

Tabelle 1. Vertikale Ionisationspotentiale (in eV) der Verbindungen (1)–(6) (berechnete Werte in Klammern).

Orbital	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
$\pi_1(a')$	—	8.8 (8.88)	8.6 (8.7)	—	9.0 (8.99)	8.8 (8.75)
$\pi_2(a')$	—	—	9.5 (9.4)	—	—	9.4 (9.50)
$e_g(a')$	9.3	9.5 (9.61)	9.8 (9.8)	9.4 _s	9.5 _s (9.65)	9.8 (9.82)
$e_A(a'')$	10.0	10.0 (10.15)	10.1 _s (10.3)	9.9	9.9 _s (10.05)	10.3 (10.3)
$a_1(a')$	—	—	—	10.2	10.3	10.7
σ	10.4 _s	10.5	11.3	10.8	11.3	11.5

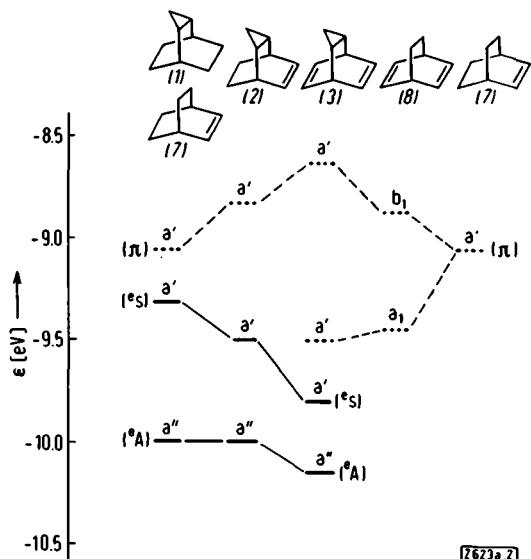


Abb. 2. Korrelationsdiagramm der Verbindungen (1)–(3).

daß für die Wechselwirkung zwischen dem a' -Walsh-Orbital und der π -Bindung in (2) bzw. der entsprechenden π -Bindung in (3) wie beim *exo*-Cyclopropano-norbornen $\beta_{\mu\nu} = -0.3$ eV gilt, während für die Wechselwirkung mit der anderen π -Bindung in (3) wie beim *endo*-Cyclopropano-norbornen $\beta_{\mu\nu} = 0$ ist^[10].

Die Zuordnung der Spektren von (4), (5) und (6) wird durch einen charakteristischen Bandenzug erleichtert, der den beiden e_g -Orbitalen und dem a_1 -Orbital des Cyclobutans entspricht^[11], wobei das Zentrum der e_g -Orbitale infolge der Substitution durch zwei sp^3 -Zentren um 1.7 eV

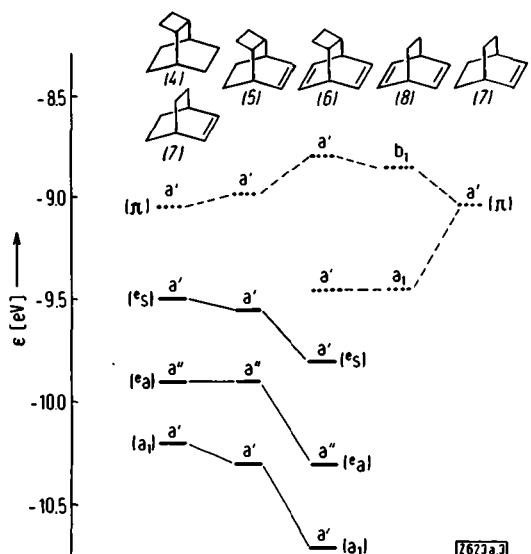


Abb. 3. Korrelationsdiagramm der Verbindungen (4)–(6).

von 11.35 im Cyclobutan^[11] auf 9.65 eV in (4) verschoben wird. Beim Cyclopropanring in (1) ist dieser Effekt mit 1.25 eV^[2] deutlich geringer. Das Korrelationsdiagramm für (4), (5) und (6) in Abb. 3 ist dem der Abb. 2 sehr ähnlich, doch sind die Wechselwirkungen infolge des geringeren p-Charakters der Cyclobutanorbitale kleiner. Dementsprechend wurde bei der HMO-Berechnung der Wechselwirkung nur der durch Gl. (I) gegebene p-Anteil des Cyclobutanorbitals berücksichtigt. Wie bei (2) und (3) wurde ferner $\beta_{\mu\nu} = -0.3$ eV bzw. $\beta_{\mu\nu} = 0$ gesetzt und angenommen, daß die Cyclobutanorbitale um 0.15 eV pro Doppelbindung gegenüber (4) stabilisiert werden^[10], was zu guter Übereinstimmung mit den gemessenen Werten führt.

