

Abb. 3. Berechnete Orbitalenergien (in eV) für eine Konformation des Trimethylvinylsilans (1) sowie zwei Konformationen (2a) und (2b) des Trimethylallylsilans (2).

Die Ursache für die unerwartete Anhebung des HOMO in (2) können wir anhand von Abbildung 3 verstehen. Sie zeigt die berechneten Orbitalenergien für eine Konformation von (1) sowie zwei Konformationen von (2). In (2a) ist die  $\text{—CH}_2\text{—Si}$ -Bindung senkrecht zu den Äthylen- $\pi$ -Wolken angeordnet, in (2b) hingegen praktisch parallel; beide Konformationen gehen durch Drehung um die  $\text{—CH}_2\text{—CH=}$ -Bindung ineinander über. Für jede der drei Konformationen wurden ohne und mit Einschluß von d-AOs am Siliciumatom (sp- bzw. spd-Basis) CNDO/2-Modellrechnungen durchgeführt. Sie ergeben, daß (2b) um 5.1 kcal/mol in sp- bzw. 3.3 kcal/mol in spd-Basis sta-

biler ist als (2a), d.h. diejenige Konformation, welche  $\text{CH}_2\text{—Si}$ -Hyperkonjugation ermöglicht, ist stabiler. Man erkennt, daß nur mit dieser Konformation (2b) die beobachtete Erhöhung des HOMO erklärt werden kann. Die Erhöhung kommt dadurch zustande, daß das  $\pi$ -artige  $\text{CH}_2\text{—Si}$ - $\sigma$ -MO an das Äthylen- $\pi$ -System mit einem Knoten zwischen  $\text{—CH}_2\text{—CH=}$  an koppelt. Aufgrund dieser Befunde ist die Erhöhung des HOMO beim Übergang von (1) nach (2) eindeutig durch Si—C-Hyperkonjugation und nicht durch pd-Konjugation zu erklären.

Da alle drei Eigenschaften, die den  $\beta$ -Effekt ausmachen – ungewöhnliche spektrale Eigenschaften (vor allem bathochrome UV-Verschiebung), hohe Reaktivität gegenüber Elektrophilen und leichte Fragmentierung unter Lösen der Si—C-Bindung – mit der hohen Energie des HOMO und der Beteiligung der Si—C-Bindung am  $\pi$ -System zusammenhängen, können wir folgern, daß der „Silicium- $\beta$ -Effekt“ durch Si—C-Hyperkonjugation gedeutet werden muß.

Eingegangen am 11. Oktober 1971 [Z 555]

### Das „Equivalent Orbital“ (EO)-Verfahren zur Interpretation von Photoelektronen(PE)-Spektren: Neopentan<sup>[1]</sup>

Von Werner Schmidt und Bernard T. Wilkins<sup>[2]</sup>

Während die Analyse der Elektronenstruktur von Molekülen, welche  $\pi$ -Bindungen oder einsame Elektronenpaare enthalten, bereits weit entwickelt ist, befindet sich die Un-

[1] 4. Mitteilung über Theorie und Anwendung der Photoelektronenspektroskopie. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit und dem Deutschen Rechenzentrum, Darmstadt, für die Durchführung der Berechnungen. – 3. Mitteilung: [7].

[2] A. W. P. Jarvie, *Organometal. Chem. Rev. A* 6, 153 (1970); Hyperkonjugation als signifikanter Wechselwirkungsmechanismus zwischen einer Si—C-Bindung und einem  $\pi$ -System wurde zuerst bereits 1954 vorgeschlagen: C. E. Eaborn u. S. H. Parker, *J. Chem. Soc.* 1954, 939; C. Eaborn, *ibid.* 1956, 4858. Vgl. auch: C. Eaborn, *J. Organometal. Chem.* 20, 49 (1969); W. Hanstein, H. J. Berwin, u. T. G. Traylor, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 829 (1970); C. G. Pitt, *J. Organometal. Chem.* 23, C35 (1970); *Chem. Commun.* 1971, 816.

[3] J. A. Pople u. D. L. Beveridge: *Approximate Molecular Orbital Theory*. McGraw-Hill, New York 1970.

[4] Die  $\text{HeI}(584 \text{ \AA})$ -Photoelektronenspektren wurden mit dem PS 16-Spektrometer der Fa. Perkin-Elmer Ltd., Beaconsfield (England), aufgenommen.

[5] U. Weidner u. A. Schweig, unveröffentlicht.

