

# Das Photoelektronenspektrum von 1,1-Diethoxy-3,3-bis(trifluormethyl)allen.

## Der Effekt von Trifluormethylgruppen auf kumulierte Systeme

Rolf Gleiter\*<sup>a</sup>, Rolf W. Saalfrank<sup>b</sup>, Winfried Paul<sup>b</sup>, Dwaine O. Cowan<sup>c</sup>  
und Mirjana Eckert-Maksić<sup>a,d</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg<sup>a</sup>,  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1,

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg<sup>b</sup>,  
Henkestr. 42, D-8520 Erlangen,

Department of Chemistry, The Johns Hopkins University<sup>c</sup>,  
Baltimore, Maryland, USA, und

Department of Organic Chemistry and Biochemistry, „Rudjer Bosković“ Institute<sup>d</sup>,  
Zagreb, Jugoslawien

Eingegangen am 13. Dezember 1982

Die He(I)-Photoelektronen(PE)-Spektren von 1,1-Diethoxy-4,4,4-trifluor-3-(trifluormethyl)-1,2-butadien [1,1-Diethoxy-3,3-bis(trifluormethyl)allen] (**1**), Tetraethoxyallen (**3**) und Tetrakis(trifluormethyl)allen (**5**) wurden gemessen. Der Vergleich zwischen den PE-Spektren von **1**, **3** und **5** zeigt, daß das 1. Ionisationspotential von **1** (8.93 eV) der Ionisation aus dem Diethoxyethylen-Fragment, das 2. Ionisationspotential von **1** (11.0 eV) der Ionisation aus dem Bis(trifluormethyl)ethylen-Fragment entspricht. Der Effekt der CF<sub>3</sub>-Gruppen wird zusätzlich anhand eines Vergleichs der PE-Spektren von Bis(trifluormethyl)keten (**6**) und Bis(trifluormethyl)thioketen (**7**) mit den unsubstituierten Verbindungen diskutiert. Die Interpretation erfolgt durch Vergleich zwischen den gemessenen Ionisationspotentialen und berechneten Orbitalenergien nach der MINDO/3- oder MNDO-Methode.

### The Photoelectron Spectrum of 1,1-Diethoxy-3,3-bis(trifluoromethyl)allene.

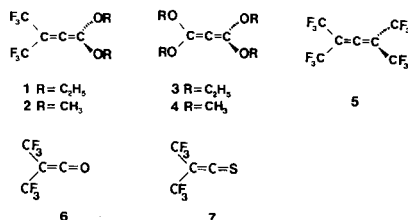
#### The Effect of Trifluoromethyl Groups on Cumulative Systems

The He(I) photoelectron(PE) spectra of 1,1-diethoxy-4,4,4-trifluoro-3-(trifluoromethyl)-1,2-butadiene [1,1-diethoxy-3,3-bis(trifluoromethyl)allene] (**1**), tetraethoxyallene (**3**), and tetrakis(trifluoromethyl)allene (**5**) have been recorded. A comparison between the PE spectra of **1**, **3**, and **5** shows that the first band of **1** (8.93 eV) is due to an ionization from the diethoxyethylene fragment and the second band of **1** (11.0 eV) is due to ionization from the bis(trifluoromethyl)ethylene fragment. The effect of CF<sub>3</sub> groups has also been discussed by comparing the PE spectra of bis(trifluoromethyl)ketene (**6**) and bis(trifluoromethyl)thioketene (**7**) with the parent compounds. The interpretation is aided by comparing the measured ionization potentials with orbital energies derived from a MINDO/3 or MNDO calculation.

Bei substituierten Allenen können je nach Substituent die beiden  $\pi$ -Systeme verschieden beeinflußt werden. Ein Beispiel dafür findet man im 1,1-Difluorallen<sup>1)</sup>, bei dem das höchste besetzte Molekülorbital (MO) das  $\pi$ -MO ist, das an der substituierten Dop-

pelbindung lokalisiert ist, während das andere  $\pi$ -MO ca. 1.4 eV tiefer auf der Energieskala liegt. Dieser Unterschied hat wichtige Konsequenzen für die Reaktivität des 1,1-Difluorallens: Mit elektronenreichen Dienen reagiert es unter [2 + 4]-Cycloaddition an der elektronenarmen, nichtfluorierten Doppelbindung, mit elektronenarmen Monoenen beobachtet man überwiegend Cycloaddition an der fluorierten Doppelbindung.

