

Photoelektronenspektren und Moleküleigenschaften, XXXII¹⁾

n/π -Konjugation in heterosubstituierten Äthylenen

Hans Bock*, Gerhard Wagner*, Klaus Wittel*, Jürgen Sauer** und Dieter Seebach***

Chemische Institute der Universitäten Frankfurt*, D-6000 Frankfurt (Main) 70, Theodor-Stern-Kai 7, Regensburg** und Gießen***

Eingegangen am 12. Februar 1974

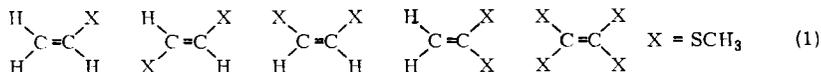
Die Photoelektronen(PE)-Spektren von mono-, di- und tetrasubstituierten Äthylenen mit Substituenten SCH₃, OCH₃ und N(CH₃)₂ geben Auskunft über das Ausmaß der n/π -Konjugation. In den zur Zuordnung verwendeten MO-Modellen sind besonders bei den Thio-Derivaten antibindende Orbitale zu berücksichtigen. Die aus den PE-Daten erhaltenen Parameter erlauben z. B., Ionisierungsenergien anderer gleichartig substituierter π -Systeme vorherzusagen. Einflüsse der Molekülgeometrie und der Methylgruppen-Hyperkonjugation werden anhand von EHMO- und CNDO-Rechnungen abgeschätzt.

Photoelectron Spectra and Molecular Properties, XXXII¹⁾

n/π -Conjugation in Heterosubstituted Ethylenes

The photoelectron (PE) spectra of mono-, di- and tetrasubstituted ethylenes with SCH₃, OCH₃, N(CH₃)₂ substituents furnish information on the n/π -conjugation. The MO models used in the assignment have to be extended to include antibonding orbitals, especially for the thio derivatives. The parameters obtained from the PE data render possible, for example, to predict ionization potentials of other similarly substituted π -systems. Effects of molecular geometry and of methyl group hyperconjugation are estimated by means of EHMO- and CNDO-calculations.

Die vollständige Zuordnung der bandenreichen PE-Spektren von Halogenäthylenen²⁾ ergab, wie geeignet dieses einfache π -System ist, um Substituenteneffekte zu charakterisieren. Die erhaltenen MO-Parameter lassen sich auf ähnliche Moleküle übertragen. Aus diesem Grunde war es wünschenswert, auch für andere, häufig vorkommende Substituenten-Gruppen wie SR, OR oder NR₂ die n/π -Konjugation PE-spektroskopisch zu untersuchen. Hierüber wird im folgenden berichtet, gegliedert nach Substitutionstypen



und nach Substituententypen X = OR, NR₂, untersucht an den wegen ihres internen Standards²⁾ hierfür besonders geeigneten 1,1-Derivaten.

¹⁾ XXXI. Mitteil.: H. Bock, Lecture Abstr. Chem. Soc. Japan V, 27 (1974).

²⁾ K. Wittel und H. Bock, Chem. Ber. 107, 317 (1974).

A. Methylthio-substituierte Äthylene

Neuere Elektronenbeugungs-Untersuchungen³⁾ belegen, daß Methylthioäthylen in der Gasphase als 2:1-Gemisch der *s-cis*-Konformation (C_2) und einer Konformation (C_1) mit Torsionswinkel $\omega \simeq 106^\circ$ vorliegt. Den Einfluß der Molekülgeometrie auf die ersten Orbitalenergien zeigt das mit einem modifizierten CNDO-Verfahren⁴⁾ berechnete Korrelations-Diagramm (Abb. 1).

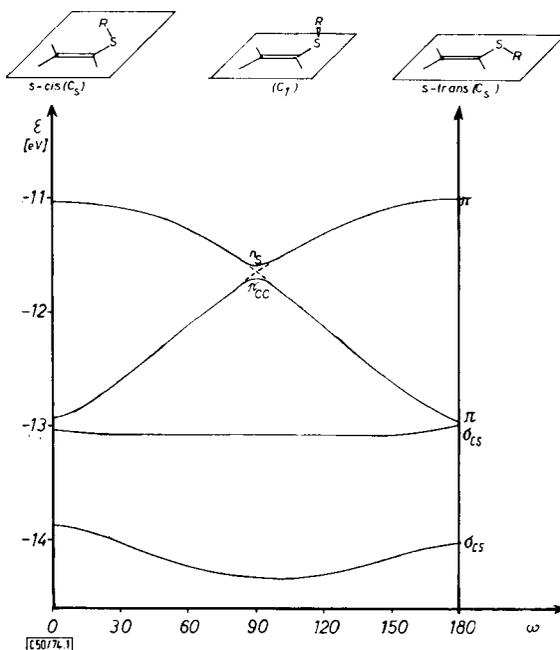


Abb. 1. Orbitalenergien von Methylthioäthylen nach modifizierten CNDO-Rechnungen bei Variation des Torsionswinkels ω

Wie ersichtlich, wird von den beiden π -Orbitalen nur das zweite nennenswert beeinflusst; die darauf folgenden σ_{CS} -Orbitale bleiben nahezu konstant. In den nichtebenen C_1 -Konformationen haben alle Orbitale die Symmetrierasse a , und das Korrelations-Diagramm spiegelt daher das Kreuzungsverbot wider. Bei vernachlässigbar kleiner Wechselwirkung zwischen dem Schwefel-Elektronenpaar n_S und dem Äthylen- π -System $\pi_{C=C}$ würde man im PE-Spektrum Ionisierungen bei 8.8 eV (n_S) und 10.5 eV⁵⁾ ($\pi_{C=C}$) erwarten, wovon letztere durch Hyperkonjugation mit der σ_{CS} -Bindung erniedrigt sein könnte. Für eine solche Bandenüberlagerung im Verhältnis 2:1 findet sich im PE-Spektrum jedoch kein Anhaltspunkt. Aus diesem Grund wird auch für die anderen mono- und disubstituierten Derivate — Elektronenbeu-

³⁾ S. Samdal und H. M. Seip, Acta Chem. Scand. **25**, 1903 (1971).