[6] Massenspektrometrisch bestimmte Verschiebung: 1.0 eV; H. Bock u. H. Seidl, *J. Organometal. Chem.* 13, 87 (1968).

[7] W. Thiel u. A. Schweig, *Chem. Phys. Lett.* 12, 49 (1971).

[8] Anmerkung bei der Korrektur (24.1.1972): Eine nähere Untersuchung der zweiten Bande in den Spektren von (1) und (2) hat inzwischen ergeben, daß diese Bande wahrscheinlich der Ionisation von drei MOs zugeordnet werden muß.

[\*] Dr. W. Schmidt und B. T. Wilkins, B. A. School of Molecular Sciences, The University of Sussex Brighton BN 1 9QJ (England)

tersuchung gesättigter organischer Verbindungen durch PE-Spektroskopie noch in den Anfängen<sup>[2]</sup>. Grund dafür ist die Tatsache, daß die in den CC- sowie CH-Bindungen lokalisierten Orbitale stark bindend sind und ähnliche Energien besitzen, so daß sie sich in Molekülen niedriger Symmetrie miteinander mischen. Ionisation führt daher schon bei mittelgroßen Molekülen wie n-Pentan zu einer großen Zahl breiter, konturloser, sich stark überlappenden Banden, deren Identifikation beträchtliche Schwierigkeiten bereitet.

Das PE-Spektrum des Neopentans sollte jedoch frei von solchen Komplikationen sein: Die MOs eines Moleküls der Punktgruppe  $T_d$  sind in hohem Maße symmetrieegeben und können ohne explizite Rechnung hergeleitet werden. Hierzu ist ein EO-Ansatz<sup>[3]</sup> vorzüglich geeignet, da er den spezifischen Anforderungen der PE-Spektroskopie Rechnung trägt: Er kann unter Benützung der PE-Daten von Verbindungen bekannter Orbitalsequenz parametrisiert werden und erleichtert die Analyse der Spektren von Molekülen, deren Orbitalsequenz noch unbekannt ist. Alkane sind besonders verlockende Untersuchungsobjekte, da sie nur zwei Arten chemisch nichtäquivalenter Bindungen (CC und CH) enthalten<sup>[4]</sup>.

Ausgangspunkt sind im Falle des Neopentans die vier energiegleichen CC-EOs und die zwölf unter sich ebenfalls entarteten, aber stabileren CH-EOs (Abb. 1, ganz links bzw. ganz rechts). Die erstgenannten bilden die Basis für eine Darstellung  $\Gamma_{CC}$ , die in die folgenden irreduziblen Darstellungen zerfällt:  $\Gamma_{CC} = a_1 + t_2$ . Aus den CH-EOs läßt sich die Basis für eine andere Darstellung  $\Gamma_{CH}$  gewinnen, die wie folgt aufspaltet:  $\Gamma_{CH} = a_1 + e + t_1 + 2t_2$ .

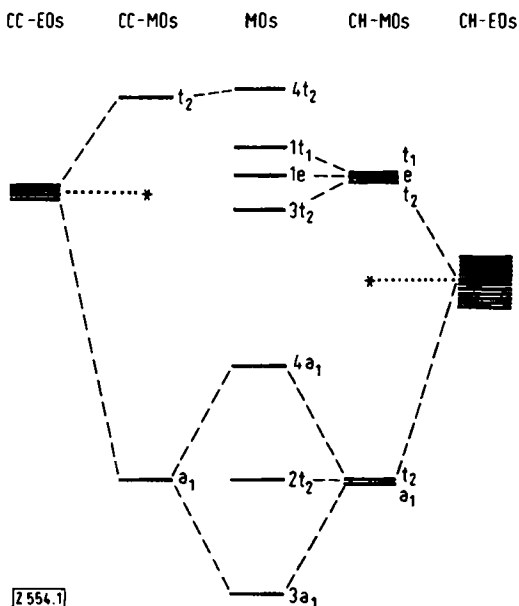


Abb. 1. Qualitatives Energieniveauschema des Neopentans (Punktgruppe  $T_d$ ). Ganz links und ganz rechts erkennt man die lokalisierten Zweizentren-EOs, in der Mitte die voll delokalisierten MOs, dazwischen die semilokalisierten CC- und CH-MOs.