Analoge Unterschiede erwartet man beim 1,1-Diethoxy-4,4,4-trifluor-3-(trifluormethyl)-1,2-butadien [1,1-Diethoxy-3,3-bis(trifluormethyl)allen] (**1**)<sup>2</sup>, bei dem eine Seite des Moleküls mit Elektronendonatoren, die andere Seite mit Elektronenakzeptoren substituiert ist.



Um die Elektronenstruktur von **1** genauer zu untersuchen, haben wir das He(I)-Photoelektronen(PE)-Spektrum dieser Verbindung mit dem von Tetraethoxyallen (**3**)<sup>3</sup> und Tetrakis(trifluormethyl)allen (**5**)<sup>4</sup> verglichen.

### PE-Spektren von **1**, **3** und **5** und ihre Zuordnung

In Abb. 1 sind die PE-Spektren von **1**, **3** und **5** gezeigt. In Tab. 1 sind die vertikalen Ionisationspotentiale ( $I_{V,j}$ ) der ersten Banden angegeben. In allen drei Spektren beobachten wir eine Bande bei niedriger Energie, die deutlich von den weiteren Banden ab-

Tab. 1. Vergleich zwischen den vertikalen Ionisationspotentialen,  $I_{V,j}$ , von **1**, **3** und **5** und den nach MINDO/3<sup>8)</sup> berechneten Orbitalenergien,  $\epsilon_j$ , von **2**, **4** und **5**. Alle Werte in eV

Verbindung	Bande	$I_{V,j}$	Zuordnung	$-\epsilon_j$
<b>1</b>	①	8.93	11 b <sub>1</sub>	9.39 (11 b <sub>1</sub> )
	② } ③ } ④ }	11.0	11 b <sub>2</sub>	11.16 (11 b <sub>2</sub> )
			10 b <sub>1</sub>	11.77 (10 b <sub>1</sub> )
			7 a <sub>2</sub>	11.87 (7 a <sub>2</sub> ) 11.87 (10 b <sub>2</sub> )
<b>3</b>	① } ② }	8.13	8 b <sub>2</sub>	8.00 (8 b <sub>2</sub> )
			8 b <sub>1</sub>	8.37 (8 b <sub>1</sub> )
	③ } ④ }	10.17	12 a <sub>1</sub>	10.47 (12 a <sub>1</sub> )
			7 b <sub>1</sub>	10.69 (7 b <sub>1</sub> ) 10.73 (4 a <sub>2</sub> )
<b>5</b>	① } ② }	12.28	14 e	11.78 (14 e)
			5 a <sub>2</sub>	13.05 (5 a <sub>2</sub> )
	③	14.75		

gesetzt ist. Aus Symmetriegründen sollte die erste Bande in **3** und **5** zwei Übergängen entsprechen. Dadurch, daß jede Feinstruktur fehlt, läßt sich die beim Allen<sup>5)</sup> und verschiedenen alkylsubstituierten Allenen<sup>6,7)</sup> beobachtete Jahn-Teller-Aufspaltung der ersten Bande nicht finden.