⁴⁾ J. Kroner, D. Proch, W. Fuß und H. Bock, Tetrahedron **28**, 1585 (1972).

⁵⁾ Vgl. z. B. D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker und C. R. Brundle, Molecular Photoelectron Spectroscopy, Wiley-Interscience, New York 1970.

gungs-Untersuchungen an *trans*-1,2-Bis(methylthio)äthylen⁶⁾ oder Methoxyäthylen⁷⁾ belegen auch hier Konformeren-Gemische mit überwiegend planaren Anteilen – eine ebene Struktur der Diskussion zugrunde gelegt. Für Tetrakis(methylthio)äthylen schließen Kalottenmodelle eine ebene Konformation wegen sterischer Behinderung aus.

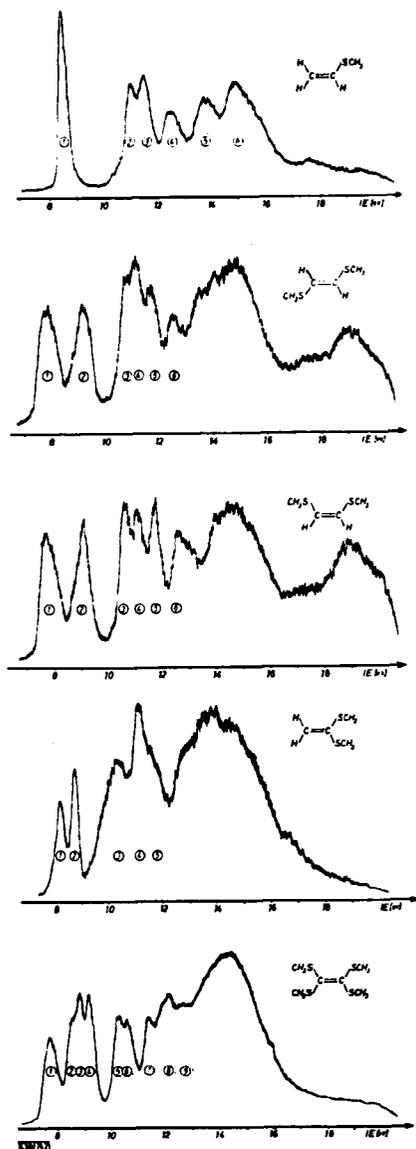


Abb. 2. PE-Spektren von methylthio-substituierten Äthylenen

⁶⁾ P. Jandal, S. Samdal und H. M. Seip, 8. nordiske strukturkjemikermøte, Bergen 1972.

⁷⁾ N. L. Owen und H. M. Seip, Chem. Phys. Lett. 5, 162 (1970).

Die PE-Spektren der methylthio-substituierten Äthylene zeigt Abb. 2, ihre vertikalen Ionisierungsenergien enthält Tab. 1.

Tab. 1. Vertikale Ionisierungsenergien (eV) von methylthio-substituierten Äthylenen (X = SCH₃)

IE _n					
n = 1	8.45	7.85	7.80	8.2	7.75
2	11.0	9.20	9.15	8.8	8.58
3	11.5	10.85	10.65	10.4	8.85
4	12.5	11.2	11.15	11.1	9.20
5	13.8	11.75	11.85	11.8	10.30
6	14.9	12.6	12.6		10.60
7					11.40
8					12.2
9					12.75

Die Zuordnung der π -Ionisierungen gelingt durch Spektrenvergleich unter Zuhilfenahme der Knotenregel⁸⁾. Qualitative π -Orbital-Diagramme für die verschiedenen thio-substituierten Äthylene sind in Abb. 3 dargestellt.

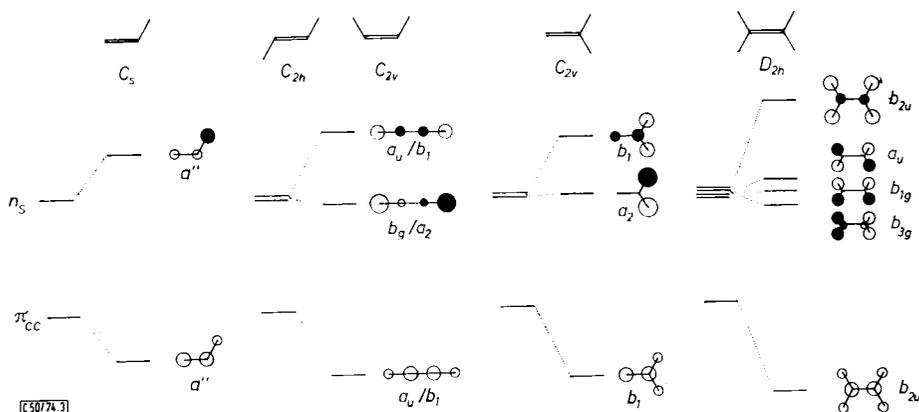


Abb. 3. Qualitative π -Orbital-Diagramme für thio-substituierte Äthylene

Demnach sind in den PE-Spektren zwei π -Ionisierungsbereiche zu erwarten: für Orbitale mit überwiegendem n_s -Anteil zwischen 7.5 und 9.5 eV und für die vollständig bindenden Orbitale mit weitgehendem $\pi_{C=C}$ -Charakter zwischen 11 und 12 eV. Nicht berücksichtigt sind in Abb. 3 die σ_{CS-C} -Ionisierungen, die sich z. B. im Dimethyl-