Um symmetriegerechte MOs zu erhalten, die in den CC- bzw. CH-Bindungen lokalisiert sind, müssen die CC- und CH-EOs getrennt für sich zur Wechselwirkung gebracht werden. Da die s- und p-AOs des zentralen C-Atoms verschiedene Transformationseigenschaften aufweisen und sich in ihrer Energie unterscheiden, wird das CC-MO  $t_2$

angehoben, das CC-MO  $a_1$  unter Erhaltung des Energieschwerpunkts abgesenkt (Abb. 1, linke Hälfte); die Aufspaltung dürfte wie beim Methan ca. 9 eV betragen<sup>[5]</sup>. Für die CH-EOs führen ähnliche Argumente zu dem in der rechten Hälfte der Abbildung 1 gezeigten Aufspaltungsmuster.

Die auf diese Weise erhaltenen semilokalisierten MOs sind noch nicht die „wahren“, voll delokalisierten MOs, da einige von ihnen der gleichen irreduziblen Darstellung ( $t_2$ ,  $a_1$ ) angehören und sie sich folglich miteinander mischen. Das Ausmaß dieser Wechselwirkung hängt empfindlich von der Parameterwahl ab, doch dürfte sie nicht allzugroß sein, so daß sie sich qualitativ nur in einer Aufhebung der Entartung der CH-EOs ( $t_1$ ,  $e$ ) und  $t_2$  äußert. Die Wechselwirkung der Methylgruppen untereinander läßt sich durch einen Parameter  $\eta$  berücksichtigen, der sich – ausgehend von den PE-Daten des Propan und n-Butans<sup>[4]</sup> – zu ca. –0.6 eV abschätzen läßt. Wie ein Blick auf eine Gruppentafel zeigt, wird  $3t_2$  um  $2\eta$  stabilisiert,  $1t_1$  um den gleichen Betrag destabilisiert. Das MO  $1e$  hingegen weist die bemerkenswerte Eigenschaft auf, völlig „wechselwirkungsfrei“ zu sein; seine PE-spektroskopisch bestimmbare Energie wäre somit (innerhalb der Grenzen des Koopmans-Theorems) der ideale Standard für ein streng lokalisiertes „CH<sub>3</sub>“-Orbital, das sich nur aus C2p- und H1s-AOs zusammensetzt.

Das in Abbildung 2 wiedergegebene PE-Spektrum erfüllt unsere Erwartungen in jeder Hinsicht. Es zeigt vier deutlich voneinander abgesetzte Banden<sup>[6]</sup>, deren erste (Schwerpunkt bei ca. 11.3 eV<sup>[7]</sup>) der Ionisation aus dem überwiegend CC-bindenden MO  $4t_2$  zuzuschreiben ist. Aus der

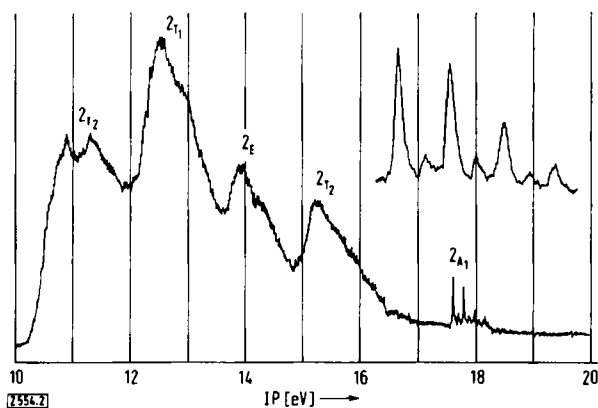


Abb. 2. Hochaufgelöstes He I-PE-Spektrum des Neopentans (Perkin-Elmer-PS-16-Spektrometer). Rechts oben: Gedeckte Aufnahme der bei 17.56 eV beginnenden Bande.

Tatsache, daß das Aufspaltungsmuster der drei CH-bindenden MOs  $1t_1$ ,  $1e$  und  $3t_2$  vollkommen symmetrisch ist, und daß der Schwerpunkt der drei Banden (ca. 14.1 eV) genau den Wert besitzt, den wir bei anderen Kohlenwasserstoffen gefunden haben<sup>[4]</sup>, ist auf eine sehr kleine Wechselwirkung zwischen den CC- und CH-MOs zu schließen.

