

Photoelektronenspektroskopische Konformationsanalyse aliphatischer Hydrazine, 1

Acyclische Hydrazine¹⁾

Paul Rademacher

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
D-4400 Münster, Orléans-Ring 23

Eingegangen am 4. November 1974

Ein allgemeines Verfahren zur Konformationsanalyse aliphatischer Hydrazine anhand ihrer Photoelektronenspektren wird entwickelt und auf die acyclischen Verbindungen **2, 9–20** angewendet. Das Verfahren gründet sich auf eine direkte Korrelation des Torsionswinkels φ zwischen den beiden einsamen Elektronenpaaren mit der aus dem Photoelektronenspektrum ermittelten Aufspaltung $\Delta\varepsilon$ der beiden n-Orbitale. Quantenchemische Modellrechnungen nach der MINDO/2-Methode führen zu der Beziehung $\Delta\varepsilon = A \cos \varphi + B$, deren Koeffizienten mithilfe von Verbindungen bekannter Konformation zu $A = 2.20$ eV und $B = -0.15$ eV bestimmt werden. Bei **2, 9–20** werden nur geringfügige Änderungen von $\Delta\varepsilon$ mit der Substitution beobachtet, sie besitzen demnach sämtlich die *gauche*-Konformation.

Conformational Analysis of Aliphatic Hydrazines by Photoelectron Spectroscopy, 1 Acyclic Hydrazines¹⁾

A general method for the conformational analysis of aliphatic hydrazines from their photoelectron spectra is established and applied to the acyclic compounds **2, 9–20**. The method is based on a direct correlation of the dihedral angle φ between the two electron lone-pairs with the split $\Delta\varepsilon$ of the n-orbitals obtained from the photoelectron spectra. Quantum chemical calculations by the MINDO/2 procedure suggest the relation $\Delta\varepsilon = A \cos \varphi + B$. For the coefficients the values $A = 2.20$ eV and $B = -0.15$ eV are determined from compounds of known conformations. For **2, 9–20** only minor effects of the substituents on $\Delta\varepsilon$ have been observed, therefore these compounds all exist in the *gauche* conformation.

Die intramolekulare Wechselwirkung von einsamen Elektronenpaaren fand in letzter Zeit starkes theoretisches²⁾ und experimentelles³⁾ Interesse. Die Hydrazine R_2N-NR_2 bilden die einfachste Substanzklasse mit vicinalen einsamen Elektronenpaaren; sie sind demnach für das Studium der fraglichen Effekte bestens geeignet. Dabei interessiert insbesondere auch die Frage nach dem Zusammenhang zwischen der Konformation dieser Verbindungen und dem Ausmaß der gegenseitigen Beeinflussung der n-Elektronen.

¹⁾ Teil der Habilitationsschrift P. Rademacher, Univ. Münster 1974; vgl. P. Rademacher, *Angew. Chem.* **85**, 410 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 408 (1973).

²⁾ L. Radom, W. J. Hehre und J. A. Pople, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 2371 (1972); R. G. Jesaitis, *Theor. Chim. Acta* **32**, 71 (1973); R. A. Rouse, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 5095 (1974); F. A. Van Catledge, ebenda **96**, 5693 (1974).

³⁾ Siehe z. B.: E. L. Eliel, *Accounts Chem. Res.* **3**, 1 (1970); M. J. S. Dewar und W. B. Jennings, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 1562 (1973); R. A. Y. Jones, A. R. Katritzky, K. A. F. Record und R. Scattergood, *J. C. S. Perkin II* **1974**, 406; und dort angegebene Literatur.

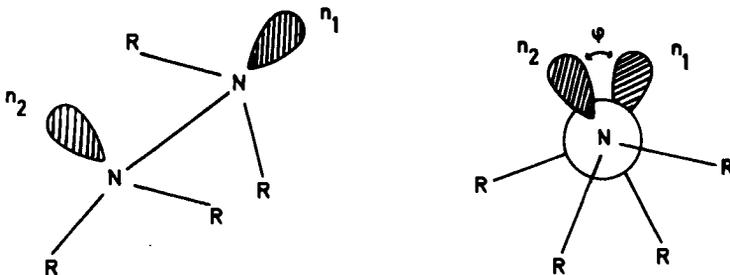
Die Photoelektronen(PE)-Spektroskopie gestattet es, die Wechselwirkung von Molekülorbitalen quantitativ zu ermitteln⁴⁾. Zahlreiche Untersuchungen auf diesem Gebiet galten strukturellen Einflüssen auf das Ausmaß von Orbitalwechselwirkungen^{4, 5)}. Bei Hydrazinen dürfte die Wechselwirkung zwischen den n-Elektronen beträchtlich mit dem Torsionswinkel φ variieren; daher sollte die PE-Spektroskopie einen relativ einfachen Zugang zur Konformation dieser Verbindungen bieten.