⁸⁾ Vgl. z. B. E. Heilbronner und H. Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendung, Bd. I, S. 206, Verlag Chemie, Weinheim 1970.

sulfid⁹⁾ bei 11.2 und 12.5 eV finden. Eine sichere Zuordnung der π -Ionisierungen gelingt daher nur im n_S -Bereich; für die höheren π -Ionisierungsenergien lassen sich aus Abschätzungen lediglich gewisse Anhaltspunkte gewinnen. Geht man z. B. von einer n_S -Ionisierungsenergie von 8.8 eV aus, so beträgt die π -Aufspaltung $\Delta\pi$ im Methylthioäthylen etwa 0.4 eV, und das zweite π -Orbital sollte sich bei $-\pi$ -Ionisierungsenergie von Äthylen beträgt 10.51 eV⁵⁾ $-\pi_{C=C} + \Delta\pi = 10.5 + 0.4 = 10.9$ eV finden. Ein Vergleich mit den Werten aus Tab. 1 ergibt demzufolge, daß vermutlich die Bande bei 11.0 eV dem zweiten π -Orbital im Methylthioäthylen zuzuordnen ist. Entsprechende Abschätzungen für die anderen Derivate führen zu dem Schluß, daß in den disubstituierten mindestens ein, im tetrasubstituierten mindestens zwei σ_{CSC} -Orbitale zwischen den π -Orbitalbereichen liegen sollten. Hingewiesen sei bereits an dieser Stelle darauf, daß für die genauen Zuordnungen auch die Wechselwirkungen mit dem unbesetzten $\pi_{C=C}^*$ -Orbital zu berücksichtigen sind. Eine Interpretation der Ionisierungsenergien $IE > 12$ eV wäre nur anhand von Rechnungen möglich; da sich die berechneten Werte jedoch an den wenig strukturierten PE-Spektren nicht eindeutig überprüfen lassen, soll hier auf eine weitergehende Zuordnung verzichtet werden.

Eine erfreuliche Bestätigung des π -Charakters der ersten beiden Ionisierungen in den 1,2-Bis(methylthio)äthylenen liefern die Charge Transfer-Anregungsenergien ihrer Donator-Akzeptor-Komplexe mit Tetracyanäthylen (Tab. 2). TCNE kann mit Schwefelverbindungen sowohl π - als auch n_S -Komplexe bilden¹⁰⁾.

Tab. 2. CT-Bandenmaxima ν_m^{CT} (cm^{-1}), PE-Ionisierungsenergien IE_{exp} (eV) und berechnete Vergleichswerte IE_{ber} (eV)

	ν_m^{CT}	IE_{exp}	IE_{ber}	
			π -Komplex ^{a)}	n_S -Komplex ^{b)}
	14500	7.80	7.71	7.07
	26300	9.15	9.28	10.21
	14500	7.85	7.71	7.07
	27200	9.20	9.40	10.45

a) π -Regression^{10,11)}: $IE(eV) = 5.77 + 1.34 \cdot 10^{-4} \nu_m^{CT}(cm^{-1})$.

b) n_S -Regression^{9,10)}: $IE(eV) = 3.21 + 2.66 \cdot 10^{-4} \nu_m^{CT}(cm^{-1})$.

Ein Vergleich der Tabellenwerte bestätigt eindeutig, daß die PE-Ionisierungsenergien mit den Charge Transfer-Anregungsenergien nur über die an Benzol-Derivaten geeichte π -Regression^{10,11)}, nicht aber über die an Alkylsulfiden geeichte n_S -Regression^{9,10)} korreliert werden können.

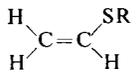
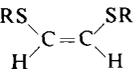
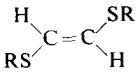
⁹⁾ G. Wagner und H. Bock, Chem. Ber. **107**, 68 (1974).

¹⁰⁾ H. Bock und G. Wagner, Angew. Chem. **84**, 119 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 150 (1972).

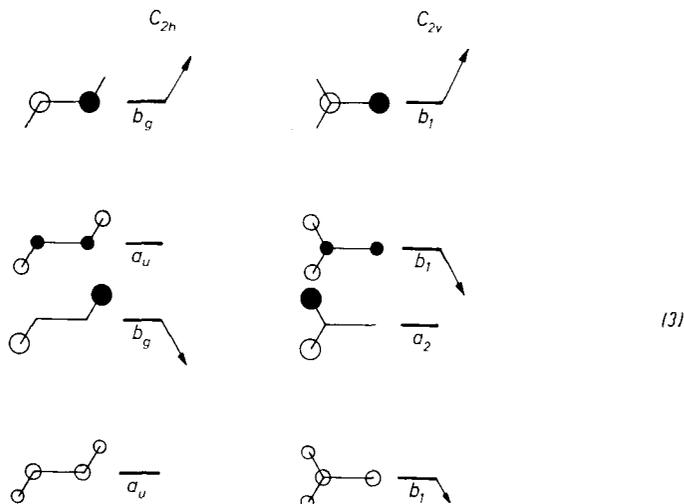
¹¹⁾ H. Bock, G. Wagner und J. Kroner, Chem. Ber. **105**, 3850 (1972).

