

Photoelektronenspektren und Konformation von Hydrazobenzolen

Paul Rademacher*, Veit-Michael Bass und Martina Wildemann

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

Helmut Weger

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Abt. Organische Chemie,
Jahnstraße 29, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 16. Juli 1976

Ein Vergleich der PE-Spektren von Hydrazobenzolen (6–10) mit denen der entsprechenden Aniline (1–5) zeigt, daß zwei Bandenpaare eine konformationsabhängige Aufspaltung besitzen. Mit Hilfe von MINDO/2-Rechnungen und Modellstudien wird eine empirische Beziehung zwischen Bandenaufspaltung und :NN-Torsionswinkel hergeleitet, die es gestattet, die Konformation von fünf acyclischen (6–10) und sechs cyclischen Hydrazobenzolen (11–16) zu ermitteln. Als bevorzugte Konformation der Hydrazobenzole in der Gasphase werden Formen mit *anti*-ständigen Phenylgruppen gefunden, die nur dann nicht auftreten, wenn die Geometrie eines Ringsystems eine andere Anordnung erzwingt.

Photoelectron Spectra and Conformations of Hydrazobenzenes

A comparison of the PE-spectra of hydrazobenzenes (6–10) and the corresponding anilines (1–5) indicates that the splittings of two pairs of ionization bands are conformation-dependent. An empirical relation between splittings and torsional angles :NN is obtained by MINDO/2 calculations and model studies. The conformations of five acyclic (6–10) and six cyclic hydrazobenzenes (11–16) were determined. The *anti*-arrangement of the phenyl groups is found to correspond to the preferred conformation in the gas phase, unless the geometry of a cyclic system forces the molecule into another conformation.

Die Wechselwirkung vicinaler einsamer Elektronenpaare wurde in letzter Zeit intensiv mit Hilfe der Photoelektronen(PE)-Spektroskopie untersucht^{1–7)}. Bei aliphatischen Hydrazinen^{1–3)},

¹⁾ S. F. Nelsen und J. M. Buschek, J. Am. Chem. Soc. **96**, 6982, 6987 (1974).

²⁾ P. Rademacher, Chem. Ber. **108**, 1548 (1975); P. Rademacher und H. Koopmann, ebenda **108**, 1557 (1975).

³⁾ K. Kimura und K. Osafune, Bull. Chem. Soc. Jpn. **48**, 2421 (1975).

⁴⁾ A. H. Cowley, M. J. S. Dewar, D. W. Goodman und M. C. Padolina, J. Am. Chem. Soc. **96**, 2648 (1974).

⁵⁾ S. Elbel, H. tom Dieck, G. Becker und W. Ensslin, Inorg. Chem. **15**, 1235 (1976).

⁶⁾ C. Batic und W. Adam, Tetrahedron Lett. **1974**, 1467; R. S. Brown, Can. J. Chem. **53**, 3439 (1975).

⁷⁾ G. Wagner und H. Bock, Chem. Ber. **107**, 68 (1974); A. D. Baker, M. Brisk und M. Gellender, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **3**, 227 (1974); M. F. Guimon, C. Guimon und G. Pfister-Guillouzo, Tetrahedron Lett. **1975**, 441; M. F. Guimon, C. Guimon, F. Metras und G. Pfister-Guillouzo, J. Am. Chem. Soc. **98**, 2078 (1976).

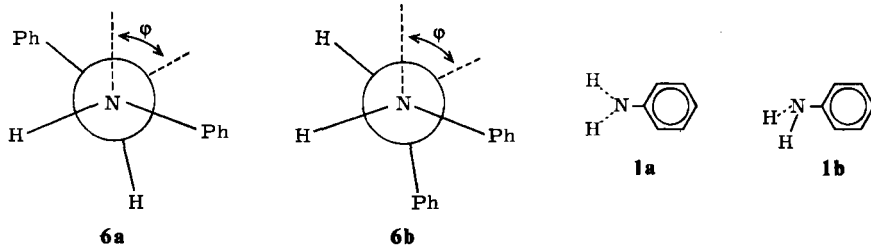
Diphosphinen^{4,5)} und Diarsinen⁴⁾ sowie bei Peroxiden^{3,6)} und Disulfiden^{3,7)} konnte die Aufspaltung der Ionisationsbanden der n-Elektronen mit der Konformation korreliert werden, so daß sich die PE-Spektroskopie als leistungsfähige Methode zur Konformationsanalyse dieser Verbindungen erwies.

Wir haben nun untersucht, ob auch bei aromatischen Hydrazinen vom Typ Ph-N(R)-N(R)-Ph (Hydrazobenzole) Zusammenhänge zwischen Konformation und PE-Spektrum bestehen, die es ermöglichen, die konformativen Eigenschaften dieser bislang nur wenig untersuchten Verbindungsklasse zu analysieren. Bei diesen Substanzen werden die Verhältnisse gegenüber den aliphatischen Hydrazinen dadurch kompliziert, daß neben der gegenseitigen Wechselwirkung der n-Orbitale auch der Einfluß der π -Orbitale der Phenylgruppen zu berücksichtigen ist und neben der Torsion um die NN-Bindung auch eine Verdrillung der aromatischen Gruppen Ph möglich ist.

