

symmetrie erlaubte $-\pi^2_s + \pi^2_s + \pi^2_s$ -Cycloreversion^[12] wird hier möglicherweise zusätzlich erleichtert durch die erhebliche Ringspannung, die das Molekül nach Modellbetrachtungen haben dürfte.

Untersuchungen zur Ermittlung dieser Spannungsenergie sowie zur Frage der elektronischen Wechselwirkung zwischen den drei Cyclopropanringen in (4) mit Hilfe der Photoelektronen-Spektroskopie sind im Gange.

Eingegangen am 8. März 1971 [Z 388]

- [1] S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc. 81, 6524 (1959).
 [2] P. Bischof, R. Gleiter u. E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta 53, 1425 (1970).
 [3] Einige heteroanaloge, substituierte Derivate von (2) beschreiben H. Prinzbach u. D. Stusche, Angew. Chem. 82, 836 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 799 (1970).
 [4] Für die Verbindung wird der Trivialname Diadema vorgeschlagen (lat. diadema = Krone).
 [5] A. de Meijere u. C. Weitemeyer, Angew. Chem. 82, 359 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 376 (1970).
 [6] A. de Meijere u. C. Weitemeyer, unveröffentlichte Ergebnisse; vgl. H. Prinzbach, M. Klaus u. W. Mayer, Angew. Chem. 81, 902 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 883 (1969).
 [7] P. K. Freemann, D. K. Kuper u. V. N. Mallikarjuna Rao, Tetrahedron Lett. 1965, 3301; H. Prinzbach, W. Eberbach u. G. von Veh, Angew. Chem. 77, 454 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 436 (1965).
 [8] L. A. Paquette u. J. C. Stowell, J. Amer. Chem. Soc. 92, 2584 (1970).
 [9] 450-Watt-Hg-Hochdruck-Tauchlampe, Hanovia Type 679A-36, mit Quarzkühlmantel.
 [10] Aufgenommen mit Kombinations-Gaschromatograph-Massenspektrometer.
 [11] R. B. Woodward, T. Fukunaga u. R. C. Kelly, J. Amer. Chem. Soc. 86, 3162 (1964).
 [12] R. B. Woodward u. R. Hoffmann: Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie. Verlag Chemie, Weinheim 1970, S. 105.

Wechselwirkung zwischen den Orbitalen „einsamer“ Elektronenpaare in Dicarbonylen^[1]

Von Dwayne O. Cowan, Rolf Gleiter, Joseph A. Hashmall, Edgar Heilbronner und Volker Hornung^[*]

Von J. R. Swenson und R. Hoffmann^[2] wurde anhand von EHT- und CNDO/2-Berechnungen vorausgesagt, daß die Wechselwirkung zwischen den nicht-bindenden Orbitalen n_1 und n_2 der beiden Carbonylgruppen einer Dicarbonylverbindung zu Molekülorbitalen mit deutlich aufgespaltenen Orbitalenergien führen muß, selbst dann, wenn n_1 und n_2 räumlich weit getrennt sind. Es konnte gezeigt werden, daß der Wechselwirkungsmechanismus im wesentlichen vom „through-bond“-Typus ist^[3], indem die Linearkombinationen

$$n_+ = (n_1 + n_2) / \sqrt{2}$$

$$n_- = (n_1 - n_2) / \sqrt{2}$$

die sich in Anbetracht der geringen „through-space“-Wechselwirkung nur wenig in ihrer Energie unterscheiden, mit anderen σ -Orbitalen entsprechender Symmetrie stark mischen. Als Beispiel ist in Abb. 1 das Orbitaldiagramm des s-trans-Glyoxals angegeben.