B. MO-Parametrisierung und Vergleich 1,1-substituierter Äthylene

Für die Parametrisierung von PE-Spektren haben sich insbesondere LCBO (Linear Combination of *Bond Orbitals*)-Modelle sehr bewährt^{2, 12)}. Die Anwendbarkeit eines solchen Modells, das nur besetzte Orbitale berücksichtigt, ist wesentlich vom energetischen Abstand zu den antibindenden Orbitalen abhängig. Thio-substituierte Äthylene haben jedoch relativ geringe UV-Anregungsenergien:

$\nu(\text{cm}^{-1})$			
$\epsilon(1/\text{mol cm})$			
ν_1/ϵ_1	(42600/5750) sh	(36000/4100) sh	36650/10600
ν_2/ϵ_2	44000/11600	39100/9500	

Die daher notwendige Erweiterung der LCBO-Modelle (Abb. 3) führt zum HMO-Modell (3):



Die PE-spektroskopischen Befunde (Tab. 1) sind hiermit im Einklang: So werden für das 1,1-Derivat eine π -Aufspaltung $\Delta\pi = 0.6 \text{ eV}$ und für die 1,2-substituierten Derivate $\Delta\pi = 1.35 \text{ eV}$ gefunden. Dieser Unterschied ist nach (3) auf den Einfluß des unbesetzten $\pi_{\text{C}^*}^*$ -Orbitals zurückzuführen, das in der 1,1-Verbindung die Symmetrie b_1 , in der *trans*-Verbindung jedoch die Symmetrie b_g aufweist. Während die Beimischung dieses Orbitals im 1,2-Derivat die Aufspaltung $\Delta\pi$ vergrößert, verkleinert sich der π -Abstand im 1,1-substituierten Äthylen.

¹²⁾ Vgl. H. Bock und B. G. Ramsey, *Angew. Chem.* **85**, 773 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 734 (1973), oder M. Beez, G. Bieri, H. Bock und E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **56**, 1028 (1973).

Für eine Parametrisierung geht man nach (3) zweckmäßig vom unbeeinflussten $2a_u$ -Orbital der *trans*-Verbindung und dem internen Standard $1a_2$ des 1,1-Derivats aus. Als Ausgangsorbitale werden verwendet $a_S = -IE_2(1,1\text{-Derivat}) = -8.8 \text{ eV}$ und $a_{C=C} = -IE_1(C_2H_4) = -10.51 \text{ eV}$. Der Wechselwirkungsparameter β_{CS} ergibt sich aus der Hückel-Determinante (4) für die beiden symmetriegerechten a_u -Linear-

$$\begin{vmatrix} a_S - \varepsilon & \beta_{CS} \\ \beta_{CS} & a_{C=C} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (4)$$

$$\beta_{CS} = -\sqrt{(a_S + IE_1) \cdot (a_{C=C} + IE_1)}$$

kombinationen des *trans*-Derivates aus den Ausgangsorbitalen $\pi_{C=C}$ und n_S^+ zu $\beta_{CS} = -1.6 \text{ eV}$. Nimmt man ferner — ausgehend von der Äthylen- π -Ionisierungsenergie $IE(\pi) = 10.51 \text{ eV}$ — für $a_C^\pi = -6.0 \text{ eV}$ und $\beta_{CC}^\pi = -4.5 \text{ eV}$ an (vgl. hierzu l. c. 13)), so erhält man insgesamt einen Parametersatz, der für alle methylthio-substituierten Äthylene gute Übereinstimmung von berechneten und gemessenen Ionisierungsenergien liefert (Abb. 4).

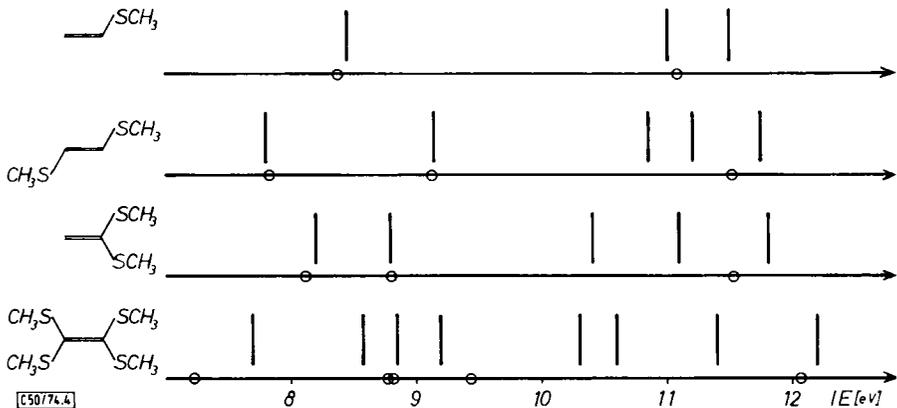


Abb. 4. Berechnete (○) und gemessene (|) Ionisierungsenergien von Methylthioäthylenen

Offensichtlich erfaßt das HMO-Modell die n/π -Konjugation in Thioäthylenen zufriedenstellend. Dabei erkennt man, daß zwischen den beiden π -Bereichen wie erwartet mehrere σ_{CSC} -Ionisierungen eingeschoben sind. Die einzige signifikante Abweichung findet sich beim Tetrakis(methylthio)äthylen, dessen zu groß berechnete π -Aufspaltung ebenfalls auf die durch sterische Hinderung bedingte nichtebene Geometrie hinweist.