R	H	CH ₃	n-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	CH ₂ C ₆ H ₅
Ph-NH R	1	2	3	4	5
Ph-N-N-Ph R	6	7	8	9	10

Konformationsmodelle

Die Konformationen des Hydrazobenzols (**6**) lassen sich mit den Strukturen **6a** und **6b** beschreiben, die sich in der Stellung einer Phenylgruppe unterscheiden und durch Inversion an einem Stickstoffatom ineinander überführbar sind. **6a** besitzt eine zwei-zählige Drehachse, **6b** ist symmetrielos.



Die konformativen Eigenschaften der verschiedenen Formen von **6a** und **6b** werden durch unterschiedliche sterische und elektronische Effekte bestimmt, die hier nur qualitativ diskutiert werden können. Für die NN-Bindung kann man sicherlich ein ähnliches Torsionspotential wie für aliphatische Hydrazine⁸⁾ erwarten. Dadurch wären *gauche*-Konformationen ($\varphi \approx 90^\circ$ und $\approx 270^\circ$) gegenüber *cis*- und *trans*-Formen ($\varphi = 0^\circ$ bzw. 180°) begünstigt. Wegen der Konjugation des einsamen Elektronenpaares der Aminogruppe mit den π -Elektronen der Phenylgruppe ist beim Anilin (**1**) die Konformation **1a** mit „parallelen“ n- und π -Orbitalen stabiler als verdrillte Formen. Nach experimentellen und theoretischen Befunden beträgt der Energieunterschied zwischen **1b** und **1a** 3.5–7.5 kcal/mol⁹⁾. PE-Spektroskopische Untersuchungen

⁸⁾ Siehe z. B. F. A. Van-Catledge, J. Am. Chem. Soc. **96**, 5693 (1974); **97**, 4151 (1975); und dort angegebene Literatur.

⁹⁾ J. C. Evans, Spectrochim. Acta **16**, 428 (1960); C. C. Strametz und H.-H. Schmidtke, Theoret. Chim. Acta **42**, 13 (1976).

an methylsubstituierten Anilinen zeigten, daß eine Verdrillung der Aminogruppe nur dann erfolgt, wenn beide *ortho*-Positionen besetzt sind und die Aminogruppe mindestens einen Substituenten trägt¹⁰⁾. Es ist daher naheliegend, auch für Hydrazobenzole $\text{Ph}-\overset{\text{R}}{\text{N}}-\overset{\text{R}}{\text{N}}-\text{Ph}$ Konformationen mit unverdrillten Phenylgruppen anzunehmen.

Für die Stabilität von **6a** und **6b** sind neben der Verdrillung bezüglich der NN- und CN-Bindungen die sterischen Wechselwirkungen zwischen den beiden Molekülhälften von entscheidender Bedeutung. Um diese Effekte abzuschätzen, haben wir für verschiedene Werte von φ die van der Waals-Energie der nichtgebundenen Atome von **6a** und **6b** berechnet, wobei die beiden Molekülhälften als starr behandelt wurden. Die Rechnungen erfolgten mit den von Allinger et al.¹¹⁾ angegebenen Parametern; für die NHC_6H_5 -Gruppen wurden die Geometrieparameter des Anilins¹²⁾ und für die NN-Bindung eine Länge von 1.45 Å gewählt. Die Ergebnisse sind in Abb. 1 dargestellt.

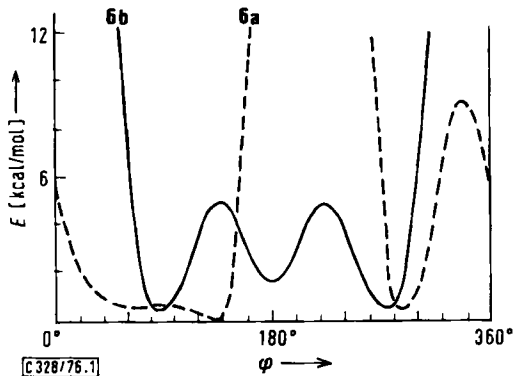


Abb. 1. Van der Waals-Wechselwirkungsenergie der nichtgebundenen Atome von **6a** und **6b** bei starren Phenylgruppen in Abhängigkeit vom Torsionswinkel φ

Man erkennt, daß für **6a** günstige Konformationen in einem großen Bereich von φ (ca. 20–150°) und bei 280–310° möglich sind, während bei **6b** nur die *anti*-Form ($\varphi \approx 180^\circ$) und die *gauche*-Formen ($\varphi \approx 90$ bzw. 270°) stabil sein können. Die nicht gezeichneten Maxima für **6a** bei ca. 200° und für **6b** bei ca. 0° sind darauf zurückzuführen, daß sich in diesen Konformationen die beiden Phenylgruppen überschneiden. Die kleineren Maxima entstammen der Wechselwirkung der N–H-Protonen mit den gegenüberliegenden Phenylgruppen. Die Energie der Maxima läßt sich durch eine Verdrillung der Phenylgruppen zwar beträchtlich vermindern, jedoch werden die Potentialkurven dadurch qualitativ nicht geändert.