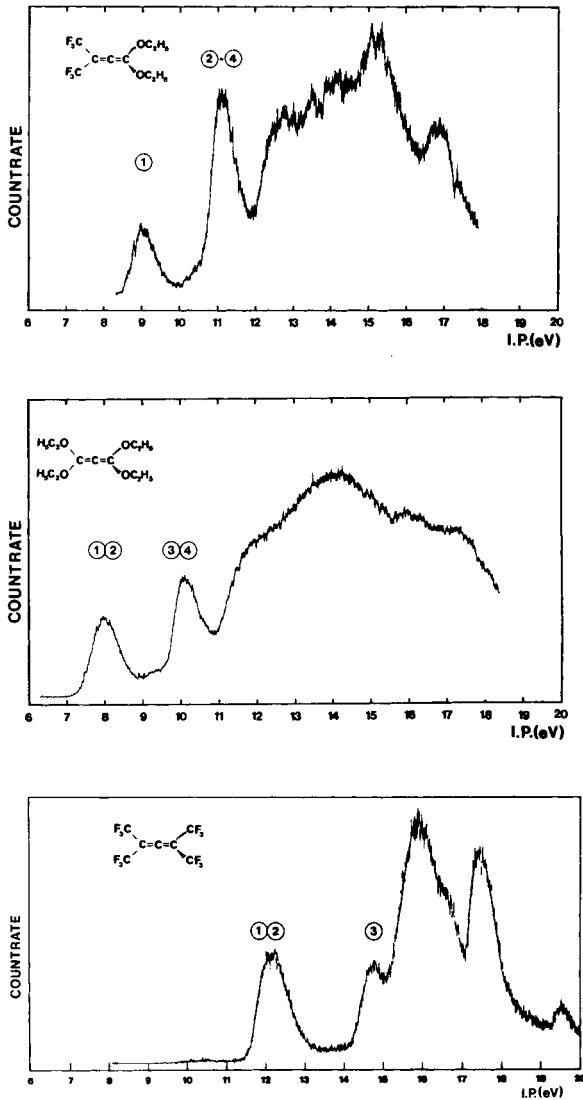


Abb. 1. He(I)-PE-Spektren der Verbindungen **1**, **3** und **5**

Zur Interpretation der ersten Banden der PE-Spektren von **1**, **3** und **5** nehmen wir die Gültigkeit von *Koopmans'* Theorem<sup>7)</sup> an. Dieses besagt, daß die gemessene vertikale Ionisierungsenergie,  $I_{V,j}$ , gleich dem negativen Wert der berechneten Orbitalenergie,

$-\varepsilon_J$ , zu setzen ist. Dabei wird angenommen, daß die für den Grundzustand erhaltenen Wellenfunktionen auch zur Beschreibung der Ionenzustände gültig sind.

$$I_{V,J} = -\varepsilon_J$$

In Abb. 2a haben wir die höchsten besetzten Molekülorbitale von 1,1-Dimethoxy-4,4,4-trifluor-3-(trifluormethyl)-1,2-butadien [1,1-Dimethoxy-3,3-bis(trifluormethyl)allen] (2), Tetramethoxyallen (4) und von 5 nach einer MINDO/3-Rechnung<sup>8)</sup> aufgetragen und miteinander korreliert. Dieses Korrelationsdiagramm ist Abb. 2b gegenübergestellt. In dieser Abbildung sind die ersten Banden der PE-Spektren von 1, 3 und 5 miteinander verglichen. Man findet eine sehr gute Übereinstimmung zwischen beiden Bildern.

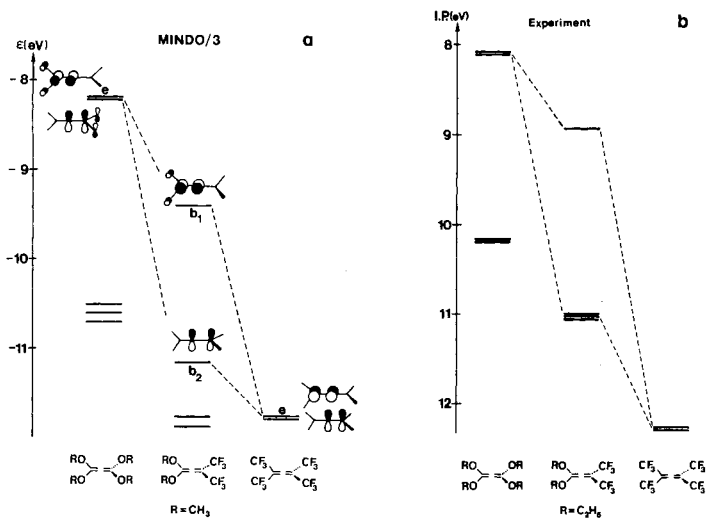
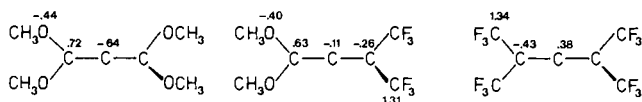


Abb. 2. Vergleich zwischen den nach MINDO/3 berechneten Orbitalenergien für 2, 4 und 5 (a) und den PE-Banden der Verbindungen 1, 3 und 5 (b)