Überraschend ist das starke Absinken des $a''(e_A)$ - und des $a'(a_1)$ -Orbitals des Cyclobutanteils beim Übergang von (5) nach (6). Hierfür könnte der gegenüber dem Cyclopropan erhöhte σ -Anteil verantwortlich sein, der diese Orbitale wie gewöhnliche σ -Orbitale bei der Einführung von Doppelbindungen absinken läßt.

Eingegangen am 2. Februar 1972 [Z 623a]

[1] Photoelektronenspektren organischer Verbindungen, 1. Mitteilung.

[2] P. Bischof, E. Heilbronner, H. Prinzbach u. H. D. Martin, Helv. Chim. Acta 54, 1072 (1971).

[3] Die Kohlenwasserstoffe (1)–(6) wurden durch anodische Bisdecarboxylierung der entsprechenden Maleinsäureaddukte dargestellt [4] und durch präparative Gaschromatographie gereinigt.

[4] H. Westberg u. H. Dauben, Tetrahedron Lett. 1968, 1523.

[5] A. D. Walsh, Nature 159, 167, 172 (1947); Trans. Faraday Soc. 45, 179 (1949).

[6] Da es auch eine Kombination von CH-Orbitalen mit gleichem Symmetrieverhalten gibt, enthält dieses MO auch einen geringen Anteil H-1s-AO's.

[7] L. Salem u. J. S. Wright, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5947 (1969).

[8] J. A. Pople, D. L. Beveridge u. P. A. Dobosh, J. Chem. Phys. 47, 2026 (1967).

[9] Die Messungen wurden mit einem Spektrometer PS 16 der Firma Perkin-Elmer Ltd. (Beaconsfield, England) durchgeführt. Die Genauigkeit beträgt ± 0.03 eV.

[10] Für die π -Bindung in (2) und (5) wurde aus (7) der Wert $\epsilon_g(a') = -9.05$ eV eingesetzt, für die π -Bindungen in (3) und (6) der Schwerpunkt der π -Orbitale in (8) $[\epsilon_g(a_1) + \epsilon_g(b_1)]/2 = -9.16$ eV.

[11] P. Bischof, E. Haselbach u. E. Heilbronner, Angew. Chem. 82, 952 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 953 (1970).

Ionisationspotentiale substituierter Benzole^[1]

Von Martin Klessinger^[*]

Störungstheoretische Überlegungen im Rahmen der HMO-Methode führen oft zu einer überraschend guten Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment (vgl. die

[*] Prof. Dr. M. Klessinger
Organisch-Chemisches Institut der Universität
44 Münster, Orléans-Ring 23

PMO-Methode von Dewar^[2]. Ein eindrucksvolles Beispiel bildet auch die mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie (PES) direkt meßbare Aufhebung der Entartung des obersten im Benzol besetzten π -Orbitals (e_{1g}) unter dem induktiven Einfluß von Substituenten.

Geht man davon aus, daß die Wirkung des Substituenten X auf das π -Elektronensystem in der HMO-Näherung durch eine Veränderung des Coulomb-Integrals α_μ des substituierten C-Atoms μ um $\delta\alpha_\mu(X)$ wiedergegeben wird, so ergibt sich für die Orbitalenergie ε_i eine Änderung^[2]

$$\delta\varepsilon_i = \sum_\mu c_{\mu i} \delta\alpha_\mu(X)$$

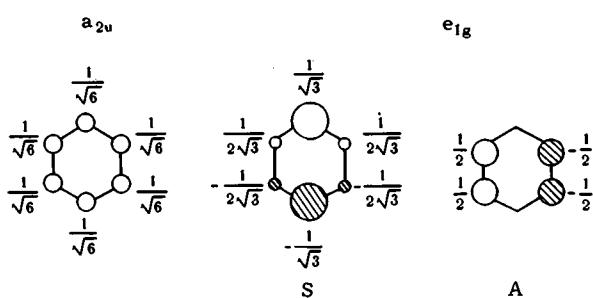


Abb. 1. π -Orbitale des Benzols.