¹⁰⁾ T. P. Debies und J. W. Rabalais, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **1**, 355 (1973); S. A. Cowling und R. A. W. Johnstone, ebenda **2**, 161 (1973); J. P. Maier und D. T. Turner, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 **1973**, 521; T. Kobayashi und S. Nagakura, Bull. Chem. Soc. Jpn. **47**, 2563 (1974).

¹¹⁾ E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal und G. A. Morrison, Conformational Analysis, S. 451, Interscience Publishers, New York 1967.

¹²⁾ D. G. Lister und J. K. Tyler, J. Mol. Struct. **23**, 253 (1974).

Konformation und elektronische Struktur von Hydrazobenzol

Ein qualitatives Schema der besetzten n- und π -Orbitale von **6** läßt sich aus den π -MOs des Benzols und dem n-Orbital der Aminogruppe herleiten (Abb. 2). Beim Übergang von Benzol zu Anilin (**1**) wird die Entartung von π_2 und π_3 aufgehoben; und zwar ist die Wechselwirkung des n-Orbitals mit π_3 wesentlich größer als mit π_2 , da letzteres an C-1 den Koeffizienten 0 besitzt. π_2 wird daher in seiner Lage nur geringfügig verändert, während n und π_3 eine beträchtliche Verschiebung erfahren. Geht man jetzt von **1** über zu **6**, so müssen sämtliche MOs des Anilins doppelt auftreten. Dabei ist die jeweilige Aufspaltung ungefähr der Überlappung der Orbitale beider Molekülhälften proportional, d. h. die MOs mit endlichem n-Charakter werden stärker aufgespalten als die reinen π - und σ -Orbitale. Die in Abb. 2 gezeichneten Orbitalenergien beruhen auf PES-Messungen.

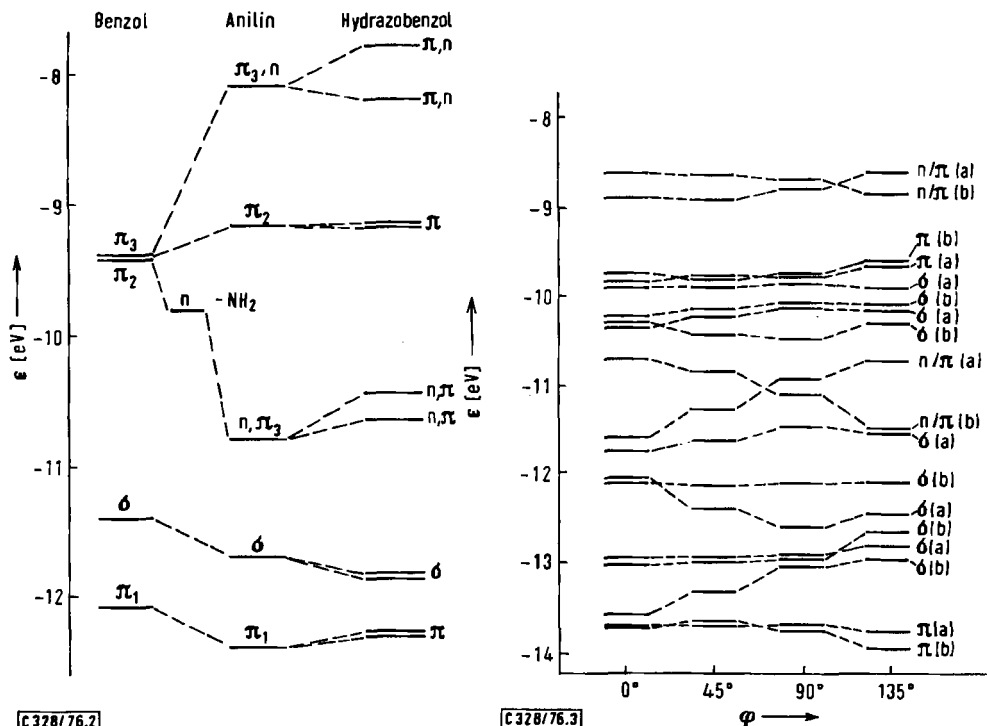
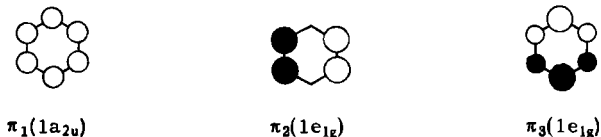


Abb. 2. Korrelationsdiagramm für Benzol¹³⁾, Anilin und Hydrazobenzol aufgrund von PES-Daten

Abb. 3. Lage der Valenzorbitale Φ_{18} bis Φ_{35} von **6a** bei verschiedenen Torsionswinkeln φ nach MINDO/2-Rechnungen

¹³⁾ D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker und C. R. Brundle, *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, Wiley-Interscience, London 1970.