Dieser Vergleich zeigt, daß sich die 1. Bande im PE-Spektrum von 3 den beiden entarteten  $\pi$ -Orbitalen des Allen-Teils zuordnen läßt, die durch konjugative Wechselwirkung mit den beiden 2p-Orbitalen am Sauerstoff destabilisiert sind. Die gemessene Destabilisierung zwischen Allen (10.3 eV)<sup>5)</sup> und 3 (8.2 eV) entspricht ziemlich genau der Energiedifferenz, die man findet, wenn man das 1. Ionisationspotential von Ethylen (10.5 eV)<sup>9)</sup> mit dem von 1,1-Diethoxyethylen (8.5 eV)<sup>10)</sup> vergleicht. Dieser Vergleich ergibt eine zusätzliche Bestätigung unserer Zuordnung der 1. Bande im PE-Spektrum von 3. Der Vergleich in Abb. 2 zeigt weiter, daß 1 eine Zwischenstellung zwischen 3 und 5 einnimmt. Die 1. Bande von 1 (8.93 eV), der wir eine Ionisation aus dem Diethoxyethylen-Fragment zuordnen, liegt relativ nahe bei der 1. Bande von 3 (8.13 eV). Die 2. Bande von 1 (11.0 eV), der eine Ionisation aus dem Bis(trifluormethyl)ethylen-Fragment entspricht, liegt dagegen relativ dicht bei der 1. Bande von 5 (12.28 eV).

Die Auffassung, 1 sowohl ein elektronenreiches wie auch ein elektronenarmes Teilfragment zuzuordnen, wird auch durch die unten aufgeführten Nettoladungen für 2, 4 und 5 bestätigt.



Die Modellrechnung (MINDO/3) an **2** ergibt für das allylische C-Atom, das durch die Methoxygruppen substituiert ist, eine positive Nettoladung (0.63), die mit der Ladung an den entsprechenden C-Atomen in **4** (0.72) vergleichbar ist. Für das an die CF<sub>3</sub>-Gruppen gebundene allylische C-Atom in **2** wird dagegen eine negative Nettoladung (-0.26) vorausgesagt, die sich mit der an dem entsprechenden C-Atom in **5** (-0.43) vergleichen läßt.

### Kumulierte Systeme mit CF<sub>3</sub>-Substituenten

Zur Abschätzung des induktiven Effekts von zwei CF<sub>3</sub>-Gruppen auf Doppelbindungssysteme, haben wir die PE-Spektren von Bis(trifluormethyl)keten (**6**)<sup>11</sup> und Bis(trifluormethyl)thioketen (**7**)<sup>12</sup> aufgenommen. Beide Spektren sind in Abb. 3 abgebildet und die entsprechenden Ionisationspotentiale in Tab. 2 zusammengestellt. Analog wie bei den PE-Spektren von Keten (**8**)<sup>13</sup> und Thioketen (**9**)<sup>14</sup> beobachtet man bei der 1. Bande eine ausgeprägte Schwingungsfeinstruktur (vgl. Tab. 2). Vergleicht man die Lage der ersten PE-Banden von **6** und **7** mit den entsprechenden Ionisationspoten-

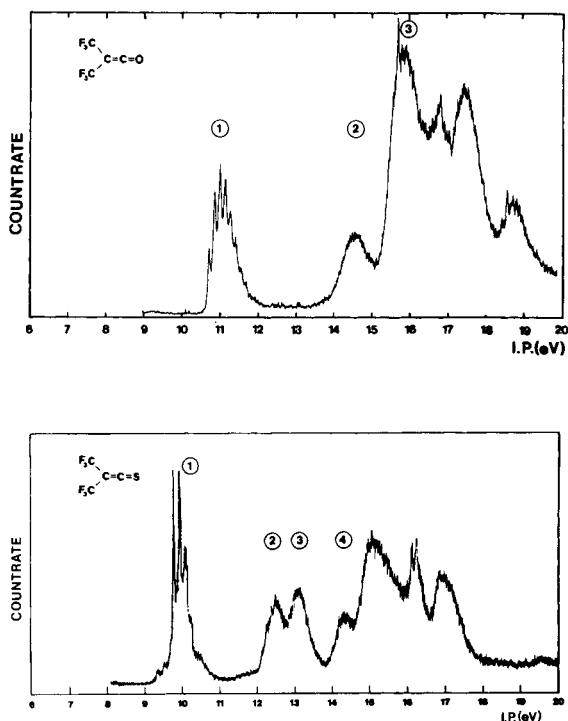
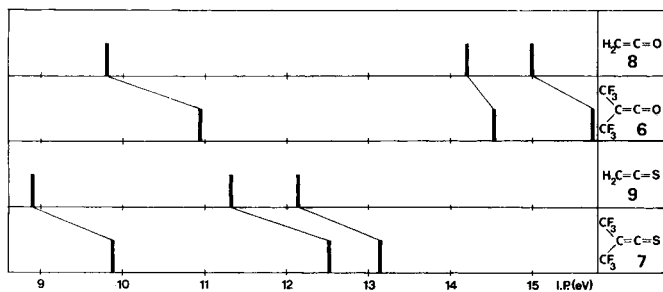


