

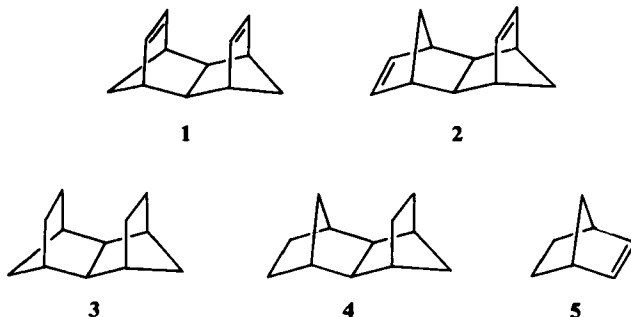
Notiz über eine beobachtete through-bond-Wechselwirkung über vier σ -Bindungen¹⁾

Hans-Dieter Martin* und Reinhard Schwesinger

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel,
CH-4056 Basel, Klingelbergstraße 80, und
Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.,
D-7800 Freiburg i. Br., Albertstraße 21²⁾

Eingegangen am 11. April 1974

Eine experimentelle Beobachtung einer through-bond-gekoppelten π,π -Wechselwirkung über vier σ -Bindungen³⁾ ist unseres Wissens noch nicht bekannt. Hier wird bei den Kohlenwasserstoffen **1** und **2** über dieses Phänomen berichtet. Aufgrund seiner besonderen Geometrie erlaubt **1** auch eine direkte Überlappung der beiden π -Orbitale.



syn-Ständige π -Orbitale, die durch drei σ -Bindungen getrennt sind, zeigen bezüglich der through-bond- und through-space-Kopplung gegenläufige Effekte, im Einklang mit der Theorie⁶⁾. Sind jedoch die π -Zentren durch vier σ -Bindungen separiert, so ergeben sich die für unsere Systeme relevanten Fälle **6** und **7**, aus denen hervorgeht, daß beide Kopplungsmechanismen nun gleichsinnig wirken.

In **6** und **7** werden die π -Kombinationen durch σ -Wechselwirkung destabilisiert, in **8** ist der Effekt nahezu verschwindend und in **9** aus Symmetriegründen nicht vorhanden⁷⁾. Diese Voraussagen werden durch die Photoelektronenspektren bestätigt.

Die Mittelwerte der beiden π -Orbitale von **1** und **2** sind sehr ähnlich (8.71 bzw. 8.68 eV), woraus man den Schluß ziehen kann, daß sterische Effekte in **2** zu vernachlässigen sind.

¹⁾ 15. Mitteil. in der Reihe: Kleine Ringe; 14. Mitteil.: H.-D. Martin, S. Kagabu und R. Schwesinger, Chem. Ber. 107, 3130 (1974), vorstehend. Diese Arbeit ist zugleich die 71. Mitteil. der Reihe: Anwendungen der Photoelektronenspektroskopie; 70. Mitteil.: F. Burger und J. P. Maier, J. Electron Spectrosc., im Druck.

²⁾ Ständige Adresse.

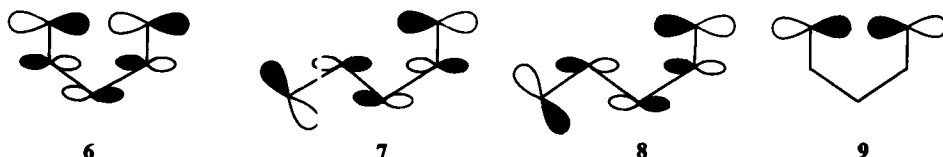
³⁾ Von „einsamen“ Elektronenpaaren in 1,3-Diketonen⁴⁾ bzw. Pyrimidin⁵⁾ sind ähnliche Effekte bekannt.

⁴⁾ K. N. Houk, L. P. Davis, G. R. Newcome, R. E. Duke und R. V. Nauman, J. Amer. Chem. Soc. 95, 8364 (1973).

⁵⁾ R. Gleiter, E. Heilbronner und V. Hornung, Helv. Chim. Acta 55, 255 (1972).

⁶⁾ R. Hoffmann, Accounts Chem. Res. 4, 1 (1971); R. Gleiter, E. Heilbronner, M. Hekman und H.-D. Martin, Chem. Ber. 106, 28 (1973); R. Hoffmann, E. Heilbronner und R. Gleiter, J. Amer. Chem. Soc. 92, 706 (1970).

⁷⁾ Im EHT-Modell beträgt die Destabilisierung von **7** gegenüber **8** 0.15 eV.



Da das zweite Ionisationspotential von **2** mit dem ersten von Norbornen (**5**) übereinstimmt, kann dieses Orbital von **2** ($\epsilon = -8.90$ eV) durch **8** dargestellt werden, d. h. ohne effektive σ -Destabilisierung. Die Lage des ersten Ionisationspotentials von **2** bei 8.46 eV zeigt, daß **7** eine gute Beschreibung des entsprechenden Orbitals ist.