Das Ausmaß der Aufspaltung der Orbitalpaare von **6** sollte sich mit dem Torsionswinkel φ bezüglich der NN-Bindung ändern, also konformationsabhängig sein. Um diese Vorhersage zu überprüfen und das Ausmaß der Orbitalwechselwirkungen abzuschätzen, haben wir für **6** Modellrechnungen nach dem MINDO/2-Verfahren¹⁴⁾ ausgeführt¹⁵⁾. Wegen des beträchtlichen Aufwandes solcher Rechnungen an einem 70-Valenzelektronensystem war es erforderlich, die Anzahl der Konformationen auf ein Minimum zu beschränken. Wir wählten Modell **6a** mit Torsionswinkeln φ von 0, 45, 90 und 135° (vgl. Abb. 1). Dabei wurden die gleichen Geometrieparameter wie bei der Berechnung der van der Waals-Energie verwendet, mit der Ausnahme von um 0.1 Å vergrößerten CH- und NH-Bindungslängen¹⁴⁾.

Die Lage der Valenzorbitale Φ_{18} bis Φ_{35} ist in Abb. 3 dargestellt; die Energien der hier besonders interessierenden n- und π -MOs sind in Tab. 1 angegeben. Die Symbole a und b geben an, ob das jeweilige MO symmetrisch oder antisymmetrisch bezüglich der zweizähligen Drehachse des Moleküls ist. Man erkennt, daß sich die Aufspaltung $\Delta\epsilon$

Tab. 1. Energie (eV) der π - und n/π -MOs von **6a** bei verschiedenen Torsionswinkeln φ (°) nach MINDO/2

φ	n/ π (b)	n/ π (a)	π (b)	π (a)	n/ π (b)	n/ π (a)	π (b)	π (a)
0	-8.42	-8.72	-9.66	-9.56	-10.51	-11.41	-13.57	-13.56
45	-8.47	-8.74	-9.61	-9.60	-10.67	-11.10	-13.50	-13.53
90	-8.54	-8.63	-9.57	-9.58	-10.94	-10.76	-13.60	-13.53
135	-8.68	-8.45	-9.45	-9.50	-11.33	-10.57	-13.80	-13.61

der beiden n/π -Orbitalpaare erwartungsgemäß stark mit φ ändert, während die reinen π -MOs¹⁶⁾ praktisch keine konformationsabhängige Aufspaltung zeigen. Für die beiden n/π -Orbitalpaare gilt in etwa die Beziehung:

$$\Delta\epsilon = A \cos\varphi + B \quad (1)$$

Diese Orbitale zeigen also ein den n-Orbitalen der aliphatischen Hydrazine²⁾ analoges Verhalten, wobei das Ausmaß der Aufspaltung bei letzteren allerdings etwa doppelt so groß ist. Bemerkenswert ist noch, daß sich das obere n/π -Paar von **6** oberhalb und das untere unterhalb 90° überkreuzt. Bei der MINDO/2-Methode erhält man für σ -Orbitale durchweg zu hohe Energien; daher erscheinen in Abb. 3 im Bereich der π - und n/π -MOs auch eine ganze Reihe von σ -Orbitalen, die tatsächlich etwa 2eV tiefer liegen sollten.

PE-Spektren von Anilinen und Hydrazobenzolen

Nach den vorstehenden qualitativen Überlegungen zur Elektronenstruktur von Anilin und Hydrazobenzol und den Ergebnissen der MINDO/2-Rechnungen sollte das PE-

R
Spektrum eines Hydrazobenzols Ph—N—N—Ph weitgehend mit dem des entsprechen-
R

¹⁴⁾ N. Bodor, M. J. S. Dewar, A. Harget und E. Haselbach, J. Am. Chem. Soc. **92**, 3854 (1970).

¹⁵⁾ V.-M. Bass, Diplomarbeit, Univ. Münster 1975.

¹⁶⁾ Streng genommen ist bei **1** und **6** eine scharfe Trennung von σ - und π -MOs nicht möglich. Die σ/π -Wechselwirkung ist für die hier diskutierten Effekte jedoch unerheblich.

den Anilins $\text{Ph}-\text{NH}$ übereinstimmen, wobei allerdings für die erste und die dritte R

Ionisationsbande des Anilins beim Hydrazobenzol eine von der Konformation abhängige Aufspaltung zu erwarten ist.