Abb. 3. PE-Spektren von **6** und **7**

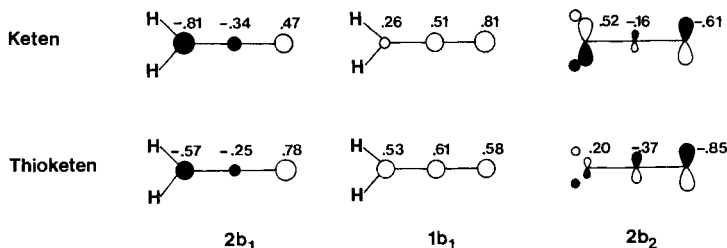
Abb. 4. Vergleich der ersten Banden in den PE-Spektren von **6** mit **8** und **7** mit **9**

tialen von **8** und **9** (Abb. 4), so findet man beim Vergleich **7/9** die erwartete Verschiebung um ca. 1 eV zu niederen Ionisierungsenergien. Beim Vergleich **6/8** ist dies nur bei der 1. Bande der Fall. Bei den Banden ② und ③ beträgt der Energieunterschied nur 0,3–0,7 eV. Dies läßt sich durch das Zusammenwirken des induktiven Effekts der  $\text{CF}_3$ -Gruppen und des Hyperkonjugationseffekts der C–C-Bindungen bei **6** und **7** erklären.

Tab. 2. Vergleich zwischen den vertikalen Ionisationspotentialen,  $I_{V,J}$ , von **6** und **7** und den nach MNDO/1<sup>15)</sup> berechneten Orbitalenergien,  $\epsilon_J$ . Alle Werte in eV

Verbindung	Bande	$I_{V,J}$	Zuordnung	$-\epsilon_J$	
<b>6</b>	①	10.67			
		10.82			
		10.95	$b_1(\pi)$	11.61 ( $b_1$ )	
			11.10		
			11.23		
			11.38		
	②	14.51	$b_2(\pi')$	14.59 ( $b_2$ )	
	③	15.72	$b_1(\pi)$	18.22 ( $b_1$ )	
<b>7</b>	①	9.80			
		9.96	$b_1(\pi)$	11.08 ( $b_1$ )	
			10.13		
		②	12.53	$b_2(\pi)$	13.45 ( $b_2$ )
		③	13.16	$b_1(\pi)$	14.93 ( $b_1$ )
	④	14.38	$a_1(\sigma)$	15.51 ( $a_1$ )	

Im Falle der Orbitale, die der irreduziblen Darstellung  $B_1$  angehören, sollte aus Symmetriegründen nur der induktive Effekt wirksam sein. In erster Näherung erwartet man, daß der AO-Koeffizient am  $\beta$ -Kohlenstoffatom maßgebend ist. Die entsprechenden Koeffizienten sind untenstehend für Ketene und Thioketene nach einer MNDO-Rechnung angegeben.



Wir erwarten demnach beim Thioketen für beide Orbitale durch den Ersatz der H-Atome durch  $\text{CF}_3$ -Gruppen etwa dieselbe Stabilisierung, beim Keten dagegen eine geringere Absenkung von  $1b_1$  verglichen mit  $2b_1$ .

Im Falle des höchsten besetzten Orbitals der irreduziblen Darstellung  $B_2$  muß zusätzlich zum stabilisierenden induktiven Effekt auch noch der destabilisierende Hyperkonjugationseffekt beachtet werden. Die beiden Orbitale sind oben gezeichnet. Aus den Zahlenangaben läßt sich ersehen, daß sich der destabilisierende hyperkonjugative Effekt der C-C-Bindung beim Keten wesentlich stärker auswirkt als beim Thioketen.

Mit diesen qualitativen Ergebnissen stimmen auch Rechenergebnisse nach der MNDO/1-Methode<sup>15)</sup> überein. In Tab. 2 sind die berechneten Orbitalenergien für **6** und **7** aufgeführt. Untenstehend sind noch die nach der MNDO-Methode berechneten Nettoladungen von **6** und **7** angegeben.