In Abb. 1 sind die besetzten π -MO's $\phi_i = \sum_\mu c_{\mu i} \varphi_\mu$ des Benzols schematisch dargestellt; sie gehören zur irreduziblen Darstellung A_{2u} und E_{1g} der Punktgruppe D_{6h} und besitzen die Orbitalenergien $\varepsilon(a_{2u}) = \alpha + 2\beta$ und $\varepsilon(e_{1g}) = \alpha + \beta$. Nach Koopmans Theorem^[3] werden die negativen Orbitalenergien den vertikalen Ionisationspotentialen und den Bandenmaxima im PE-Spektrum gleichgesetzt:

$$-\varepsilon_i = I_v(i) \quad (2)$$

In Abb. 2 sind die gemessenen PE-Spektren einiger Methyl- und Fluorbenzole den nach Gl. (1) mit Hilfe der in Abb. 1 angegebenen Koeffizienten $c_{\mu i}$ sowie $\delta\alpha_\mu(\text{CH}_3) = +1.0 \text{ eV}$ und $\delta\alpha_\mu(\text{F}) = -1.2 \text{ eV}$ berechneten negativen Orbitalenergien $-\varepsilon_i$ gegenübergestellt.

Die nahezu quantitative Übereinstimmung zwischen HMO-Aussagen und Experiment, die nicht auf die mono-

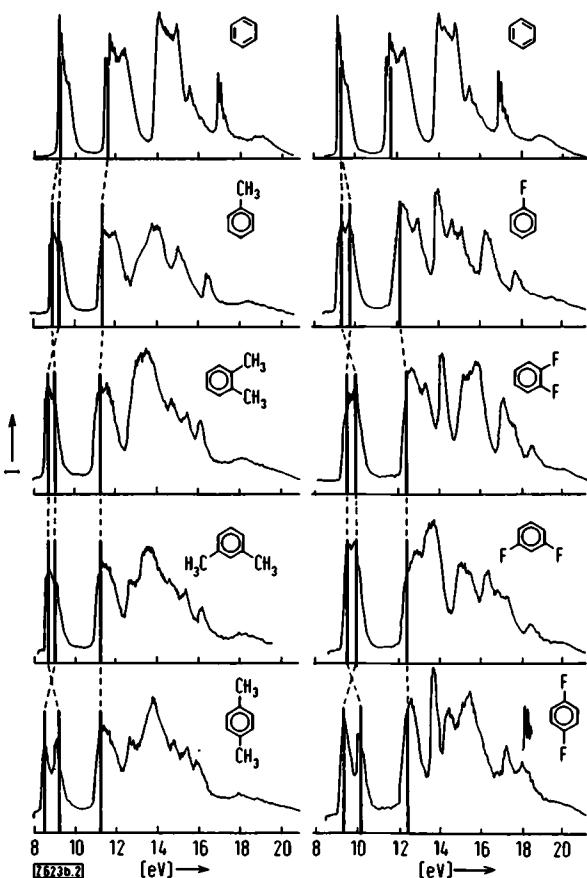


Abb. 2. PE-Spektren von Methyl- und Fluorbenzolen sowie Korrelationsdiagramme der nach Gl. (1) berechneten π -MO's.

und disubstituierten Benzolderivate beschränkt ist, kann noch geringfügig verbessert werden, wenn man den induktiven Effekt der Substituenten in den durch Gl. (1) wiedergegebenen π -Anteil und einen σ -Anteil $\Delta I_\sigma(X)$ zerlegt, welcher der Zahl n der Substituenten proportional ist^[4]. Das verdeutlicht Tabelle 1, in der die gemessenen π -Ionisationspotentiale^[5] den nach der Beziehung

$$I_v(i) = I_v(i)_{\text{Benzol}} - \delta\varepsilon_i - n \cdot \Delta I_\sigma(X) \quad (3)$$

berechneten Werten gegenübergestellt sind, wobei $\delta\varepsilon_i$ nach Gl. (1) mit $\delta\alpha_\mu(\text{CH}_3) = 0.85 \text{ eV}$ und $\delta\alpha_\mu(\text{F}) = -1.10 \text{ eV}$ be-

Tabelle 1. Vertikale Ionisationspotentiale substituierter Benzole (berechnete Werte in Klammern) [5].