Um diese Vorhersage zu überprüfen, haben wir die PE-Spektren einer Reihe unterschiedlich substituierter Hydrazobenzole (6–10) aufgenommen und mit den Spektren der Aniline 1–5 verglichen. In Abb. 4 sind die Spektren von 1 und 6 sowie von 2 und 7 einander gegenübergestellt^{*)}. Die Spektren der Substanzpaare sind einander sehr ähnlich, lediglich an zwei Stellen erkennt man deutliche Unterschiede: Anstelle der ersten und der dritten Bande von 1–5 treten bei 6–10 Bandenpaare auf. Dabei ist das erste Bandenpaar stets deutlich zu erkennen, während das zweite zumeist in Gestalt einer stark verbreiterten Bande erscheint, was die Überlagerung zweier nur schwach aufgespaltener Ionisationsbanden anzeigt. Das Ausmaß der Aufspaltung bzw. der Verbreiterung ändert sich nur geringfügig mit der Substitution; demnach müssen 6–10 in etwa die gleiche Konformation besitzen. Wegen der geringen Aufspaltung des zweiten Bandenpaares dürfte der Torsionswinkel φ im Überkreuzungsbereich des unteren n/π -MO-Paares (Abb. 3), also bei etwa $5-70^\circ$, liegen. Dies entspräche einer *gauche*-Konformation mit einer *trans*-Anordnung der beiden Phenylgruppen. Die Hydrazobenzole zeigen also ganz ähnliche konformative Eigenschaften wie die offenkettigen aliphatischen Hydrazine, die ebenfalls eine von Substituenten weitgehend unabhängige *gauche*-Konformation besitzen^{1, 2)}.

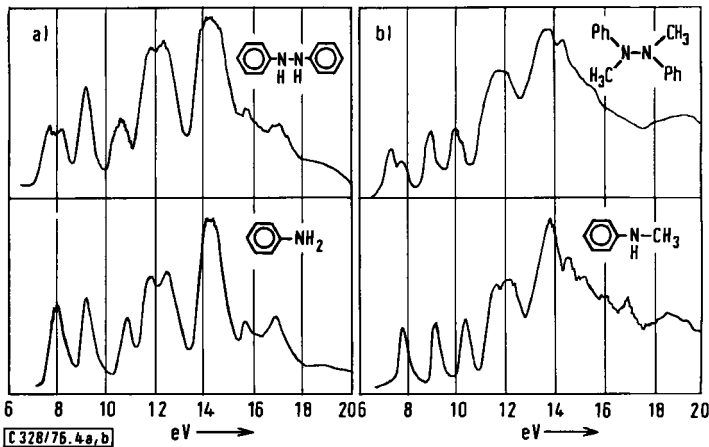


Abb. 4. PE-Spektren der Verbindungen 1, 2, 6 und 7

PE-Spektren von cyclischen Hydrazobenzolen

Größere konformative Unterschiede als bei den offenkettig substituierten Hydrazobenzolen 6–10 sind zu erwarten, wenn die $\text{Ph}-\text{N}-\text{N}-\text{Ph}$ -Gruppe Teil eines Ring-systems ist. Wir haben deshalb die cyclischen bzw. bicyclischen Verbindungen 11–16

^{*)} Die Spektren der übrigen Verbindungen sind von den Autoren erhältlich.

untersucht. Die PE-Spektren dieser Substanzen – Abb. 5 zeigt als charakteristische Beispiele diejenigen von **11** und **12**^{*)} – sind denen von **6–10** sehr ähnlich, jedoch treten im Bereich der n/π -Ionisationsbanden (ca. 7.0–8.5 und 9.0–10.5 eV) größere Unter-

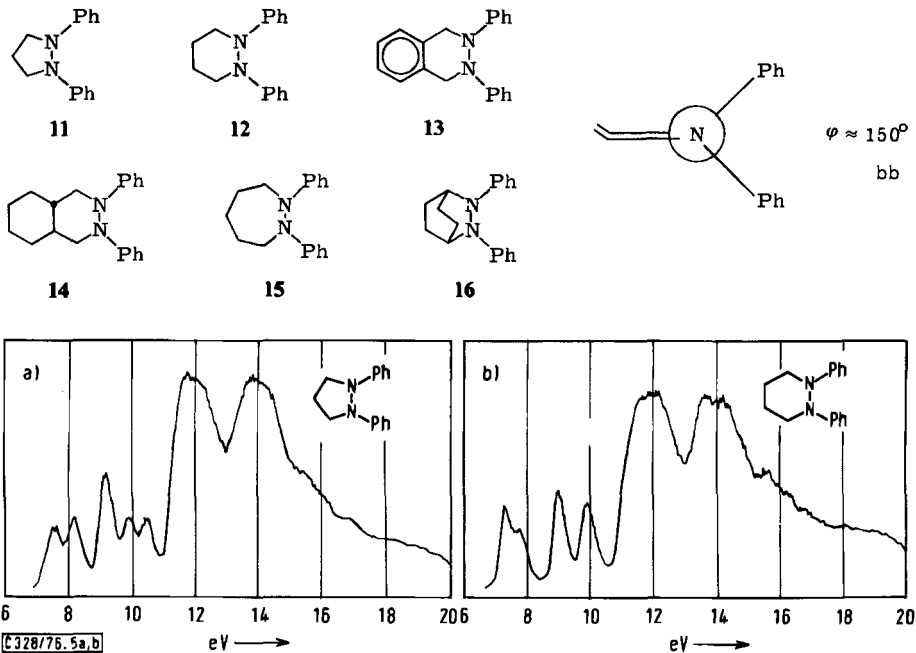


Abb. 5. PE-Spektren der Verbindungen **11** und **12**

schiede auf, was auf das Vorliegen verschiedener Konformationen hindeutet. Bei den Spektren lassen sich hinsichtlich der n/π -Ionisationsbanden qualitativ zwei Gruppen unterscheiden:

a) **12–15** zeigen ein ähnliches Aufspaltungsmuster wie **6–10**: Das erste Bandenpaar ist stets deutlich aufgespalten, wobei die erste Teilbande intensiver ist als die zweite, und das zweite Bandenpaar tritt – einer geringeren Aufspaltung entsprechend – zumeist in Gestalt einer verbreiterten Bande auf.

b) Bei **11** und **16** sind beide Bandenpaare in etwa um den gleichen Betrag aufgespalten, und die Teilbanden besitzen ungefähr gleiche Intensitäten.

Es ist anzunehmen, daß diesen beiden Gruppen unterschiedliche Konformationen entsprechen.

PE-Spektren und Konformation von Hydrazobenzolen

Die Variation der PE-Spektren von **6–16** im Bereich der n/π -Ionisationsbanden legt es nahe, nach einem quantitativen Zusammenhang zwischen Bandenaufspaltung und Torsionswinkel zu suchen. Dazu wäre es wie bei den aliphatischen Hydrazinen²⁾ erforderlich, die Koeffizienten A und B von Gl. (1) mit Hilfe von Verbindungen bekannter

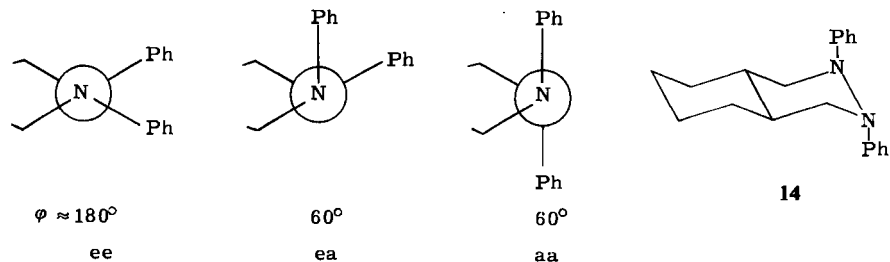
Konformation zu ermitteln. Da für Hydrazobenzole bislang keine Strukturdaten vorliegen, müssen *A* und *B* anhand abgeschätzter Werte von φ bestimmt werden.

Am einfachsten gelingt die Abschätzung von φ bei der bicyclischen Verbindung **16**: Ausgehend von einer bisektierten (bb) Anordnung der Phenylgruppen ($\varphi \approx 120^\circ$) erhält man unter Berücksichtigung der für die entsprechende 2,3-Dimethylverbindung beobachteten Verdrillung des 2,3-Diazabicyclo[2.2.2]octan-Gerüsts von etwa 20° ^{1,2)} und der Abflachung der Stickstoffvalenzen für φ einen Wert von ca. 150° , der gut zu den relativ großen Aufspaltungen der beiden n/π -Bandenpaare paßt.

Ein ähnliches Bild der n/π -Ionisationsbanden findet man beim 1,2-Diphenylpyrazolidin (**11**). Die Bandenaufspaltungen sind jedoch etwas kleiner. Demnach dürfte auch φ einen etwas kleineren Wert besitzen. Dies stimmt gut mit einer bisektierten Stellung der Phenylgruppen an einem nur geringfügig verdrillten Fünfring mit $\varphi \approx 130^\circ$ überein.

Die nahezu übereinstimmende Aufspaltung der n/π -Ionisationsbanden von **13** und **14** zeigt, daß diese beiden bicyclischen Verbindungen gleiche Konformationen besitzen, die sich nicht wesentlich von denen der acyclischen Substanzen **6**–**10** unterscheiden sollten. Demnach ist für **13** und **14** eine *trans*-diaxiale Stellung der Phenylgruppen zu erwarten.