Die Aufspaltung $\Delta\varepsilon$ der n-Orbitale in Abhängigkeit vom Torsionswinkel φ

Die beide einsamen Elektronenpaare besetzen in Hydrazinen die sp^3 -hybridisierten Atomorbitale n_1 und n_2 . Bei symmetrischen Verbindungen sind aus n_1 und n_2 die symmetriegerichten Linearkombinationen

$$\begin{aligned} n_+ &= (n_1 + n_2)/\sqrt{2} \\ n_- &= (n_1 - n_2)/\sqrt{2} \end{aligned} \quad (1)$$

zu bilden. Die n-Orbitale n_+ und n_- sind entartet, d. h. $\varepsilon(n_+)$ ist gleich $\varepsilon(n_-)$, wenn keine Wechselwirkung zwischen n_1 und n_2 besteht.



Bei der Interpretation von Orbitalwechselwirkungen diskutiert man hauptsächlich zwei Mechanismen⁶⁾:

- die direkte Überlappung („through space“-Wechselwirkung)
- die Wechselwirkung mit anderen bindenden und/oder antibindenden Orbitalen des Moleküls („through bond“-Wechselwirkung)

Aufgrund der vicinalen Anordnung von n_1 und n_2 spielt bei Hydrazinen die Wechselwirkung nach a) eine dominierende Rolle. Da ihre Größe dem Ausmaß der Überlappung von n_1 und n_2 proportional ist, dürfte sie außer von den jeweiligen strukturellen Eigenschaften primär vom Torsionswinkel φ zwischen n_1 und n_2 abhängen. Demnach sollte, falls die anderen Strukturdaten entweder gleich oder ihre Unterschiede von geringem Einfluß sind, eine direkte Beziehung zwischen der Aufspaltung $\Delta\varepsilon = \varepsilon(n_-) - \varepsilon(n_+)$ und φ bestehen.

Demgegenüber ist die Orbitalwechselwirkung nach Mechanismus b) insbesondere dann von Bedeutung, wenn die betrachteten Orbitale mehrere Bindungen voneinander entfernt sind und die

⁴⁾ Siehe z. B.: *H. Bock* und *B. G. Ramsey*, *Angew. Chem.* **85**, 773 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 734 (1973).

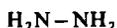
⁵⁾ *P. Bruckmann* und *M. Klessinger*, *J. Electron Spectrosc.* **2**, 341 (1973); *G. Hentrich*, *E. Gunkel* und *M. Klessinger*, *J. Mol. Struct.* **21**, 231 (1974); *P. Asmus* und *M. Klessinger*, *Tetrahedron* **30**, 2477 (1974).

⁶⁾ *R. Hoffmann*, *E. Heilbronner* und *R. Gleiter*, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 706 (1970); *R. Hoffmann*, *Accounts Chem. Res.* **4**, 1 (1971).

Möglichkeit einer Mischung mit anderen Orbitalen gleicher Symmetrie besteht. Bei Hydrazinen käme dafür nur eine Wechselwirkung von n_1 und n_2 mit σ -Orbitalen der Substituenten R infrage, deren Ausmaß in keinem allgemeinen Zusammenhang mit φ steht.

Unter Anwendung des *Koopmans*-Theorems⁷⁾ lassen sich die Orbitalenergien aus den Ionisationsenergien bestimmen, die mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie direkt meßbar sind. Falls eine derartige Beziehung $\Delta\varepsilon = f(\varphi)$ besteht, sollte demnach die Konformation unmittelbar aus dem Photoelektronenspektrum ablesbar sein.