Substitution	I _v (1)	I _v (2)	I _v (3)
X = CH₃			
— (D _{6h})	9.2 _v (—) e _{1g}	9.2 _v (—) e _{1g}	11.6 (—) a _{2u}
1- (C _{2v})	9.0 (8.92) b ₁ (S) [a]	9.3 (9.20) a ₂ (A)	11.4 (11.41) b ₁
1,2- (C _{2v})	8.7 _v (8.73) b ₁ (A)	9.0 _v (9.01) a ₂ (S)	11.2 _v (11.22) b ₁
1,3- (C _{2v})	8.7 _v (8.73) a ₂ (A)	9.0 _v (9.01) b ₁ (S)	11.2 (11.22) b ₁
1,4- (D _{2h})	8.6 (8.58) b _{1g} (S)	9.1 _v (9.15) b _{3g} (A)	11.2 _v (11.22) b _{2u}
1,2,3- (C _{2v})	8.6 (8.68) a ₂ (A)	8.6 (8.68) b ₁ (S)	10.9 _v (11.03) b ₁
1,2,4- (C _{1h})	8.5 (8.46) a''(A)	8.9 _v (8.89) a''(S)	11.0 (11.03) a''
1,3,5- (D _{3h})	8.6 _v (8.68) e''(A)	8.6 _v (8.68) e''(S)	11.0 (11.03) a''
1,2,3,5-(C _{2v})	8.3 (8.34) b ₁ (S)	8.6 (8.63) a ₂ (A)	10.9 (10.83) b ₁
X = F			
1- (C _{2v})	9.3 _v (9.35) a ₂ (A)	9.7 _v (9.72) b ₁ (S)	12.1 _v (11.88) b ₁
1,2- (C _{2v})	9.6 (9.63) a ₂ (S)	9.9 _v (10.00) b ₁ (A)	12.4 _v (12.17) b ₁
1,3- (C _{2v})	9.6 (9.63) b ₁ (S)	10.0 (10.00) a ₂ (A)	12.4 _v (12.17) b ₁
1,4- (D _{2h})	9.4 (9.45) b _{3g} (A)	10.2 (10.19) b _{1g} (S)	12.6 (12.17) b _{2u}

[a] S und A bezeichnen die Symmetrie desjenigen Benzol-MO's, von dem sich das MO der angegebenen Symmetrie herleitet.

rechnet wurde und $\Delta I_o(\text{CH}_3) = 0.05 \text{ eV}$ und $\Delta I_o(\text{F}) = -0.10 \text{ eV}$ den σ -induktiven Effekt angeben.

Die Tatsache, daß für $I_o(3)$ die gleiche Korrelation mit den HMO-Daten besteht wie für $I_o(1)$ und $I_o(2)$, kann als Stütze für die von Turner et al.^[8] vorgeschlagene Zuordnung dieser Bande zu einer Ionisation aus dem untersten besetzten π -MO (a_{2u}) angesehen werden^[9]. Gilt Gl. (1) für substituierte Polyene in ähnlicher Weise wie für Benzolderivate, so sollten in fluorsubstituierten Butadienen beide π -Ionisationspotentiale bei höheren Energien liegen als im unsubstituierten Butadien. Das ist aber nicht der Fall, wenn man nach Brundle und Robin^[10] beim Butadien $I_o(2) = 11.47 \text{ eV}$ einer σ -Ionisation zuordnet, so daß den π -Ionisationen die Banden $I_o(1) = 9.06 \text{ eV}$ und $I_o(3) = 12.23 \text{ eV}$ entsprechen müssen, während sie im 1,1,4,4-Tetrafluorbutadien eindeutig $I_o(1) = 9.38 \text{ eV}$ und $I_o(2) = 12.04 \text{ eV}$ zuzuordnen sind.

Weitere Untersuchungen über den Einfluß von Substituenten auf die PE-Spektren aromatischer und konjugierter Systeme sind im Gange; die hier geschilderten Ergebnisse lassen hoffen, daß sie nähere Aussagen über die Reihenfolge der Orbitale im Benzol und ähnlichen Systemen ermöglichen werden.

