

SPIROKONJUGATION¹

Armin Schweig und Ulrich Weidner
Fachbereich Physikalische Chemie der Universität
D - 3550 Marburg/L., Biegenstrasse 12 (Germany)

Joel G. Berger
Department of Medicinal Chemistry
Endo Laboratories, Inc., 1000 Stewart Avenue
Garden City, New York 11530 (USA)

Walter Grahn
Fachbereich Chemie der Universität
D - 3550 Marburg/L., Lahnberge (Germany)

(Received in Germany 18 December 1972; received in Germany for publication 11 January 1973)

In einer vorangegangenen Arbeit² haben wir zum ersten Mal Spirokonjugation³ photoelektronenspektroskopisch am Beispiel des Tetravinylsilans, $\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_4$ (4), nachgewiesen. Wir beschreiben und interpretieren in dieser Arbeit den relevanten Teil des Photoelektronen(PE)spektrums von Tetravinylmethan, $\text{C}(\text{CH}=\text{CH}_2)_4$ (2). Dieses System bietet gegenüber (4) mehrere Vorteile. Erstens ist (2) ein reiner Kohlenwasserstoff und damit für die Spirokonjugation organischer Systeme besonders relevant. Zweitens können für (2) wegen des wesentlich kleineren C-C Bindungsabstands größere Effekte erwartet werden, was zu gut erkennbarer Aufspaltung im Spektrum führen sollte. Drittens steht für Verbindungen, die nur Elemente der ersten beiden Perioden enthalten, mit der MINDO/2 Methode ein geeignetes Näherungsverfahren als Interpretationshilfe zur Verfügung.

Abbildung 1 zeigt das erste Photoelektronen(PE)-Signal im gedehnten Maßstab von Dimethyldivinylmethan, $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{CMe}_2$ (1), und von (2). Für (1) nehmen wir C_{2v} - und für (2) D_{2d} -Symmetrie an. Das PE-Signal von (1) ist in zwei und das Signal von (2) in vier Banden aufgespalten.

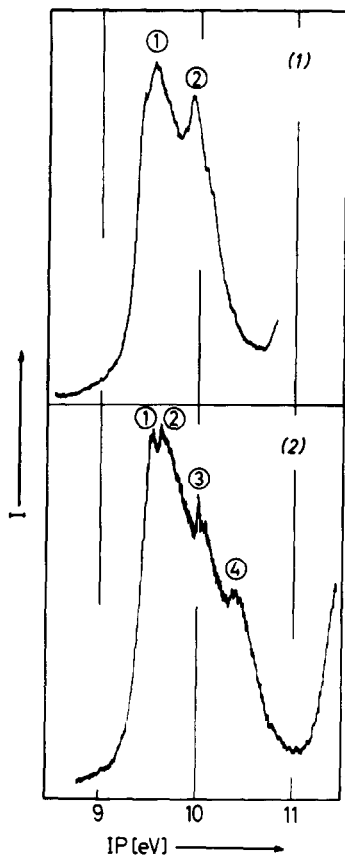


Abbildung 1

Die ersten Photoelektronen-Signale von Dimethyldivinylmethan (1) und Tetravinylmethan (2).

Abbildung 2 zeigt das Korrelationsdiagramm von (1) und (2) und den Vergleich der experimentellen und berechneten (MINDO/2) Diagramme. Die Aufspaltung in (1) (\leftrightarrow gemessen = 0.40 eV, berechnet = 0.66 eV) ist eine Folge der hyperkonjugativen Durchkonjugation⁴ durch CMe_2 . Die Interpretation der Aufspaltungsstruktur in (2) stützt sich auf die folgenden Fakten. Erstens läßt die Theorie der Spirokonjugation³ in Übereinstimmung mit den MINDO/2 Ergebnissen eine symmetrische Aufspaltung des a_2 MO in (1) erwarten. Zweitens beträgt die Jahn-Teller Aufspaltung des e MOs im zunächst nach D_{2d} verzerrten Tetramethylmethan, CMe_4 , 0.47 eV⁵. Drittens gilt nach den MINDO/2 Berechnungen in (2) die Sequenz $e/a_2/b_1$. Die gemessene Jahn-Teller Auf-

spaltung (\leftrightarrow 0.54 eV) ist praktisch identisch mit dem in CMe_4 gemessenen Wert. Die gemessene Spiroaufspaltung (\leftrightarrow 0.73 eV) liegt sehr nahe an Werten, die für diese Aufspaltung in [3,3] Spiraren diskutiert wurden.