Um das Ausmaß der Änderung von $\Delta\varepsilon = \varepsilon(n_-) - \varepsilon(n_+)$ mit dem Torsionswinkel zwischen den beiden einsamen Elektronenpaaren sowie den Einfluß von Substituenten abzuschätzen, wurden für Hydrazin (1) und Tetramethylhydrazin (2) die Orbitalenergien von n_- und n_+ für Torsionswinkel von 0 bis 180° in Schritten von 30° nach dem MINDO/2-



1



2

Verfahren⁸⁾ berechnet. Das MINDO/2-Verfahren wurde gewählt, weil es von den semiempirischen Methoden die zuverlässigsten Orbitalenergien liefert⁹⁾. Allerdings wurde dieses Verfahren nicht für Orbitalenergien, sondern zur Berechnung von molekularen Bildungswärmen parameterisiert, so daß auch bei dieser Methode größere Abweichungen zwischen den berechneten Orbitalenergien und den z. B. spektroskopisch bestimmten Werten auftreten können¹⁰⁾. Die Art der Parameterisierung des MINDO/2-Verfahrens erfordert es, bei den Rechnungen um 0.10 Å vergrößerte CH- und NH-Bindungslängen zu verwenden.

Tab. 1. Strukturparameter für MINDO/2-Rechnungen an Hydrazin (1) und Tetramethylhydrazin (2)

	1 ^{a)}	2
N-N	1.451 Å	1.451 Å
C-N		1.472 Å
N-H ^{b)}	1.12 Å	
C-H ^{b)}		1.20 Å
N-N-H	112°	
N-N-C		115°
H-N-H	105.8°	
C-N-C		110°

^{a)} Experimentelle Geometrie¹⁴⁾.

^{b)} N-H und C-H sind um 0.10 Å vergrößert (siehe Text).

Tab. 1 enthält die für die Rechnungen gewählten Strukturparameter; die Ergebnisse sind in den Tab. 2 und 3 zusammengestellt. Zusätzlich wurde für die berechneten Orbitale der Grad ihrer Lokalisierung an den Stickstoffatomen p_N nach

$$p_N = \frac{\sum_i c_i(\text{N})^2}{\sum_i c_i^2} \quad (2)$$

⁷⁾ T. Koopmans, *Physica* (Utrecht) 1, 104 (1934).

⁸⁾ N. Bodor, M. J. S. Dewar, A. Harget und E. Haselbach, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 3854 (1970).

⁹⁾ S. D. Worley, *Chem. Rev.* 71, 295 (1971).

¹⁰⁾ Analoge Rechnungen nach dem an Ionisationspotentialen parametrisierten SPINDO-Verfahren¹¹⁾ sind für Moleküle mit Heteroatomen bislang nicht möglich.

¹¹⁾ L. Åsbrink, C. Fridh und E. Lindholm, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 5501 (1972); *Chem. Phys. Lett.* 15, 282 (1972).

berechnet, wobei die c_i die Koeffizienten der Basisfunktionen für das jeweilige Molekülorbital (MO) bedeuten. p_N gibt an, inwieweit in den MOs „echte“ oder delokalisierte einsame Elektronenpaare vorliegen.

Tab. 2. Energie ϵ (eV) und Lokalisierungsgrad p_N (%) der beiden obersten besetzten Molekülorbitale n_- und n_+ für verschiedene Torsionswinkel φ (°) von 1 nach MINDO/2

φ	n_-		n_+		$\Delta\epsilon$
	$-\epsilon$	p_N	$-\epsilon$	p_N	
0	9.47	91.2	10.91	100.0	1.44
30	9.54	90.7	10.67	95.9	1.13
60	9.74	89.4	10.22	94.1	0.48
90	10.07	87.7	9.79	94.8	-0.28
120	10.51	85.8	9.46	96.1	-1.05
150	11.09	84.8	9.25	97.2	-1.84
180	11.60	94.1	9.19	97.6	-2.41

Tab. 3. Energie ϵ (eV) und Lokalisierungsgrad p_N (%) der beiden obersten besetzten Molekülorbitale n_- und n_+ für verschiedene Torsionswinkel φ (°) von 2 nach MINDO/2

φ	n_-		n_+		$\Delta\epsilon$
	$-\epsilon$	p_N	$-\epsilon$	p_N	
0	8.35	75.5	9.46	80.4	1.11
30	8.49	76.4	9.30	77.1	0.81
60	8.68	75.6	9.00	77.0	0.32
90	8.93	73.1	8.74	79.6	-0.19
120	9.23	70.0	8.48	81.2	-0.75
150	9.53	66.5	8.37	84.3	-1.16
180	9.71	69.8	8.34	86.0	-1.37