¹³⁾ F. Brogli und E. Heilbronner (Theor. Chim. Acta 26, 289 (1972)) geben für Kohlenstoff- π -Systeme die Regressions-Gerade $IE_n = 6.5 + 2.7 X_j \text{ (eV)}$ an. Die beobachtete Abweichung für Äthylen läßt sich z. B. durch einen größeren β -Wert korrigieren.

Der in Abb. 4 dokumentierte Erfolg des einfachen HMO-Modells bei der Voraussage von π -Ionisierungsenergien ermuntert dazu, die Untersuchungen auch auf andere häufig vorkommende Substituenten wie OR und NR_2 auszudehnen. Die PE-Spektren derart substituierter Äthylene sind in Abb. 5 dargestellt; die vertikalen Ionisierungsenergien enthält Tab. 3.

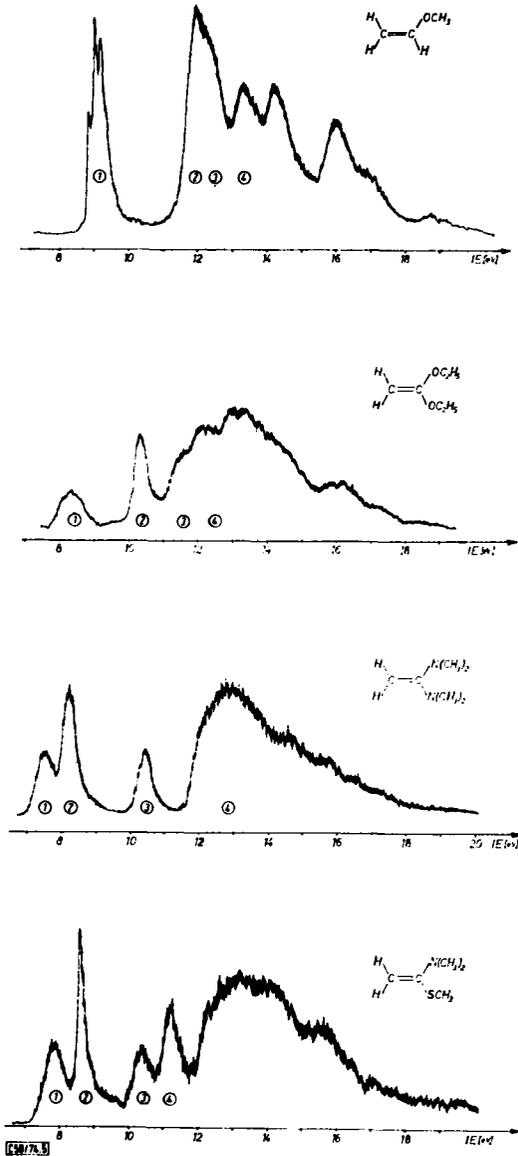


Abb. 5. PE-Spektren von OR- und NR_2 -substituierten Äthylenen

Tab. 3. Vertikale Ionisierungsenergien (eV) von OR- und NR₂-substituierten Äthylenen

IE _n				
n = 1	9.05	8.3	7.5	7.8
2	12.0	10.3	8.2	8.6
3	12.5	11.6	10.3	10.4
4	13.3	12.2	12.5	11.2

Die PE-Spektren der OR- und NR₂-Derivate zeigen nur wenige deutlich abgesetzte Einzelbanden; deshalb sollen auch hier nur die π -Ionisierungen diskutiert werden. Im einzelnen sei angemerkt: Die Schwingungsfeinstruktur in der ersten Bande des Methoxyäthylens ($\nu^{\oplus} = 1370 \text{ cm}^{-1}$) beweist deren π -Charakter. In den 1,1-Derivaten ist die Steilheit derjenigen Banden auffällig, die als zweite Ionisierungen dem nichtbindenden „Standard“ $\pi_2(1a_2)$ zugeordnet werden. Dabei sei auch auf die überraschend große π -Aufspaltung $IE_2 - IE_1$ im 1,1-Diäthoxyäthylen aufmerksam gemacht.

Die Zuordnung erfolgt analog zum 1,1-Bis(methylthio)äthylen (Abb. 3 und 4): Auch in den 1,1-Dialkoxy- und 1,1-Bis(dimethylamino)äthylenen sind die beiden ersten Banden jeweils den obersten besetzten π -Orbitalen zuzuschreiben. Im Dimethylamino-Derivat kann darüber hinaus auch die dritte PE-Bande eindeutig einer π -Ionisierung zugeordnet werden.

