünzli, D. C. Frost und L. Weiler, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 291 (1973).

3) Ein zweiter Ionisationsbereich im PE-Spektrum von **2** beginnt nicht bei $10.0^2)$, sondern bei 11.0 eV.

4) Professor Weiler informierte uns, daß eine Neuinterpretation seiner ²⁾ CNDO/2 ⁵⁾ Rechnungen an **1** die von uns⁶⁾ für 2,5-Dihydrothiophen bewiesene und für **1** vermutete hyperkonjugative statt transanulare n/π -Wechselwirkung bestätigt.

5) J. A. Pople und D. L. Beveridge, Approximate Molecular Orbital Theory, McGraw-Hill, New York 1970.

6) H. Schmidt und A. Schweig, Tetrahedron Lett. **1973**, 1437.

7) H. Schmidt und A. Schweig, unveröffentlichte Ergebnisse.

8) M. J. S. Dewar, The Molecular Orbital Theory, McGraw-Hill, New York 1969.

9) A. Schweig, U. Weidner und G. Manuel, Angew. Chem. **84**, 899 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 837 (1972).

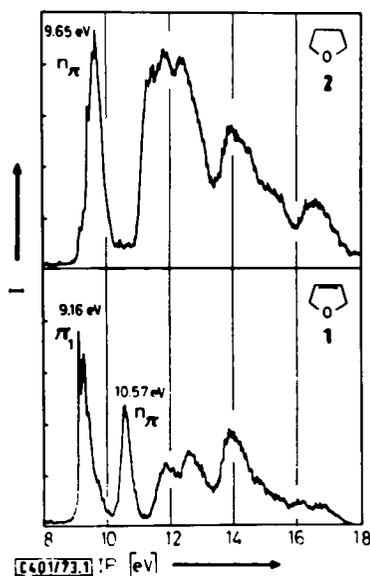


Abb. 1. Photoelektronenspektren¹¹⁾ von Tetrahydrofuran und 2,5-Dihydrofuran

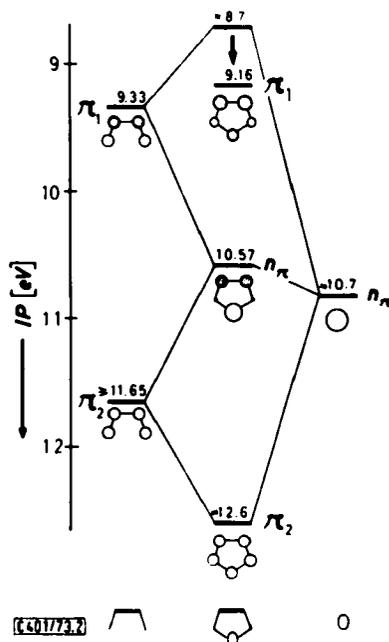


Abb. 2. Korrelationsdiagramm der obersten besetzten MOs in *cis*-Buten, 2,5-Dihydrofuran und im „Sauerstoffatom“ (vgl. Text). Der auf das π_1 -Niveau weisende Pfeil stellt die induktive Wirkung des Sauerstoffatoms dar

wartete Aufspaltung wird nicht beobachtet (Abb. 2). Das hat zwei Ursachen: Die hyperkonjugative Destabilisierung des π_1 -MO wird durch die stabilisierende induktive Wirkung des Sauerstoffatoms kompensiert. Anhand der PE-Spektren von 7-Oxabicyclo[2.2.1]heptan²⁾, 7-Oxabicyclo[2.2.1]hept-2-en²⁾ und Bicyclo[2.2.1]hept-2-en¹²⁾ sowie MINDO/2⁸⁾-Rechnungen an diesen Systemen schätzen wir für diese induktive Wirkung in **1** maximal -0.45 eV ab. Die andererseits erwartete hyperkonjugative Stabilisierung des n_π -MO in **1** unterbleibt, weil das n_π -MO wegen seiner tiefen Lage ebenfalls mit dem π_2 -MO des *cis*-Butens eine hyperkonjugative Wechselwirkung eingeht. Da das n_π -MO mit dem π_1 -MO bindend und mit dem π_2 -MO antibindend hyperkonjugativ koppelt, bleibt dieses in **1** in seiner Energie unverändert und weist keine Beiträge (Kompensation der Beiträge der π_1 - und π_2 -MOs des *cis*-Butens an dieser Stelle) der Methylengruppen auf.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

¹⁰⁾ P. Bischof und E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta **53**, 1677 (1970).

¹¹⁾ Die He I (584 Å)-Photoelektronenspektren wurden mit dem Perkin-Elmer PS-18 Spektrometer aufgenommen.

¹²⁾ P. Bischof, J. A. Hashmall, E. Heilbronner und V. Hornung, Helv. Chim. Acta **52**, 1745 (1969).