[*] Prof. Dr. D. O. Cowan, Dr. R. Gleiter, Dr. J. A. Hashmall, Prof. Dr. E. Heilbronner und Dr. V. Hornung
 Physikalisch-chemisches Institut der Universität
 CH-4056 Basel, Klingelbergstraße 80 (Schweiz)

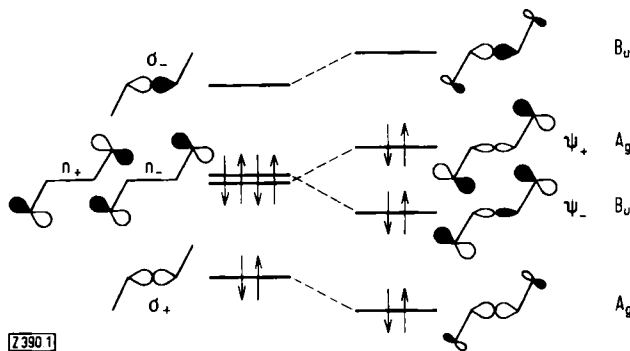


Abb. 1. Schematische Darstellung der „through-bond“-Wechselwirkung zwischen den Linearkombinationen n_+ und n_- im s-trans-Glyoxal (Symmetrie C_{2h}).

Wie bereits in^[2] erwähnt, werden die theoretischen Vorhersagen durch die Ergebnisse photoelektronen-spektroskopischer Untersuchungen bestätigt. In Tabelle 1 sind die Differenzen

$$\Delta(n) = I_v(\psi_j) - I_v(\psi_k)$$

zwischen den vertikalen Ionisationspotentialen $I_v(\psi_j)$ und $I_v(\psi_k)$ derjenigen PE-Banden angegeben, die im Photoelektronen-Spektrum einer Dicarbonylverbindung Ionisationsprozessen zugeordnet werden, bei denen das Photoelektron die Molekülorbitale ψ_j , ψ_k verläßt, zu denen n_+ bzw. n_- dominierend beitragen. Unter der Annahme der Gültigkeit des Theorems von Koopmans^[4], d. h. daß

$$I_v(\psi_j) = -\epsilon_j, \quad I_v(\psi_k) = -\epsilon_k$$

gesetzt werden darf, entspricht $\Delta(n)$ der Differenz der Orbitalenergie der Molekülorbitale ψ_j und ψ_k :

$$\Delta(n) = \epsilon_k - \epsilon_j$$

Bemerkungen:

1. Für zwei direkt miteinander verknüpfte Carbonylgruppen, wie sie im Glyoxal (1), im Biacetyl (2) oder im

Tabelle 1. Experimentelle und theoretische Aufsplittings $\Delta(n)$ von Dicarbonylen. Spalte 1: Nummer der Verbindung. Spalte 2: Symmetrie der bevorzugten Konformation. Spalte 3: Vertikale Ionisationspotentiale. Lage des Maximums derjenigen PE-Banden im Photoelektronen-Spektrum der Verbindung, welche den Orbitalen ψ_j und ψ_k zugeordnet sind. Spalte 4: Experimentelle Aufspaltung $\Delta(n)$. Spalte 5: Berechnete Aufsplittings $\Delta(n)$, wie sie nach der Extended Hückel Theorie (EHT) erhalten werden. Alle Werte verstehen sich in eV.

| 1 | 2 | 3 | | 4 | 5 |
|-----|-------------------------------|------------------|---------------|----------------------|-------------|
| | | $I_v(\psi_j)$ | $I_v(\psi_k)$ | | |
| (1) | $C_{2h}(\text{trans})$ [a] | 10.59 [6] | 12.19 | 1.6 | 1.49 |
| (2) | $C_{2h}(\text{trans})$ [a, b] | 9.55 | 11.43 | 1.9 | 1.67 |
| (3) | $C_1(R = \text{CH}_3)$ | 8.80 | 10.40 | 1.6 | — |
| | $C_2(R = \text{H})$ | — | — | — | 1.50 [c] |
| (4) | $D_{2h}(R = \text{CH}_3)$ | 8.80 | 9.53 | 0.7 | 0.90 |
| | $D_{2h}(R = \text{H})$ | — | — | — | 0.75 |
| (5) | D_{2h} [a] | 10.03 | 10.93 | 0.9 | 0.77 [a, d] |
| (6) | $D_2(\text{Twist?})$ | 9.6 ₅ | 9.80 | ca. 0.1 ₅ | — |

[a] Geometrie entsprechend Angaben in [8].