13 wurde von *Junge* und *Staab* mit Hilfe der dynamischen ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht¹⁷⁾. Da die Methylenprotonen bei tiefer Temperatur nur ein AB-Quartett liefern, muß **13** eine symmetrische Konformation besitzen, falls keine schnellen dynamischen Prozesse (Ring- und Stickstoffinversion) mehr stattfinden. Unter dieser Voraussetzung sollten die Phenylgruppen entweder diäquatorial (ee, $\varphi \approx 180^\circ$) oder diaxial (aa, $\varphi \approx 60^\circ$) stehen. Die zunächst plausibel erscheinende ee-Form¹⁷⁾ ist mit dem PE-Spektrum nicht vereinbar, da bei $\varphi \approx 180^\circ$ beide n/π -Bandenpaare stark aufgespalten sein sollten. Die NMR-Befunde für **13** lassen sich jedoch auch mit einer ea-Konformation deuten, wenn bei tiefer Temperatur Ring- und Stickstoffinversion noch schnell erfolgen¹⁸⁾. Durch den *trans*-anellierten Cyclohexanring ist bei **14** eine Inversion des Hexahydropyridazin-Ringes nicht mehr möglich. Das ¹H-NMR-Spektrum dieser Verbindung¹⁹⁾ steht ebenfalls mit einer symmetrischen Konformation mit diaxialen Phenylgruppen im Einklang. Wegen der in Analogie zum Anilin⁹⁾ wahrscheinlich niedrigen N-Inversionsbarriere läßt sich auch für **14** aufgrund der NMR-Befunde die ea-Form als stabilste Konformation nicht ausschließen.



Die PE-Spektren der Sechs- und der Siebenringverbindung **12** und **15** fallen in die gleiche Gruppe wie **6**–**10** sowie **13** und **14**. Demnach dürften auch bei diesen Substanzen die Phenylgruppen aa-ständig angeordnet sein.

¹⁷⁾ B. Junge und H. A. Staab, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 709.

¹⁸⁾ R. A. Y. Jones, A. R. Katritzky, K. A. F. Record und R. Scattergood, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1974**, 406.

¹⁹⁾ R. A. Neugebauer und H. Weger, im Druck.

Tab. 2. Temperatur (°C), vertikale Ionisationspotentiale I_v (eV), Orbitalenergieunterschiede $\Delta\epsilon$ (eV) und Torsionswinkel φ (°) von Hydrazobenzolen

Substanz	Temp.	$I_v(1)$	$I_v(2)$	$I_v(3)$	$I_v(4)$	$I_v(5)$	$\Delta\epsilon_{1,2}$	$\Delta\epsilon_{4,5}$	a)	b)
Hydrazobenzol (6)	94	7.78	8.19	9.19	10.45 sh	10.66	0.41	≈0.21	66	66
<i>N,N'</i> -Dimethylhydrazobenzol (7)	38	7.30	7.80	8.95	10.00	10.25 sh	0.50	≈0.25	60	62
<i>N,N'</i> -Dipropylhydrazobenzol (8)	77	7.24	7.57	8.95	9.85	10.05 sh	0.33	≈0.20	72	66
<i>N,N'</i> -Diisopropylhydrazobenzol (9)	72	7.20	7.53	8.87	9.77	9.95 sh	0.33	≈0.18	72	68
<i>N,N'</i> -Dibenzylhydrazobenzol (10)	113	7.59	8.20	9.15	10.10	10.40 sh	0.61	≈0.30	52	58
1,2-Diphenylpyrazolidin (11)	85	7.50	8.10	9.10	9.82	10.40	-0.60	-0.58	136	130
1,2-Diphenylhexahydropyridazin (12)	90	7.30	7.76	8.98	9.90	10.20 sh	0.46	≈0.30	63	58
2,3-Diphenyl-1,2,3,4-tetrahydro-phthalazin (13)	122	7.32	7.88	9.05	9.96	10.30 sh	0.56	≈0.34	55	54
2,3-Diphenyl- <i>trans</i> -decahydro-phthalazin (14)	105	7.01	7.51	8.81	9.60	9.75 sh	0.50	≈0.15	60	71
1,2-Diphenyl-1,2-diazacycloheptan (15)	112	7.30	7.58	8.95	9.80	10.00 sh	0.28	≈0.20	75	66
2,3-Diphenyl-2,3-diaza bicyclo-[2.2.2]octan (16)	135	7.15	7.85	8.94	9.48	10.30 sh	-0.70	-0.82	146	164

sh = Schulter

a) Aus $\Delta\epsilon_{1,2}$ berechnet nach Gl. (1) mit $A = 0.90$ und $B = 0.05$ eV.b) Aus $\Delta\epsilon_{4,5}$ berechnet nach Gl. (1) mit $A = 0.75$ und $B = -0.10$ eV.

Mit Hilfe der so ermittelten ungefähren Werte von φ lassen sich die Koeffizienten A und B von Gl. (1) näherungsweise bestimmen: Für das erste Bandenpaar (Aufspaltung $\Delta\varepsilon_{12}$) erhält man $A = 0.90$ und $B = 0.05$ eV; für das zweite Bandenpaar ($\Delta\varepsilon_{4,5}$) ergeben sich $A = 0.75$ und $B = -0.10$ eV. Damit ist es nun möglich, auch die Unterschiede von φ der einzelnen Verbindungen zu ermitteln und Gl. (1) zur Konformationsanalyse anderer Hydrazobenzole zu verwenden.