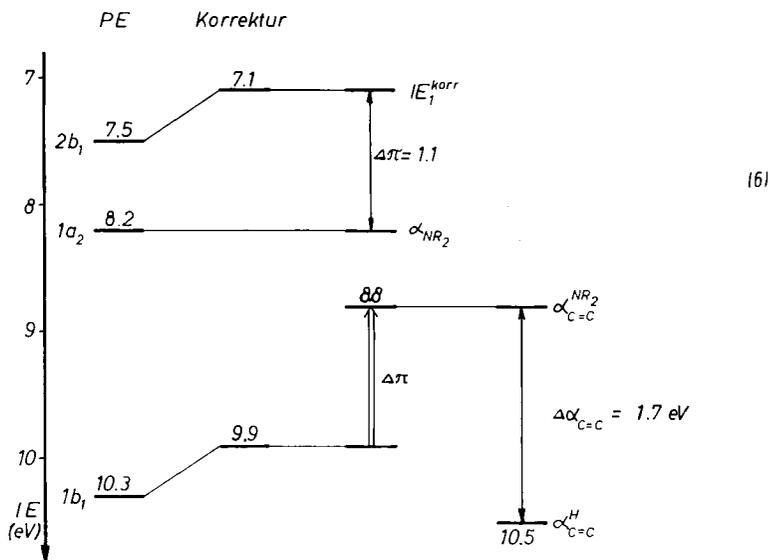
Die Parametrisierung folgt ebenfalls dem bei den Thio-Analogen beschriebenen Vorgehen: Um den Einfluß des antibindenden Orbitals $\pi_{C=C}$ auszugleichen, werden auch hier 0.4 eV – die Differenz der ersten Ionisierungsenergien des *trans*-1,2- und 1,1-Bis(methylthio)äthylens – von allen Ionisierungen aus b_1 -Orbitalen (vgl. (3)) abgezogen. Die Berechtigung hierfür ergibt sich aus den vergleichbar großen ersten Ionisierungsenergien (Tab. 1 und 3) und aus der allgemeinen Verwendbarkeit der nachstehend unter dieser Annahme abgeleiteten Parameter. Den Wechselwirkungsparameter β_{CO} erhält man nach (4) wie folgt:

$$\alpha_{O(C_2H_5)} = -IE_2(1a_2) = -10.3 \text{ eV}$$

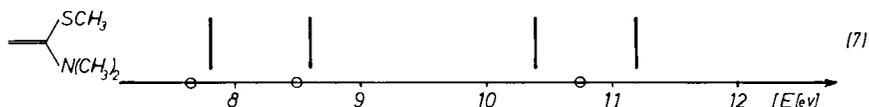
$$\begin{aligned} \beta_{CO} &= -\sqrt{(\alpha_O + IE_1 - 0.4) \cdot (\alpha_{C=C} + IE_1 - 0.4)} \\ &= -\sqrt{(-10.3 + 8.3 - 0.4) \cdot (-10.5 + 8.3 - 0.4)} \\ &= -2.5 \text{ eV} \end{aligned} \quad (5)$$

Beim 1,1-Bis(dimethylamino)äthylen ist – wie erwähnt – auch die dritte π -Ionisierungsenergie aus dem PE-Spektrum abzulesen (Abb. 5 und Tab. 3). Dies ermöglicht, zusätzlich den induktiven Einfluß auf das π -Orbital abzuschätzen.

Hierzu wird nach Korrektur der b_1 -Orbitalenergien um 0.4 eV die π -Aufspaltung $\Delta\pi$ zur korrigierten dritten Ionisierungsenergie addiert. Die Differenz zwischen dem so erhaltenen Wert $\alpha_{C=C}^{NR_2} = -8.8 \text{ eV}$ und dem entsprechenden Wert für Äthylen $\alpha_{C=C}^H = -10.5 \text{ eV}$ liefert die induktive Korrektur $\Delta\alpha_{C=C} = 1.7 \text{ eV}$. Ausgehend von



$\alpha_{C=C}^{NR_2}$, α_{NR_2} und IE_1^{korr} berechnet sich analog (5) der Wechselwirkungsparameter $\beta_{CN} = -1.5$ eV. Hierbei bleibt offen, wie weit die n_N -Elektronenpaare wegen der Raumerfüllung der Dimethylamino-Gruppen aus der π -Ebene gedreht sind. Die sehr groß erscheinende induktive Korrektur ist mit unabhängigen Untersuchungen an anderen R_2N -substituierten π -Systemen von Lappert und Mitarbb.¹⁴⁾ im Einklang. Eine weitere Bestätigung für die Anwendbarkeit der abgeleiteten Parameter ergibt sich aus der Übereinstimmung der damit berechneten HMO-Eigenwerte mit den experimentellen Ionisierungsenergien von 1-Dimethylamino-1-methylthioäthylen (o berechnet, | gemessen):



Die im vorstehenden Abschnitt gewonnenen Heteroatom-Parameter α_X und β_{CX} sind in Tab. 4 eingetragen und sollen abschließend zusammen mit weiteren Werten diskutiert werden.

C. Parameter-Vergleich und Hyperkonjugation

Der Vergleich von PE-Ionisierungsenergien mit der Orbitalreihenfolge einfacher MO-Modelle ermöglicht eine interne Parametrisierung. Die so erhaltenen Parameter erlauben einen weiterführenden Vergleich der Substituenteneffekte als die PE-Ioni-

¹⁴⁾ B. Cetinkaya, G. H. King, S. S. Krishnamurthy, M. F. Lappert und J. B. Pedley, Chem. Commun. 1971, 1370.

sierungsenergien selbst und sind zudem zu Voraussagen für ähnliche Verbindungen wie (7) nützlich. Die von uns^{2,15)} an substituierten Äthylenen gewonnenen *Hückel*-Parameter sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Tab. 4. *Hückel*-Parameter (eV) für Äthylen-Substituenten

X	α_X	β_{CX}	$\alpha_{C=C}$	$\Delta\alpha_{C=C}$
Cl	-12.6	-1.8	-10.95	-0.44
Br	-11.5	-1.6	-10.88	-0.37
J	-10.3	-1.5	-10.5	0
SMe	-8.8	-1.6	-10.5	0
OMe	-10.6 ^{a)}	-2.5	-10.5	0
NMe ₂	-8.2	-1.5	-8.8	+1.7

a) Vgl. hierzu I. c.¹⁶⁾.