Zu diesem Schluß berechtigt auch die Beobachtung, daß nur der  $^2T_2$ -Grundzustand des Ions eine ausgeprägte Jahn-Teller(JT)-Instabilität zeigt. Würde sich die JT-Instabilität in allen  $^2T_2$ -Zuständen gleichermaßen bemerkbar machen, so deutete dies auf eine weitgehende Mischung der CC- und CH-MOs hin. Die Separation zwischen den beiden intensi-

ven JT-Komponenten der ersten Bande (ca. 0.4 eV; die dritte Komponente läßt sich im gespreizten Spektrum bei ca. 11.7 eV erkennen) ist kleiner als die in der ersten Bande des Methans gefundene (ca. 0.7 eV<sup>[5]</sup>); dies dürfte auf die im Neopentan verringerte Repulsion zwischen benachbarten CC-EOs zurückzuführen sein.

Das erste vertikale Ionisationspotential des Neopentans ist höher als das des n-Pentans; Verzweigung erniedrigt also nicht notwendigerweise das Ionisationspotential<sup>[8]</sup>. Dies ist in Einklang mit der vorliegenden EO-Studie (und ebenso unseren ab-initio-Ergebnissen), widerspricht aber gängigen Konzepten der Organischen Chemie.

Das EO-Verfahren erklärt zwanglos auch das Zustandekommen der feinstrukturierten Bande, die bei 17.56 eV beginnt: Ihre geringe Intensität, die außerordentliche Schärfe der Schwingungsteilbanden sowie die Dominanz des 0-0-Übergangs lassen keinen Zweifel, daß sie mit dem totalsymmetrischen Partner des CC-MOs  $t_2$  zu korrelieren ist, das aus Gründen der Orthogonalität weitgehend am 2s-AO des zentralen C-Atoms lokalisiert sein muß und nur schwach bindend ist. Daß bei der Ionisation vorwiegend die  $\text{CH}_3$ -Deformationsschwingung (Frequenz im Ion ca. 1310  $\text{cm}^{-1}$ , im Neutalmolekül<sup>[9]</sup> 1368  $\text{cm}^{-1}$ ) angeregt wird, während die ebenfalls totalsymmetrische CC-Streckschwingung (Ion ca. 650  $\text{cm}^{-1}$ , Molekül<sup>[9]</sup> 734  $\text{cm}^{-1}$ ) nur schwach in Erscheinung tritt, ist vermutlich auf die starke innere Spannung des Moleküls zurückzuführen, die sich auch in dem unerwartet hohen Wert des Parameters  $\eta = -0.7$  eV manifestiert. Mit dieser Deutung stimmt überein, daß im Tetramethylsilan, wo diese sterischen Probleme weitgehend gelöst sind, bei Ionisation aus dem MO  $a_1$  nur die SiC-Streckschwingung angeregt wird. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß sich das CC-MO  $a_1$  stark mit dem CH-MO gleicher Symmetrie mischt (die ab-initio-Rechnung stützt diese Ansicht; vgl. auch Abb. 1). Eine weitere Möglichkeit wäre, daß beide Progressionen der CC-Streckschwingungsfrequenz angehören und daß die Alternanz der Intensitäten durch eine zufällige Gleichheit der Gleichgewichtsgeometrien des Ions und des Neutalmoleküls bedingt ist. Wir hoffen, diese Frage durch kombinierte Anwendung der HeI- und HeII-Spektroskopie an der perdeuterierten Verbindung lösen zu können.

Eingegangen am 11. Oktober 1971 [Z 554]

[1] Diese Arbeit wurde vom Science Research Council (B. T. W.) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (W. S.) unterstützt. Herrn Prof. J. N. Murrell danken wir für Diskussionen über die EO-Methode und Herrn Prof. M. F. Lappert für die Erlaubnis zur Benützung des PE-Spektrometers.

[2] S. D. Worley, Chem. Rev. 1971, 295.

[3] J. E. Lennard-Jones u. G. G. Hall, Trans. Faraday Soc. 48, 581 (1952).

[4] W. Schmidt, Tetrahedron, im Druck.

[5] A. D. Baker, C. Baker, C. R. Brundle u. D. W. Turner, Int. J. Mass Spectr. Ion Phys. 1, 285 (1968); W. C. Price in: Molecular Spectroscopy. The Institute of Petroleum, London 1968.

[6] Infolge der geringeren räumlichen Wechselwirkung zwischen den Methylgruppen des Tetramethylsilans überlappen sich die Banden, die der Ionisation aus den drei CH-MOs  $t_1$ ,  $e$  und  $t_2$  entsprechen: M. C. Green, M. F. Lappert, J. B. Pedley, W. Schmidt u. B. T. Wilkins, J. Organometal. Chem. 31, C 55 (1971).