Die Ionisationspotentiale der π - und n/π -Elektronen sind in Tab. 2 für die Verbindungen 6–16 zusammen mit den Werten $\Delta\varepsilon_{12}$ und $\Delta\varepsilon_{4,5}$ sowie den nach Gl. (1) ermittelten Torsionswinkeln φ angegeben. Das Vorzeichen von $\Delta\varepsilon_{12}$ und $\Delta\varepsilon_{4,5}$ wurde der relativen Lage der n/π -Orbitale beim jeweiligen Torsionswinkel in Abb. 3 entsprechend gewählt. Die aus $\Delta\varepsilon_{12}$ und $\Delta\varepsilon_{4,5}$ erhaltenen Werte von φ stimmen recht gut überein. Sie liegen durchweg im Bereich geringer van der Waals-Abstoßungen der beiden Phenylgruppen (Abb. 1). Die Werte gruppieren sich um ca. 60° und um ca. 140° und entsprechen damit zwei verschiedenen Konformationstypen. Offensichtlich ist die *anti*-Stellung der beiden Phenylgruppen ($\varphi \approx 60^\circ$) die bevorzugte Konformation der Hydrazobenzole. Diese wird nur dann nicht eingenommen, wenn die Geometrie eines Ringsystems wie bei 11 und 16 sie nicht zuläßt.

Mit der Bevorzugung der *aa*-Stellung der Phenylgruppen unterscheiden sich die Sechsringsverbindungen 12–14 deutlich von den entsprechenden Cyclohexanderivaten, bei denen stets die Verbindungen mit *e*-ständigen Phenylgruppen stabiler sind²⁰). Wie bereits erwähnt, liegt die Ursache hierfür in einer starken Überschneidung der Phenylgruppen in den *ee*-Formen von 12–14. Andererseits wird die *anti*-Stellung sicherlich auch durch die gegenseitige elektrostatische Abstoßung der beiden Phenylgruppen begünstigt.

Die Zunahme von φ beim Übergang von 12 zu 15 um ca. 15° spiegelt die größere Flexibilität des Siebenrings gegenüber dem Sechsring wider.

Mit der gleichen Technik haben wir auch verschiedene Methyl- und *tert*-Butylderivate von 11–14 untersucht; über die Ergebnisse werden wir an anderer Stelle berichten²¹).

Diese Untersuchungen wurden durch Sachbeihilfen der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und des *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert.

Experimenteller Teil

Zur Aufnahme der PE-Spektren diente ein Photoelektronenspektrometer PS 16 der Firma Perkin-Elmer Ltd., Beaconsfield, England, mit einer He-I-Lampe (21.21 eV) als Strahlungsquelle.

Die Aniline 1–5 wurden bei Raumtemp. über ein Nadelventil in die Ionisationskammer eingelassen, so daß dort ein Substanzdruck von 50–80 mTorr herrschte. Die Hydrazobenzole 6–16 wurden bei den in Tab. 2 angegebenen Temperaturen mit Hilfe der „heated probe“ gemessen. Die Eichung der Spektren erfolgte mit einem Argon/Xenon-Gemisch¹³). Die Genauigkeit der gemessenen Ionisationspotentiale beträgt etwa ± 0.05 eV, bei Bandenschultern etwa ± 0.1 eV. Sämtliche Spektren wurden wiederholt registriert; Abb. 4 und 5 zeigen Übersichtsspektren.

²⁰) Y. Bahurel, G. Descotes und J. Sabadie, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1969, 3232; N. L. Allinger und M. T. Tribble, *Tetrahedron Lett.* 1971, 3259; C. Leibovici und F. Crasnier, *J. Mol. Struct.* 28, 219 (1975); und dort angegebene Literatur.

²¹) P. Rademacher und H. Weger, im Druck.

Alle bereits in der Literatur beschriebenen Verbindungen wurden anhand ihrer physikalischen Konstanten sowie ihrer IR- und NMR-Spektren charakterisiert. Bei **15** wurde ein Schmelzpunkt von 68–68.5°C gegenüber einem Literaturwert²²⁾ von 78–78.5°C gefunden.

Die Aniline **3** und **4** wurden nach *Hickinbottom*²³⁾, **5** nach *Sprinzak*²⁴⁾, die Hydrazobenzole **7–12** nach *Reesor* und *Wright*²⁵⁾ und **13** sowie **15** nach *Wittig* et al.²²⁾ dargestellt. Über die Synthese der bislang unbekanntenen Verbindungen **14** und **16** soll demnächst berichtet werden¹⁹⁾.

²²⁾ G. Wittig, W. Joos und P. Ruthfelder, *Liebigs Ann. Chem.* **610**, 180 (1957).

²³⁾ W. J. Hickinbottom, *J. Chem. Soc.* **1930**, 992.

²⁴⁾ Y. Sprinzak, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 3207 (1956).

²⁵⁾ J. W. B. Reesor und G. F. Wright, *J. Org. Chem.* **22**, 375 (1957).

[328/76]