Zahlreiche Versuche, diese Parameter mit anderen Meßdaten wie den UV-Anregungsenergien¹⁷⁾, mit entsprechenden Rechengrößen wie Überlappungsintegralen oder mit anderen Parametern wie *Hammett*- σ -Werten¹⁸⁾ oder den von *Streitwieser*¹⁹⁾ angegebenen HMO-Heteroatom-Parametern zu korrelieren, schlugen fehl. Unter den vielen möglichen Ursachen sei zunächst angeführt, daß mit den verschiedenen Meßdaten (z. B. Ionisierungsenergien, pK_B -Werten oder Bindungsabständen) verschiedene HMO-Größen (z. B. Eigenwerte, Ladungsordnungen oder Bindungsordnungen) verknüpft werden müssen^{8,19)}. Weiterhin sind insbesondere HMO-Parameter empfindlich von weiteren Wechselwirkungen im Molekül abhängig. Als Beispiel seien hier anhand von *Extended-Hückel* (EHMO)-Rechnungen Hyperkonjugationseffekte in 1,1-Dimethoxyäthylen diskutiert (Abb. 6). Das Abschalten der π -Wechselwirkung zwischen Methoxy-Gruppen und dem Äthylen- π -System einerseits oder Methyl-Gruppen und „Dioxyäthylen“ andererseits kann durch Null-Setzen der entsprechenden Nichtdiagonal-Elemente in der *Hückel*-Matrix simuliert werden.

Man erkennt, daß das Abtrennen der Methylgruppen (A) zu größeren Abständen zwischen den π -Orbitalen führt. Einschalten der Hyperkonjugation (B) läßt das $b_1(C=C)$ -Orbital praktisch unverändert, während die Sauerstoff-Orbitale $a_2(O)$ und $b_1(O)$ wegen ihres geringeren Abstandes zu den Methylorbitalen gleicher Symmetrierasse stark angehoben werden. Der eingerahmte Teil von B und C repräsentiert das von uns verwendete HMO-Modell und zeigt, daß die so abgeleiteten Parameter (Tab. 4) beträchtliche Hyperkonjugations-Anteile enthalten. Die vergleichbar großen π -Aufspaltungen belegen, daß die Beschreibung des Methoxy-Substituenten durch nur ein

¹⁵⁾ H. Bock und K. Wittel, J. C. S. Chem. Commun. **1972**, 602; vgl. hierzu auch K. Wittel, H. Bock und R. Manne, Tetrahedron **30**, 651 (1974).

¹⁶⁾ Nach A. D. Baker, D. Betteridge, N. R. Kemp und R. E. Kirby, Anal. Chem. **43**, 375 (1971), betragen die ersten Ionisierungsenergien für CH₃OH 10.96 eV und für C₂H₅OH 10.62 eV.

¹⁷⁾ Unveröffentlichte Ergebnisse.

¹⁸⁾ Vgl. z. B. L. P. Hammett, Physical Organic Chemistry, 2. Aufl., McGraw Hill, New York 1970.

¹⁹⁾ A. Streitwieser jr., Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, S. 117ff., Wiley, New York 1961.

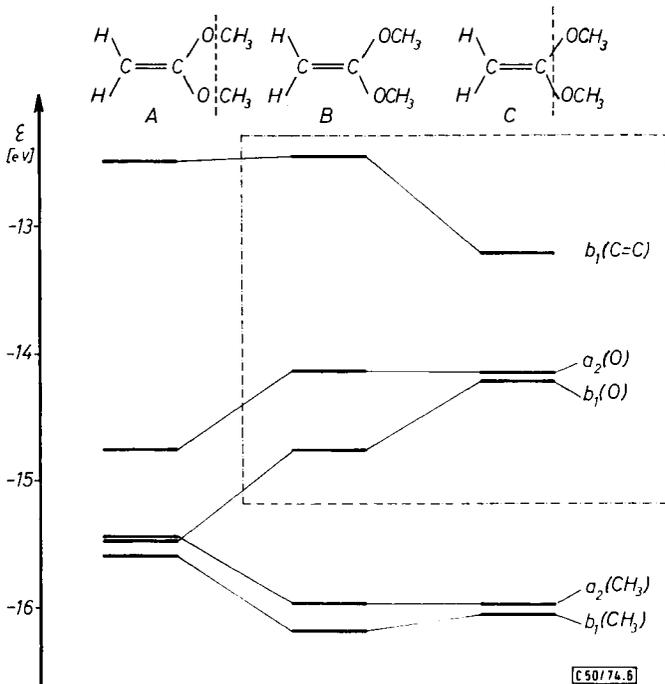


Abb. 6. EHMO-Orbitalenergien für das π -System (C_{2v}) von 1,1-Dimethoxyäthylen mit verschiedenen π -Wechselwirkungen

Gruppenorbital — zumindestens für die ersten Ionisierungsenergien — eine gute Näherung darstellt. Die Verwendung von Gruppen-Parametern läßt auch plausibel erscheinen, daß Korrelationen mit z. B. Überlappungsintegralen oder Atomparametern nicht gefunden werden.

Der Nutzen der Parameter aus Tab. 4 kann an zahlreichen ähnlichen Verbindungen demonstriert werden. HMO-Rechnungen mit diesen Parametern liefern recht zuverlässig die π -Ionisierungsenergien von z. B. Benzol-Derivaten (Tab. 5).