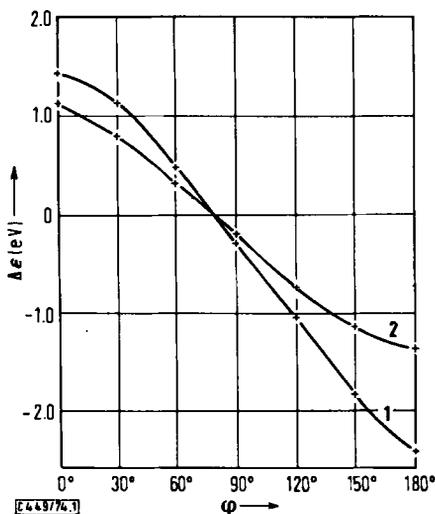


Abb. Aufspaltung der n-Orbitale von 1 und 2 als Funktion von φ nach MINDO/2

Wie die Ergebnisse der Tab. 2 zeigen, besitzen die berechneten MOs bei **1** einen Lokalisierungsgrad p_N von mindestens 85%, der sich nur wenig mit φ ändert. n_- liegt bis 80° oberhalb und bei größerem Torsionswinkel unterhalb von n_+ . Die Aufspaltung dieser beiden Orbitale besitzt bei 0 und bei 180° Extremwerte und ist bei 80° gleich Null. Dies stimmt mit der Erwartung überein, daß die Wechselwirkung zwischen n_1 und n_2 ihrer Überlappung proportional ist („through space“-Wechselwirkung)⁶⁾.

Die in der Abb. dargestellte Kurve $\Delta\varepsilon = f(\varphi)$ zeigt einen glatten Verlauf, der sich in etwa durch eine Funktion der Art

$$\Delta\varepsilon = A \cos \varphi + B \quad (3)$$

beschreiben läßt.

Die Ergebnisse für **2** (Tab. 3) stimmen qualitativ mit den Befunden für **1** überein. Allerdings sind hier die Werte von p_N um ca. 10% kleiner, was eine gewisse Delokalisierung der n -Orbitale auf die Methylgruppen anzeigt. Dementsprechend verläuft die Kurve $\Delta\varepsilon = f(\varphi)$ bei **2** flacher als bei unsubstituiertem Hydrazin (**1**). Besonders auffällig ist dies im Bereich 150 bis 180°, wo offensichtlich eine bessere Möglichkeit zur Überlappung von n_1 und n_2 mit σ -Orbitalen der Methylgruppen besteht als bei kleineren Werten von φ .

Das Ausmaß der Delokalisierung der einsamen Elektronenpaare dürfte allerdings bei diesen Rechnungen stark überschätzt werden. Das MINDO/2-Verfahren liefert für σ -Orbitale zumeist um 10% zu hohe Energien^{5, 11, 12)}. Deshalb wird stets eine zu große Wechselwirkung mit den darüberliegenden n -Orbitalen vorgetäuscht, da die Größe der Wechselwirkung zweier Orbitale ihrer Energiedifferenz umgekehrt proportional ist⁶⁾. Tatsächlich dürften demnach der Lokalisierungsgrad der n -Orbitale an den Stickstoffatomen größer als berechnet (Tab. 3) sein und auch bei **2** noch „echte“ einsame Elektronenpaare vorliegen¹³⁾. Demzufolge sollte auch der Unterschied zwischen den beiden Kurven in der Abb. wesentlich geringer sein und die Abhängigkeit der Aufspaltung der n -Orbitale vom Torsionswinkel in guter Näherung durch eine allgemeine Beziehung der Art von Gl. (3) ausdrückbar sein.

Parameterisierung der Beziehung $\Delta\varepsilon = f(\varphi)$

Um Gl. (3) zur Konformationsanalyse verwenden zu können, ist es zunächst erforderlich, die Koeffizienten A und B mithilfe der PE-Spektren von Substanzen bekannter und möglichst stark verschiedener Konformation zu bestimmen.