[b] Symmetrie unter der Annahme axialsymmetrischer Methylgruppen.

[c] In [2]: 0.68 eV, Geometrie nicht spezifiziert.

[d] In [2]: 0.47 eV, Geometrie nicht spezifiziert.

Campherchinon (3) vorliegen, sagt die Theorie voraus, daß $\Delta(n)$ vom Verdrehungswinkel φ praktisch unabhängig ist. [EHT-Resultate für (1): $\varphi = 0^\circ$ (s-cis), $\Delta(n) = 1.49$ eV; $\varphi = 90^\circ$, $\Delta(n) = 1.62$ eV; $\varphi = 180^\circ$ (s-trans), $\Delta(n) = 1.48$ eV.] Insbesondere sollte – was überraschend sein mag – die Aufspaltung $\Delta(n)$ für die s-cis- und die s-trans-Konformation gleich sein. Dieses Ergebnis wird durch die für (1), (2) und (3) gefundenen Werte (Tabelle 1) bestätigt.

2. Im 2,2,4,4-Tetramethylcyclobutan-1,3-dion (4) findet die „through-bond“-Wechselwirkung zwischen den beiden Linearkombinationen n_+ und n_- mit den C—C- σ -Orbitalen des Cyclobutanrings^[5] so statt, daß das der irreduziblen Darstellung B_{2u} von D_{2h} zugeordnete Orbital um 0.7₅ eV über dem zu B_{3g} gehörigen zu liegen kommt (vgl. Abb. 2).

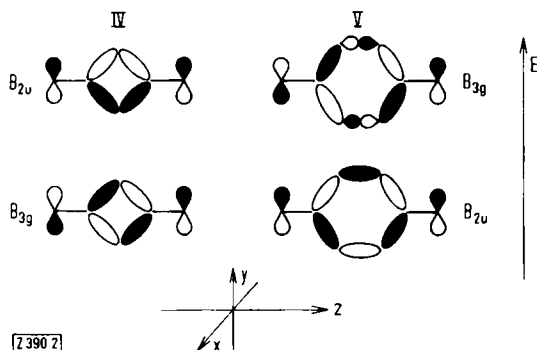
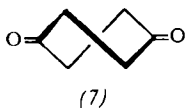


Abb. 2. Schematische Darstellung der Molekülorbitale ψ_+ und ψ_- des Cyclobutan-1,3-dions und des p-Benzochinons, zu denen die Linearkombinationen n_+ und n_- mit größtem Gewicht beitragen (Symmetrie D_{2h}).

3. Berücksichtigt man im Falle des p-Benzochinons (5) die von der Theorie geforderte Aufspaltung derjenigen Molekülorbitale, zu denen n_+ und n_- am meisten beitragen – wobei hier im Gegensatz zu (4) die Reihenfolge der zu den irreduziblen Darstellungen B_{2u} und B_{3g} gehörigen Orbitale vertauscht ist –, so führt dies zu einer Zuordnung der PE-Banden im Photoelektronen-Spektrum von (5), die sich von der bisherigen Zuordnung unterscheidet^[6]. Danach wäre die Sequenz der vier obersten besetzten Molekülorbitale n, π, n, π, \dots (nach absteigender Energie geordnet) und nicht n, n, π, π, \dots wie ursprünglich vermutet.

4. Im Photoelektronen-Spektrum des Cyclohexan-1,4-dions (6) kann die Aufspaltung $\Delta(n)$ nicht eindeutig bestimmt werden. Die der Ionisation der „einsamen“ Elektronenpaare zuzuordnende Bande ist etwas verbreitert und zeigt



in der Gegend des Maximums einen Verlauf, der mit einer Aufspaltung von $\Delta(n) \approx 0.1_5$ eV vereinbar ist. Ein so kleiner Wert würde auf das bevorzugte Vorliegen einer Twist-Konformation (7) (Symmetrie D_2)^[7] hindeuten.