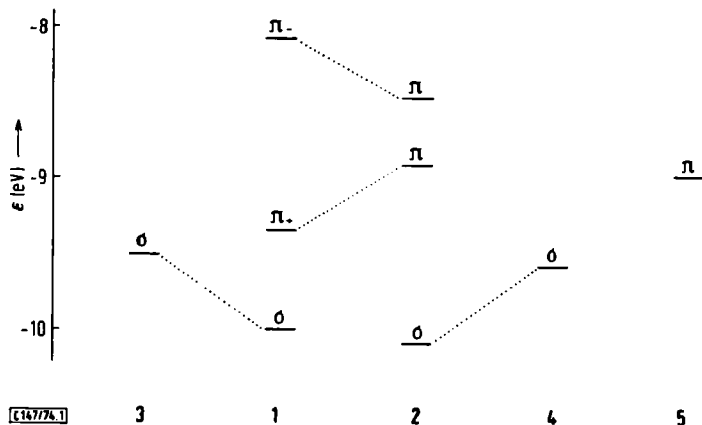


Abb. 1. Experimentelle Orbitalenergien ($\epsilon_j = -IP_{j,v}$) von **1**, **2**, **3**, **4** und **5** in eV

In **1**, in welchem nun noch die direkte Überlappung beider π -Zentren hinzukommt, erwartet man eine Stabilisierung bzw. Destabilisierung der an **2** gemessenen Werte um etwa den gleichen Betrag, entsprechend einer through-space-Wechselwirkung. Dies ist gleichbedeutend mit der Annahme, daß die through-bond-Effekte in **1** und **2** vergleichbar sind. Das Experiment bestätigt diese Erwartung überraschend gut. ϵ_1 (**2**) wird um 0.38 eV destabilisiert, ϵ_2 (**2**) um 0.44 eV stabilisiert. Das höchste besetzte π -Orbital von **1** ($\epsilon = -8.08$ eV) entspricht somit der in **6** gezeichneten π_- -Wellenfunktion, während die symmetrische π_+ -Kombination bei $\epsilon = -9.34$ eV durch **9** gegeben ist.

Die hier gefundene Sequenz der besetzten Orbitale für **1** läuft dem photochemischen Verhalten parallel, da die Anregung eines Elektrons aus der π_- -Kombination einer intramolekularen Photocycloaddition förderlich sein sollte, in Übereinstimmung mit Bestrahlungsexperimenten⁸⁾.

Tab. Vertikale Ionisationspotentiale ($IP_{j,v}$) in eV^{a)}

Verbindung	IP_1	IP_2	IP_3
1	8.08	9.34	9.99
2	8.46	8.90	10.08
3	9.50		
4	9.57		
5 ⁹⁾	8.97	10.55	

^{a)} Fehler: ± 0.03 eV.

⁸⁾ R. C. Cookson und E. Crundwell, Chem. Ind. (London) **1958**, 1004; C. W. Bird, R. C. Cookson und E. Crundwell, J. Chem. Soc. **1961**, 4809.

⁹⁾ P. Bischof, J. A. Hashmall, E. Heilbronner und V. Hornung, Helv. Chim. Acta **52**, 1745 (1969).

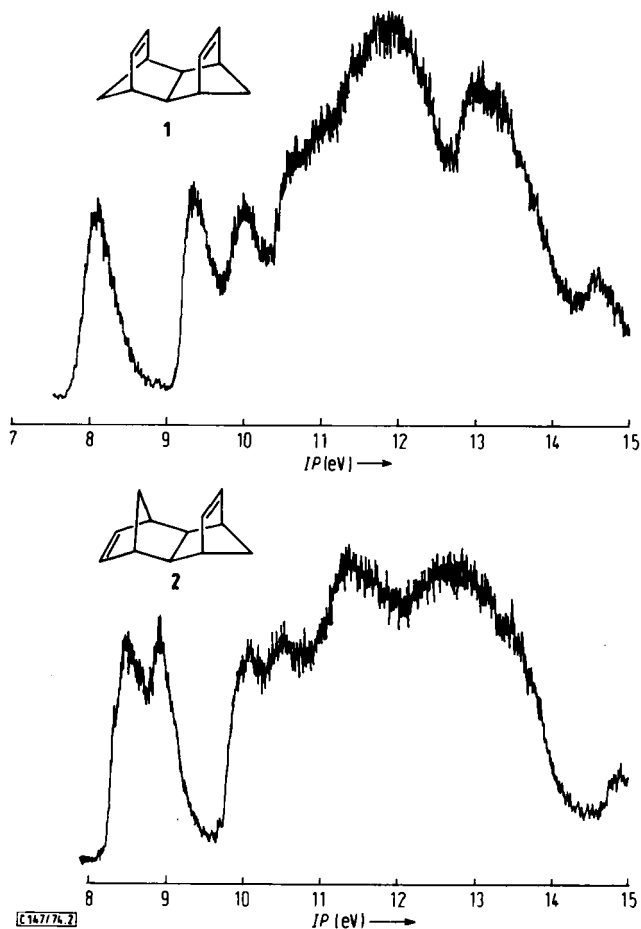


Abb. 2. He(I)-Photoelektronenspektren von 1 und 2

H.-D. M. dankt den Herren Prof. Dr. E. Heilbronner und Prof. Dr. H. Prinzbach für die Förderung dieser Arbeit, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Die PE-Spektren wurden mit einem PS-15 Photoelektronenspektrometer der Perkin-Elmer Ltd. aufgenommen. Die Verbindungen 1, 2, 3 und 4 sind in der Literatur beschrieben¹⁰⁾.

¹⁰⁾ J. K. Stille und D. A. Frey, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 4273 (1959); J. K. Stille und D. R. Witherell, ebenda **86**, 2188 (1964).