Neben **1**, dessen Torsionswinkel zu $\approx 90^\circ$ bestimmt wurde¹⁴⁾, eignen sich dazu insbesondere die bicyclischen Verbindungen 1,5-Diazabicyclo[3.3.0]octan (**3**), 1,6-Diazabicyclo[4.4.0]decan (**4**) und Hexaazadecalin **5**, da hier die Konformation weitgehend durch das bicyclische System festgelegt wird. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen¹⁵⁾

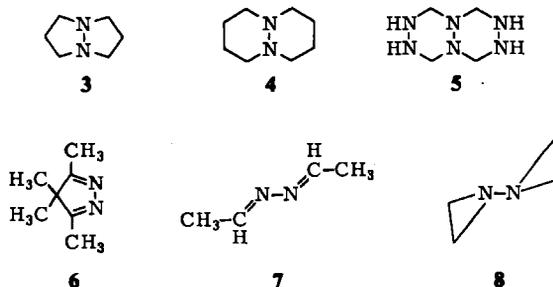
¹²⁾ M. Beez, G. Bieri, H. Bock und E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **56**, 1028 (1973).

¹³⁾ Zu einer gegenteiligen Ansicht über das Verhalten „einsamer“ Elektronenpaare gelangten E. Haselbach, E. Heilbronner, A. Mannschreck und W. Seitz, *Angew. Chem.* **82**, 879 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 902 (1970); siehe auch Bock und Ramsey⁴⁾.

¹⁴⁾ A. Yamaguchi, I. Ichishima, T. Shimanouchi und S. Mizushima, *Spectrochim. Acta* **16**, 1471 (1960); T. Kasuya und T. Kojima, *J. Phys. Soc. Japan* **18**, 364 (1963).

¹⁵⁾ H. Koopmann, Diplomarbeit, Univ. Münster 1974.

ergaben für **4** und **5** die dem *trans*-Decalin¹⁶⁾ entsprechende zentrosymmetrische *trans*-Konformation ($\varphi = 180^\circ$). **3** besitzt aufgrund seiner Schwingungsspektren C_2 -Symmetrie; eine Strukturbestimmung¹⁷⁾ ergab eine verdrehte *cis-exo-exo*-Konformation mit $\varphi = 38 \pm 3^\circ$.



In Tab. 4 sind die aus den PE-Spektren ermittelten vertikalen Ionisationspotentiale I_v , die nach dem *Koopmans*-Theorem⁷⁾ den negativen Orbitalenergien ε entsprechen, von n_+ und n_- für **1** und **3–5** sowie für die Vergleichssubstanzen 3,4,4,5-Tetramethyl-4H-pyrazol (**6**), Acetaldehydazin (**7**) und 1,1'-Biaziridin (**8**) aufgeführt. Die Wertepaare $\Delta\varepsilon$ und φ bestätigen die Ergebnisse der MINDO/2-Rechnungen (Gl. (3)) sehr schön. Auch die Azine **6** und **7** sowie **8** lassen sich noch gut mit Gl. (3) erfassen. Strukturelle Unterschiede haben demnach nur einen geringen Einfluß auf die Winkelabhängigkeit von $\Delta\varepsilon$, was die allgemeine Anwendbarkeit von Gl. (3) zur Konformationsanalyse von Hydrazinen unterschiedlicher Konstitution unterstreicht.

Mit den Daten von **1** und **3–5** (Tab. 4) erhält man für die Koeffizienten von Gl. (3) $A = 2.20 \text{ eV}$ und $B = -0.15 \text{ eV}$.

Tab. 4. Vertikale Ionisationspotentiale I_v (eV), Orbitalenergiedifferenz $\Delta\varepsilon$ (eV) und Torsionswinkel φ ($^\circ$) von Hydrazinen bekannter Konformation und von Vergleichssubstanzen

	φ	$I_v(n_-)$	$I_v(n_+)$	$\Delta\varepsilon$
6	0	9.57	11.85	2.28
3	$38^{17)}$	7.90	9.47	1.57
1	$90^{14)}$	10.68	9.98	-0.70
4	$180^{15)}$	9.95	7.60	-2.35
5	$180^{15)}$	11.05	8.65	-2.40
7	180	11.62	9.08	-2.54
8	$180^{18)}$	11.16	8.59	-2.57

Anwendung auf acyclische Hydrazine

Nach theoretischen Untersuchungen²⁾ besitzt die Potentialkurve der inneren Rotation bei Hydrazin und Alkylhydrazinen ein Minimum bei etwa 100° . Dementsprechend ergaben die bislang an acyclischen Hydrazinen ausgeführten Strukturbestimmungen stets *gauche*-Formen als alleinige

¹⁶⁾ M. Hanack, Conformation Theory, Academic Press, New York 1965.