[7] Adiabatisches Ionisationspotential 10.35 eV: K. Watanabe, J. Chem. Phys. 26, 542 (1959).

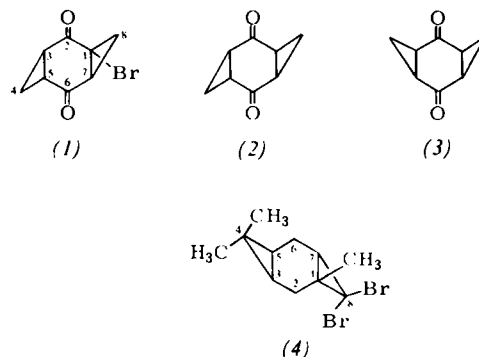
[8] Siehe auch: H. Bock u. W. Ensslin, Angew. Chem. 83, 435 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 404 (1971).

[9] R. G. Snyder u. J. H. Schachtschneider, Spectrochim. Acta 21, 169 (1965).

## Synthese und Röntgen-Strukturanalyse von *anti*-1-Brom-tricyclo[5.1.0.0<sup>3,5</sup>]octan-2,6-dion (*anti*-1-Brom-bishomochinon)

Von Jürg Heller, André S. Dreiding, Rita Grieb und Alfred Niggli<sup>[\*]</sup>

In einer vorläufigen Mitteilung<sup>[1]</sup> wurde die Synthese von *anti*- und *syn*-Bishomochinon (2) bzw. (3) beschrieben. Im Zusammenhang mit dem Studium der spektroskopischen Eigenschaften (NMR, IR, UV) dieser Verbindungen sowie von *anti*-1-Brom-bishomochinon (1) und gewissen Berechnungen<sup>[2]</sup> war es von Interesse, die zugeordneten Konfigurationen zu bestätigen und zu erfahren, welche Konformationen bevorzugt werden.



Die Konformation des zentralen Ringes ist für die Reihe der Bishomochinone von besonderer Bedeutung, da die Möglichkeit einer mehrfachen konjugativen Wechselwirkung zwischen den Cyclopropaneinheiten und den Carbonylgruppen besteht<sup>[3,4]</sup>. Aus theoretischen Überlegungen<sup>[4,5]</sup> und experimentellen Beobachtungen<sup>[6]</sup> geht hervor, daß der Torsionswinkel um die Einfachbindung zwischen einer Carbonyl- und einer Cyclopropangruppe die Größe der konjugativen Effekte zwischen diesen Gruppierungen beeinflusst. In den Bishomochinonen werden vier solche Torsionswinkel durch die Konformation des zentralen Ringes bestimmt.

Wenn in einem sechsgliedrigen Ring zwei sich gegenüberliegende C-Atompaare doppelt gebunden oder je Teil eines Dreirings sind, so liegt dieser Ring als Wanne, und zwar in stark verflachter Form, vor<sup>[7]</sup>. Eine Röntgen-Strukturanalyse ergab mit Vorbehalt (Instabilität der Kristalle im Röntgen-Strahl), daß *anti*-8,8-Dibrom-1,4,4-trimethyl-tricyclo[5.1.0.0<sup>3,5</sup>]octan (4) im Kristall nebeneinander in drei verschiedenen Konformationen vorkommt, wobei die beiden mittleren Ebenen, welche zum einen durch C1, C2, C6, C7 und zum anderen durch C2, C3, C5, C6 bestimmt werden, je nach Konformation einen „Knickungswinkel“ von 180.5, 186.1 oder 177.7° ( $\pm 4.6^\circ$ ) einschließen, also um höchstens 6.1° ( $\pm 4.6^\circ$ ) von der Koplanarität abweichen<sup>[8]</sup>.

Weil der C—C—C-Bindungswinkel an Carbonylgruppen bei gleichen Spannungsverhältnissen größer ist als an Methylengruppen, ist bei den Bishomochinonen eine stärkere Ausflachung des sechsgliedrigen Ringes zu erwarten als bei

[\*] Prof. Dr. A. S. Dreiding und Dipl.-Chem. J. Heller  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
CH-8001 Zürich, Rämistrasse 76 (Schweiz)

Prof. Dr. A. Niggli und Dr. R. Grieb  
Institut für Kristallographie und Petrographie der  
Eidgenössischen Technischen Hochschule  
CH-8006 Zürich, Sonneggstrasse 5 (Schweiz)