

ZUR HOMOKONJUGATION IM HEXAMETHYL-DEWAR-BENZOL.

F. Marschner, H. Jüds und H. Goetz

Organ.-chem.Inst., Lehrgebiet für Theor.Org. Chemie
der Technischen Universität Berlin

(Received in Germany 27 July 1973; received in UK for publication 30 August 1973)

Mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie (PES) lassen sich Wechselwirkungen nichtkonjugierter π -Systeme untersuchen. Hoffmann, Heilbronner und Gleiter¹ konnten dabei zeigen, dass sich im Rahmen der σ/π -Trennung prinzipiell zwei Mechanismen unterscheiden lassen, die Symmetrie-kontrolliert sind: 1. Wechselwirkung durch den Raum ("Homokonjugation", through-space overlap) und 2. Wechselwirkungen über Bindungen ("Hyperkonjugation", through-bond interaction). Bei der Anwendung dieses Konzepts auf die Deutung der PE-Spektren von überbrückten bicyclischen Dienen: Norbornadien (1)², Bicyclo-[2.2.2]-octadien (2)², Bicyclo-[3.2.2]-nonadien (3)³, (C_{2v} -Symmetrie), lässt sich demonstrieren, dass beide Wechselwirkungen gegenläufig sind. Während die Homokonjugation zu einer Stabilisierung des untersten bindenden π -Molekülorbitals der irreduziblen Darstellung A_1 , $\pi(a_1)$ führt, wird dieses Orbital durch Hyperkonjugation destabilisiert. Dabei kann der interessante Effekt auftreten, dass die Sequenz oberstes bindendes π -MO der irreduziblen Darstellung B_2 , $\pi(b_2)$ über $\pi(a_1)$ vertauscht wird, wie es in 3 der Fall ist³. Unter Annahme der Gültigkeit des Koopmans Theorems⁴ lässt sich nun mit Hilfe der PES die Differenz $\Delta E = I_v(a_1) - I_v(b_2)$ in [eV] zwischen den vertikalen π -Ionisationspotentialen $I_v(b_2)$, $I_v(a_1)$ messen, die ein relatives Maß für die Grösse der Wechselwirkung darstellt, während das Vorzeichen die Art der Wechselwirkung bestimmt, positiv für Hyperkonjugation, negativ für Homokonjugation.

Es ist nun von Interesse, Aussagen über die Wechselwirkung der π -Bindungen im Dewar-Benzol zu machen. Aus diesem Grunde haben wir Hexamethyl-bicyclo[2.2.0]-hexa-2.5-dien (4) gemessen⁵. Nachstehend sind die I_v - und ΔE -Werte in [eV]

tabelliert.

Verbindung Nr.	$I_V(b_2)$	$I_V(a_1)$	ΔE
1	8.69	9.55	-0.86
2	8.87	9.45	-0.58
3	7.92	8.39	-0.47
4	9.18	9.00	0.18

Für 4 ist auf Grund der Stereochemie zu erwarten, dass die Homokonjugation dominiert. Da ausserdem der Einfluss der Methyl-Gruppen zu einer gleichzeitigen Destabilisierung beider π -MO's führt, sollte die Sequenz $\pi(b_2)$ über $\pi(a_1)$ auftreten. Tatsächlich zeigt ein Vergleich der in der Tabelle angegebenen I_V 's von 1, 2, 3, dass alle I_V 's von 4 kleinere Werte aufweisen. Zugleich fällt auf, dass die Differenzen zwischen den jeweiligen $I_V(b_2)$ - und $I_V(a_1)$ -Werten von 2 und 4 nahezu gleich sind, was als weitere Stütze für die getroffene Zuordnung angesehen werden kann. Die Homokonjugation ist mit -0.47 [eV] in 4 im Vergleich zu 1 und 2 am kleinsten, so dass wahrscheinlich auch der von den beiden Cyclobutenringen eingeschlossene Winkel den grössten Wert annehmen wird.

Danksagung - Der Stiftung Volkswagenwerk, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, sowie auch der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin sind wir für die Förderung und Unterstützung dieser Arbeit zu grossem Dank verpflichtet.

(1) R. Hoffmann, E. Heilbronner, R. Gleiter, J. Amer.Chem. Soc. 92, 706 (1970).

(2) P. Bischof, J.A.Hashmall, E. Heilbronner, V.Hornung, Helv.Chim.Acta 52, 1475 (1969).

(3) A.J.Goldstein, S. Natowsky, E. Heilbronner, V.Hornung, Helv.Chim. Acta 56, 294 (1973).

(4) T. Koopmans, Physica 1, 104 (1934).

(5) Herrn Prof. Dr. E. Dehmlow sei an dieser Stelle herzlich gedankt, dass er uns die Substanz zur Verfügung stellte. Die Messung erfolgte auf dem Spektrometer PS 16 der Firma Perkin-Elmer Ltd. (Beaconsfield/England) mit einer Messgenauigkeit von ± 0.03 [eV].