¹⁷⁾ P. Rademacher, J. Mol. Struct., im Druck.

¹⁸⁾ P. Rademacher, Spectrochim. Acta **28A**, 987 (1972); Acta Chem. Scand. **26**, 1981 (1972).

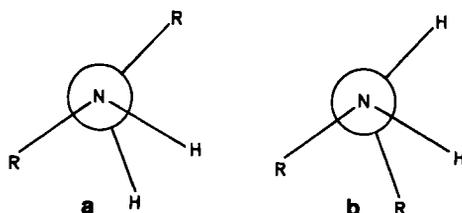
stabile Konformationen. Auch NMR-spektroskopische Untersuchungen³⁾ legten für diese Verbindungen die *gauche*-Konformation nahe. Lediglich Tetrafluorhydrazin¹⁹⁾ ähnelt in seinem konformativen Verhalten den Alkanen¹⁶⁾ und bildet ein *gauche/trans*-Gemisch mit $\varphi = 65 \pm 5$ bzw. 180° .

Tab. 5. Vertikale Ionisationspotentiale I_v (eV), Orbitalenergiedifferenz $\Delta\varepsilon$ (eV) und Torsionswinkel φ ($^\circ$) acyclischer Hydrazine

Hydrazin	$I_v(1)$	$I_v(2)$	$\Delta\varepsilon$	φ
Monomethyl- (9)	9.34	10.24	a)	
1,1-Dimethyl- (10)	8.82	10.05	a)	
1,2-Dimethyl- (11)	9.02	9.65	-0.63	103
Trimethyl- (12)	8.74	9.27	a)	
Tetramethyl- (2)	8.38	8.77	-0.39	96
1,2-Diäthyl- (13)	8.81	9.40	-0.59	102
Tetraäthyl- (14) ²¹⁾	7.94	8.45	-0.51	99
1,2-Dipropyl- (15)	8.62	9.25	-0.63	103
1,2-Diisopropyl- (16)	8.45	9.14	-0.69	104
1,2-Dibutyl- (17)	8.65	9.28	-0.63	103
1,2-Diisobutyl- (18)	8.70	9.25	-0.55	100
1,2-Di- <i>tert</i> -butyl-1,2-dimethyl- (19) ²¹⁾	7.67	8.17	-0.50	99
1,2-Diphenyl- (20)	7.78	8.19	-0.41	97

a) Bei den unsymmetrischen Substanzen läßt sich $\Delta\varepsilon$ nicht direkt aus der Differenz der I_v bestimmen (siehe Text).

In Tab. 5 sind für einige acyclische Hydrazine die vertikalen Ionisationspotentiale der n -Elektronen und die damit nach Gl. (3) bestimmten Torsionswinkel φ angegeben. Bei den symmetrisch substituierten Verbindungen entspricht $I_v(1)$ der Ionisation von Elektronen aus dem MO n_+ und $I_v(2)$ derjenigen aus n_- . Diese Zuordnung ergibt sich unmittelbar aus den PE-Spektren, da bei Hydrazinen dem Orbital n_+ stets eine intensivere Ionisationsbande entspricht als dem Orbital n_- . $\Delta\varepsilon$ ändert sich nur wenig mit Anzahl und Größe der Substituenten. Dementsprechend variiert φ lediglich um ca. 10° . Bei den 1,2-Dialkylhydrazinen 11, 13, 15–18 werden nahezu identische Werte für φ gefunden. Daß die Größe der Substituenten von so geringem Einfluß ist, deutet auf die Konformation a, in der sich im Gegensatz zu b die Größe von R nur unwesentlich auf φ auswirken kann.



Bei den Tetraalkylhydrazinen 2, 14 und 19 werden deutlich größere Werte für $\Delta\varepsilon$ gefunden. Gemäß Gl. (3) ist φ demnach um etwa 10° kleiner als bei den 1,2-disubstituierten Verbindungen. Dieses Ergebnis spiegelt den größeren Raumbedarf der Alkylgruppen

¹⁹⁾ M. C. Cardillo und S. H. Bauer, *Inorg. Chem.* **8**, 2086 (1969); M. M. Gilbert, G. Gundersen und K. Hedberg, *J. Chem. Phys.* **56**, 1691 (1972).

anstelle der Wasserstoffatome in **a** wider. Möglicherweise ist aber auch eine größere Delokalisierung der einsamen Elektronenpaare für die Zunahme von $\Delta\epsilon$ mitverantwortlich (vgl. Abb.).