Wie erwartet, bedingen die  $\text{CF}_3$ -Gruppen etwa dieselbe Nettoladung am  $\beta$ -C-Atom, während die Ladung des  $\alpha$ -C-Atoms sehr stark vom Heteroatom (O oder S) geprägt wird.

### Schlußbemerkung

Der spektroskopische Vergleich zwischen **1**, **3** und **5** zeigt, daß **1** eine Stellung zwischen **3** und **5** zukommt, es besteht aus einem elektronenreichen und einem elektronenarmen Fragment. Die für die Modelle **2** und **4** sowie **5** berechneten Partialladungen bestätigen diese Aussage.

Weiterhin haben unsere Untersuchungen gezeigt, daß bei einem  $\text{CF}_3$ -Substituenten im wesentlichen der induktive Effekt dominiert. Die Stabilisierung beträgt bis zu 0.5 eV pro  $\text{CF}_3$ -Gruppe. Abweichungen von dieser Regel sind immer dann möglich, wenn der dem induktiven Effekt entgegenwirkende hyperkonjugative Effekt der  $\text{F}_3\text{C}-\text{C}-\sigma$ -Bindung wirksam ist.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF Aktiengesellschaft* für finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Die He(I)-PE-Spektren wurden bei Raumtemperatur mit einem PS 18-Spektrometer der Firma Perkin Elmer (Beaconsfield, England) aufgenommen. Die Spektren wurden mit Ar kalibriert. Eine Auflösung von 25 meV wurde bei der  $^2P_{3/2}$  Ar-Linie erreicht.

Die Verbindungen **5**, **6** und **7** wurden uns von *D. England* zur Verfügung gestellt.

- 
- 1) *L. N. Domelsmith, K. N. Houk, C. Piedrahita und W. J. Dolbier jr.*, J. Am. Chem. Soc. **100**, 6908 (1978).
  - 2) *R. W. Saalfrank, W. Paul und H. Liebenow*, Angew. Chem. **92**, 740 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 713 (1980).
  - 3) *R. W. Saalfrank und W. Rost*, Angew. Chem. **95**, 328 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 321 (1983); Angew. Chem. Suppl. 1983, 451.
  - 4) *D. C. England und C. G. Krespan*, J. Am. Chem. Soc. **88**, 5582 (1966).
  - 5) *C. Baker und D. W. Turner*, Chem. Commun. **1969**, 480.
  - 6) *F. Brogli, J. K. Crandall, E. Heilbronner, E. Kloster-Jensen und S. A. Sojka*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **2**, 455 (1973); *W. Runge, W. Kosbahn und J. Kroner*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **79**, 371 (1975); **81**, 841 (1977); *J. Kroner, W. Kosbahn und W. Runge*, ebenda **81**, 826 (1977); *W. Runge*, Prog. Phys. Org. Chem. **13**, 315 (1981).
  - 7) *T. Koopmans*, Physica **1**, 104 (1934).
  - 8) *R. C. Bingham, M. J. S. Dewar und D. H. Lo*, J. Am. Chem. Soc. **97**, 1255 (1975); *P. Bischof*, ebenda **98**, 6844 (1976). – Die Rechnungen wurden mit dem Programm MOPN (Quantum Chem. Prog. Exch. **12**, 383 (1979)) ausgeführt.
  - 9) *C. R. Brundle, M. B. Robin, N. A. Kuebler und H. Basch*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 1451, 1972.
  - 10) *R. Gleiter*, unpublizierte Messung.
  - 11) *D. C. England und C. G. Krespan*, J. Am. Chem. Soc. **87**, 4019 (1965).
  - 12) *M. S. Raasch*, J. Org. Chem. **35**, 3470 (1970); *E. Schaumann und R. Ketcham*, Angew. Chem. **94**, 231 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 225 (1982).
  - 13) Lit.<sup>5)</sup>; *D. Hall, J. P. Maier und P. Rosmus*, Chem. Phys. **24**, 373 (1977).
  - 14) *P. Rosmus, B. Solouki und H. Bock*, Chem. Phys. **22**, 453 (1977).
  - 15) *M. J. S. Dewar und W. Thiel*, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4899 (1977).

[373/82]