Eingegangen am 11. März 1971 [Z 390]

[1] 24. Mitteilung über Anwendungen der Photoelektronen-Spektroskopie. Diese Arbeit ist Teil des Projekts Nr. SR 2.120.69 des Schweizerischen Nationalfonds. – 23. Mitteilung: P. Bischof, E. Heilbronner, H. Prinzbach u. H. D. Martin, Helv. Chim. Acta, im Druck.

[2] J. R. Swenson u. R. Hoffmann, Helv. Chim. Acta 53, 2331 (1970).

[3] R. Hoffmann, Accounts Chem. Res. 4, 1 (1971); R. Hoffmann, E. Heilbronner u. R. Gleiter, J. Amer. Chem. Soc. 92, 706 (1970).

[4] T. Koopmans, Physica 1, 104 (1933); W. G. Richards, J. Mass Spectrom. Ion Physics 2, 419 (1969).

[5] L. Salem u. J. S. Wright, J. Chem. Soc. D 1969, 1370; J. Amer. Chem. Soc. 91, 5947 (1969); L. Salem, Chem. Brit. 5, 449 (1969); P. Bischof, E. Haselbach u. E. Heilbronner, Angew. Chem. 82, 952 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 953 (1970); R. Hoffmann u. R. B. Davidson, persönliche Mitteilung.

[6] D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker u. C. R. Brundle: Molecular Photoelectron Spectroscopy. Wiley-Interscience, London 1970.

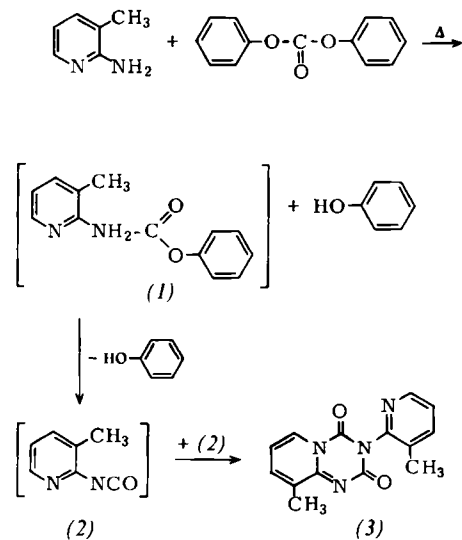
[7] P. Dowd, Th. Dyke u. W. Klemperer, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6327 (1970).

[8] Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions. Special Publication No. 11, The Chemical Society, London 1958.

α -Pyridyl-, α -Pyrimidyl- und Pyrazinylisocyanate

Von Ulrich von Gizycki^[*]

Isocyanate des Pyridins, Pyrimidins und Pyrazins, deren NCO-Funktion in α -Stellung steht, sind bisher nicht isoliert worden. α -Isocyanatopyridin konnte nur als Dimeres erhalten werden^[1]. Auch das 2-Isocyanato-3-methylpyridin (2) ist nur in seiner dimeren Form (3), Fp = 212 bis 215°C, beständig. Man erhält (3) mit praktisch quantitativer Ausbeute durch Reaktion des 1-Amino-2-methylpyridins mit Diphenylcarbonat über die Zwischenstufen (1) und (2).



Wie wir fanden, erschweren elektronegative Substituenten diese Dimerisierung, so daß sich entsprechend substituierte α -Aminopyridine in die monomeren α -Isocyanate überführen lassen. Diese Reaktion gelingt sehr glatt durch Umsetzung der Aminoheterocyclen mit Oxalylchlorid. Sie ist auf Aminopyrimidine und Aminopyrazine übertragbar. Auf diesem Wege sind erstmals die Isocyanate (4) bis (10) dargestellt worden.

Es sind destillierbare, farblose Flüssigkeiten oder Festsubstanzen hoher Reaktivität (Tabelle 1). Im IR-Spektrum liegt die NCO-Bande dieser Isocyanate bei 2250 cm^{-1} .

Mit Alkoholen erhält man glatt die entsprechenden Urethane (Tabelle 2).

[*] Dr. U. v. Gizycki
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium,
Farbenfabriken Bayer AG
509 Leverkusen