Die Störungsrechnung 2. Ordnung liefert für zwei miteinander wechselwirkende nicht entartete Orbitale v und w die Eigenwerte²⁰⁾

$$\epsilon_v = \epsilon_{v_0} + (H_{vw})^2/\Delta\epsilon_0 \quad \text{mit} \quad \Delta\epsilon_0 = \epsilon_{v_0} - \epsilon_{w_0} \quad (4)$$

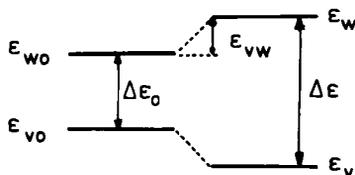
$$\epsilon_w = \epsilon_{w_0} - (H_{vw})^2/\Delta\epsilon_0$$

Dabei bedeuten ϵ_{v_0} und ϵ_{w_0} die Energien der ungestörten Orbitale und H_{vw} die Außerdiagonalelemente des Störoperators.

Die Energiedifferenz unter Berücksichtigung der Wechselwirkung ist also

$$\Delta\epsilon = \epsilon_v - \epsilon_w = \Delta\epsilon_0 + 2(H_{vw})^2/\Delta\epsilon_0$$

Davon ist nur der Anteil $2(H_{vw})^2/\Delta\epsilon_0 = 2\epsilon_{vw}$ auf die Wechselwirkung von v und w zurückzuführen. Dieser Anteil wird um so geringer, je größer $\Delta\epsilon_0$ ist.



Legt man für H_{vw} den bei den symmetrischen Substanzen nach $\Delta\epsilon = 2H_{vw} \approx -0.6$ eV gefundenen Wert zugrunde, so folgt für ϵ_{vw} etwa 0.1 eV bei $\Delta\epsilon_0 = 1.0$ eV und 0.2 eV bei $\Delta\epsilon_0 = 0.5$ eV. Die zu erwartenden Effekte liegen damit an der Grenze der Meßgenauigkeit.

Man kann versuchen, für die unsymmetrischen Substanzen **9**, **10** und **12** ϵ_{v_0} und ϵ_{w_0} aus den Schwerpunkten von n_- und n_+ der symmetrischen Verbindungen **1** (NH_2 -Gruppe), **11** (NHCH_3) und **2** ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$) abzuschätzen. $\Delta\epsilon_0$ ergibt sich dann zu 0.99 eV bei **9**, zu 1.75 eV bei **10** und zu 0.76 eV bei **12**. Dem stehen die für $\Delta\epsilon$ gemessenen Werte von 0.90, 1.23 und 0.53 eV gegenüber. Die Schätzwerte für $\Delta\epsilon_0$ sind also bereits größer als die tatsächlichen Aufspaltungen $\Delta\epsilon$. Zu berücksichtigen wäre noch die wechselseitige induktive Beeinflussung der verschiedenen Aminogruppen, die zur Stabilisierung des höheren und zur Destabilisierung des niedrigeren n -Orbitals führen und damit eine Verkleinerung von $\Delta\epsilon_0$ bewirken. Diese Effekte lassen sich allerdings nicht mit der erforderlichen Genauigkeit abschätzen. Daher kann man lediglich folgern, daß ϵ_{vw} auch bei **9**, **10** und **12** einen kleinen Betrag hat, was auf Torsionswinkel in der Nähe von 90° und die *gauche*-Konformation deutet.

Daß eine genauere Bestimmung von ϕ bei den hier untersuchten unsymmetrischen Hydrazinen nicht möglich ist, liegt in erster Linie an dem relativ großen Wert von $\Delta\epsilon_0$ und der zwangsläufig geringen Wechselwirkungsaufspaltung der beiden n -Orbitale. Bei weniger unsymmetrischen Hydrazinen (etwa aufgrund verschiedener Alkylsubstituenten) ist $\Delta\epsilon_0$ wesentlich kleiner und die Bestimmung von ϕ weniger problematisch. Eine Reihe solcher Substanzen wurde kürzlich von *Nelsen* und *Buschek*²¹⁾ untersucht. Auch hier konnten die PE-Spektren ausnahmslos mit der *gauche*-Konformation gedeutet werden.

²⁰⁾ Siehe z. B. E. Heilbronner und H. Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendung, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1968.