Abbildung 3 zeigt das nun analog interpretierte Korrelationsdiagramm von Dimethyldivynylsilan, $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{SiMe}_2$ (3), und von (4). Die (4) zugeordnete Jahn-Teller Aufspaltung (\leftrightarrow 0.4 eV) stimmt wieder gut mit dem für Tetramethylsilan, SiMe_4 , gemessenen Wert (0.3 eV) überein⁵. Die Spiroaufspaltung (\leftrightarrow 0.45 eV) in (4) beträgt etwa 60% der Spiroaufspaltung in (2).

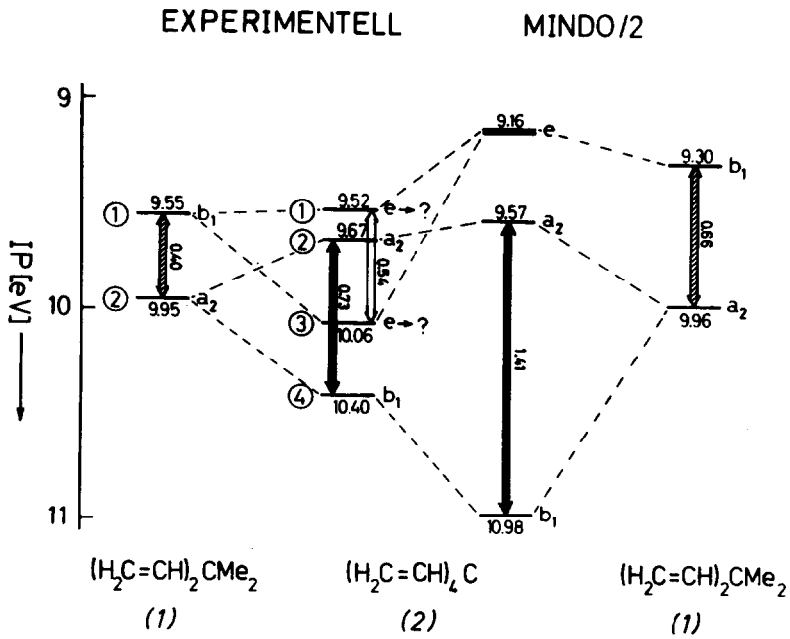


Abbildung 2

Korrelationsdiagramm der obersten besetzten MOs in Dimethyldivinylmethan (1) und Tetravinylmethan (2).

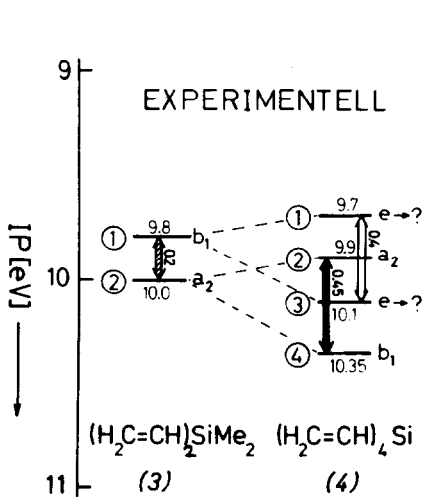


Abbildung 3

Korrelationsdiagramm der obersten besetzten MOs in Dimethyldivinylsilan (3) und Tetravinylsilan (4).

Literaturzitate

1. 22. Mitteilung über Theorie und Anwendung der Photoelektronenspektroskopie. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 21. Mitteilung: W.Schäfer und A. Schweig, Tetrahedron Lett., im Druck
2. U.Weidner und A.Schweig, Angew.Chem. 84, 551 (1972)
3. H.E.Simmons und T.Fukunaga, J.Amer.Chem.Soc. 89, 5208 (1967); R.Hoffmann, A.Imamura und T.G.Zeiss, ibid 89, 5215 (1967)
4. U.Weidner und A.Schweig, Angew.Chem. 84, 550 (1972)
5. A.E.Jonas, G.K.Schweitzer, F.A.Grimm und T.A.Carlson, J.Electron.Spectrosc. 1, 29 (1972)
6. Die HeI (584 Å) - Photoelektronenspektren wurden mit dem PS-18 Spektrometer der Fa. Perkin-Elmer Ltd., Beaconsfield (England), aufgenommen.