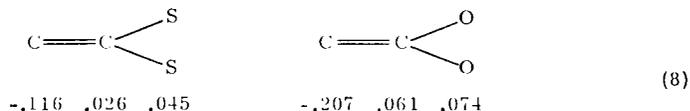
Tab. 5. Experimentelle und berechnete Ionisierungsenergien (eV) für Benzol-Derivate

X =		Cl exp ⁵ /ber	Br exp ⁵ /ber	J exp ⁵ /ber	OR exp ¹¹ /ber	SR exp ^{11,20} /ber
	IE ₁	9.06/9.05	9.05/9.03	8.67/8.77	8.42/8.42	8.07/8.17
	IE ₂	9.69/9.25	9.67/9.25	9.38/9.24	9.23/9.25	9.28/9.25
	IE ₃	11.69/11.49	11.18/11.30		11.02/10.95	10.14/9.96
	IE ₁	8.90/8.89	— /8.87	— /8.46	7.90/7.89	7.93/7.78
	IE ₂	(9.8)/9.25	— /9.25	— /9.24	9.25/9.25	8.80/8.87
	IE ₃	— ^{a)} /11.19	— /10.92 ^{b)}	— /10.10 ^{b)}	10.25/10.07	9.28/9.25
	IE ₄	— /13.31	— /12.28 ^{b)}	— /11.16 ^{b)}	12.0/12.20	10.10/10.39

a) Nicht zugeordnet.

b) Ohne Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung.

Als weitere Anwendungsmöglichkeit der Parameter sei abschließend untersucht, wie weit sich mit ihnen die unterschiedlichen Reaktivitäten von RS- und RO-substituierten Äthylenen²¹⁾ deuten lassen: Bekanntlich ist Tetramethoxyäthylen hydrolyseempfindlich, während sich das Thio-Analoge unzersetzt in Schwefelsäure löst. Bei den 1,1-disubstituierten Äthylen-Derivaten greifen Elektrophile wie Nucleophile jeweils am π -Zentrum C² an – vermutlich ladungsgesteuert. Da die elektrophilen Substitutionen bei RO-Substituenten und die nucleophilen Substitutionen bei RS-Substituenten rascher ablaufen, sollte die Ladungsdichte an diesem Zentrum in der Dialkoxy-Verbindung größer sein als im Bis(alkylthio)-Derivat. Setzt man die aus den PE-Spektren gewonnenen Parameter in eine Hückel-Rechnung ein, so resultieren die folgenden π -Ladungsordnungen q_{μ}^{HMO}



Die relativ zu RS- größere Donatorwirkung von RO-Substituenten ist zum überwiegenden Teil auf die unterschiedlichen Parameter $\beta_{\text{CO}} > \beta_{\text{CS}}$ zurückzuführen.

Trotz der erzielten guten Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen π -Ionisierungsenergien (Tab. 5) sowie der resultierenden plausiblen Ladungsdichten (8) sind weitere Untersuchungen wünschenswert, um den Anwendungsbereich der Substituenten-Parameter abzugrenzen.

Experimenteller Teil

Die Darstellung und Charakterisierung der Verbindungen erfolgte weitgehend nach Literatur-Vorschriften ($\text{R} = \text{CH}_3$): Methylthioäthylen²²⁾, 1,2-Bis(methylthio)äthylen²³⁾, 1,1-Bis(methylthio)äthylen²⁴⁾, Tetrakis(methylthio)äthylen²⁵⁾, Methoxyäthylen (Schuchardt), 1,1-Diäthoxyäthylen²⁶⁾, 1,1-Bis(dimethylamino)äthylen²⁷⁾ und 1-Dimethylamino-1-methylthioäthylen²⁸⁾.

Die He(I)-PE-Spektren wurden mit einem PE-Spektrometer Perkin Elmer PS 16 aufgenommen und mit Argon geeicht (Halbwertsbreite etwa 25 meV).

Die Absorptionsspektren der CT-Komplexe wurden in gesättigten Lösungen von frisch sublimiertem Tetracyanäthylen in Methylenchlorid (Merck Uvasol) bei Donator-Konzentrationen von 0.01 bis 0.05 mol/Liter mit einem Spektrometer Cary N 14 vermessen.

Die Elektronenspektren der Methylthioäthylene wurden mit einem Cary N 24 in n-Hexan (Merck Uvasol) aufgenommen.

Die EHMO- und CNDO-Rechnungen wurden mit modifizierten QCPE-Programmen⁴⁾ auf der UNIVAC 1108 des zentralen Recheninstitutes der Universität Frankfurt durchgeführt.

20) Vgl. auch H. Bock, G. Wagner und J. Kroner, Tetrahedron Lett. **1971**, 3713.

21) D. Seebach, persönliche Mitteil.

22) W. Windus und P. R. Shildneck in Org. Syn., Coll. Vol. II, S. 345, Wiley, New York 1943.

23) W. E. Parham, R. F. Motter und G. L. O. Mayo, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 3386 (1959).

24) D. Seebach, B. Th. Gröbel, A. K. Beck, M. Braun und K. H. Geiß, Angew. Chem. **84**, 476 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 443 (1972).

25) D. Seebach, K. H. Geiß, A. K. Beck, B. Graf und H. Daum, Chem. Ber. **105**, 3280 (1972).

26) S. M. McElvain und D. Kunder, Org. Syn., Coll. Vol. III, 506 (1955).

27) H. Bredereck, F. Effenberger und H. P. Beyerlin, Chem. Ber. **97**, 3081 (1964).

28) H. Bredereck, F. Effenberger, H. P. Beyerlin, R. Gompper und W. Elser, Liebigs Ann. Chem. **725**, 64 (1969).