²¹⁾ S. F. Nelsen und J. M. Buschek, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 2392 (1974).

Für Hydrazobenzol (**20**), das als einziges aromatisches Hydrazin in die Untersuchungen einbezogen wurde, liegen bislang keine Strukturdaten vor. Lediglich das Studium der molekularen Polarisierbarkeit durch Aroney und LeFèvre führte zu dem Schluß, daß die einsamen Elektronenpaare von **20** senkrecht zueinander stehen²²⁾.

Das PE-Spektrum von **20** ist nahezu identisch mit dem von Anilin. Lediglich an zwei Stellen sind deutliche Unterschiede zu beobachten: Die erste Bande von **20** ist gegenüber Anilin aufgespalten ($\Delta\epsilon = -0.41$ eV); sie ist daher den beiden n-Ionisationen zuzuordnen. Und anstelle der schmalen Bande bei 10.83 eV von Anilin findet man im Spektrum von **20** zwei sich überlappende Banden bei 10.45 und 10.66 eV. Davon dürfte die neu aufgetretene Bande einem MO mit hohem $\sigma(\text{NN})$ -Charakter entsprechen.

Die Aufspaltung der beiden n-Orbitale um -0.41 eV liefert nach Gl. (3) einen Torsionswinkel von 97° und bestätigt damit das Ergebnis von Aroney und LeFèvre²²⁾: **20** besitzt die *gauche*-Konformation. Bemerkenswert ist, daß bei **20** die Wechselwirkung der n-Orbitale nicht durch die π -Orbitale beeinflußt wird. Dies kann bedeuten, daß in den Molekülhälften NHC_6H_5 die einsamen Elektronenpaare in der Ringebene der Phenylgruppen liegen. Weitere Untersuchungen an aromatischen Hydrazinen sind im Gange.

Herrn Prof. Dr. M. Klössinger sei herzlich für die Förderung dieser Untersuchung und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung gedankt.

Experimenteller Teil

Zur Aufnahme der PE-Spektren²³⁾ diente ein hochauflösendes Photoelektronenspektrometer PS 16 der Firma Perkin-Elmer Ltd., Beaconsfield, England. Die sorgfältig getrockneten und entgasteten Substanzen wurden bei Raumtemp. über ein Nadelventil in die Ionisationskammer eingelassen, so daß dort ein Substanzdruck von 50 bis 100 Millitorr herrschte. Das Spektrum von Hydrazobenzol wurde mit der „heated probe“ bei 80°C gemessen.

Die Spektren wurden mit Xenon, Argon und Sauerstoff als innerem Standard geeicht²⁴⁾. Die Genauigkeit der gemessenen vertikalen Ionisationspotentiale beträgt etwa ± 0.05 eV. Die beiden Ionisationsbanden der n-Elektronen waren stets gut aufgelöst, so daß im Gegensatz zu den Befunden von Nelsen und Buschek²¹⁾ eine „Deconvolution“ der sich überlagernden Banden nicht erforderlich war.

Die Darstellung der Substanzen erfolgte nach Literaturvorschriften²⁵⁾, die Reinigung gaschromatographisch an Carbowax 20 M bei Temperaturen von $10 - 30^\circ\text{C}$ unterhalb des Siedepunktes.

²²⁾ M. Aroney und R. J. W. LeFèvre, J. Chem. Soc. 1960, 3600.

²³⁾ Auf Abbildungen der Spektren wurde verzichtet. Die Spektren werden Interessenten gern zur Verfügung gestellt.

²⁴⁾ D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker und C. R. Brundle, Molecular Photoelectron Spectroscopy, Wiley-Interscience, London 1970.

²⁵⁾ E. Enders in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. X/2, S. 689, Thieme, Stuttgart 1967; E. Müller, ebenda, S. 38, 43, 48, 50; H. H. Hatt, Org. Syn., Coll. Vol. 2, 208 (1943); E. L. Buhle, A. M. Moore und F. Y. Wiselogle, J. Amer. Chem. Soc. 65, 29 (1943); H. Stetter und H. Spangenberg, Chem. Ber. 91, 1982 (1958); K. A. Hofmann und D. Storm, Ber. Deut. Chem. Ges. 45, 1725 (1912); T. Curtius und E. Zinkeisen, J. Prakt. Chem. N. F. 58, 325 (1898); L. Knorr und B. Oettinger, Liebigs Ann. Chem. 279, 236, 247 (1894).