Eingegangen am 2. Februar 1972 [Z 623b]

[1] Photoelektronenspektren organischer Verbindungen, 2. Mitteilung. – 1. Mitteilung: Angew. Chem. 84, 544 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Nr. 6 (1972).
 [2] M. J. S. Dewar: The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry. McGraw-Hill, New York 1969.
 [3] T. Koopmans, Physica 1, 104 (1934).
 [4] In der FCT-Theorie von M. Godfrey, J. Chem. Soc. B 1971, 1534, entspricht das ungefähr den Feldeffekten α_s und α_e .
 [5] Die Messungen wurden mit einem Spektrometer PS 16 der Firma Perkin-Elmer Ltd. (Beaconsfield, England) durchgeführt. Innerhalb der Fehlertgrenze von $\pm 0.03 \text{ eV}$ stimmen die angegebenen Werte mit den Literaturwerten [6, 7] für mono- und *p*-disubstituierte Benzole überein.
 [6] A. D. Baker, D. P. May u. D. W. Turner, J. Chem. Soc. B 1968, 22.
 [7] I. D. Clark u. D. C. Frost, J. Amer. Chem. Soc. 89, 244 (1967), geben adiabatische Ionisationspotentiale für einige Fluorbenzole an.
 [8] A. D. Baker, C. R. Brundle u. D. W. Turner, Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Phys. 1, 327 (1968).
 [9] Für eine Literaturübersicht zur Zuordnung des Benzol-Spektrums vgl. S. D. Worley, Chem. Rev. 71, 295 (1971).
 [10] C. R. Brundle u. M. B. Robin, J. Amer. Chem. Soc. 92, 5550 (1970).

ESR-Messungen am 2,2',6,6'-Tetrachlor-Derivat des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs^[**]

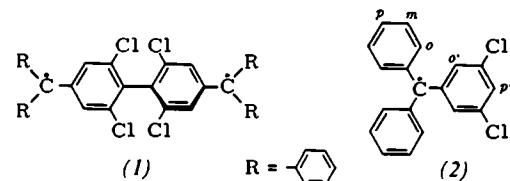
Von Rolf Sartorius und Hans-Dieter Brauer^[*]

Das Tetrachlor-Derivat (1) des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs^[1] gilt als typisch für echte Diradikale^[2]. Dieser Vorstellung liegt die Annahme zugrunde, daß die beiden Phenylringe im zentralen Biphenylsystem unter dem Einfluß der vier *ortho*-ständigen Chloratome um ca. 90° gegeneinander verdreht sind, und die Molekülhälften somit zwei mesomer voneinander unabhängige Radikalzentren des Trityltyps darstellen. Bei vollkommener Senkrechtkrystallisation der Molekülhälften fordert die Theorie deren vollständige optische und magnetische Unabhängigkeit; nach quantentheoretischen Rechnungen von Seel^[3] sind bei einer solchen Konformation von (1) niedrigster Singulett- und Triplett-Zustand entartet.

[*] Prof. Dr. H.-D. Brauer und Dipl.-Chem. R. Sartorius
 Institut für Physikalische Chemie der Universität
 6 Frankfurt 1, Robert-Mayer-Straße 11

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Einen sicheren experimentellen Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung gibt es bisher jedoch nicht. Untersuchungen an (1) werden durch Assoziation der Verbindung, die u. a. zur Bildung von offenkettigen dimeren oder oligomeren Diradikalen führt^[1, 4], erschwert. Deshalb konnte beispielsweise mit der Methode von Gouy nicht geklärt werden, ob die Monomeren von (1) tatsächlich echte Diradikale sind. Aufgrund von Betrachtungen an Kalottenmodellen ist aber nicht auszuschließen, daß in (1) die Molekülhälften um einen Winkel < 90° gegeneinander verdreht sind. In diesem Fall sollten niedrigster Singulett- und Triplett-Zustand nicht mehr die gleiche Energie besitzen, so daß als Grundzustand von monomerem (1) auch ein Singulett-Zustand in Frage kommt. Um hierüber genauere Information zu erhalten, haben wir an (1) sowohl im festen Zustand als auch in Lösung ESR-Messungen durchgeführt. Zum Vergleich wurde auch das Monoradikal (2) nach dieser Methode untersucht. Beide Verbindungen wurden nach dem von Müller und Neuhoff^[11] angegebenen Verfahren dargestellt.



Im ESR-Spektrum des Festkörpers von (1) ist bei $H_0 = 3400 \text{ G}$ ($g = 2.0028$) ein sehr intensives Dublett-Signal zu beobachten, das wahrscheinlich vorwiegend von dimeren oder oligomeren Diradikalen hervorgerufen wird. Daneben kann im Halbfeldbereich bei $H_{\text{Min}} = 1699 \text{ G}$ ein weiteres, wesentlich intensitätsschwächeres Signal registriert werden, das sowohl durch intra- als auch durch intermolekulare Spin-Spin-Kopplung zu Triplett-Systemen verursacht sein könnte^[5].

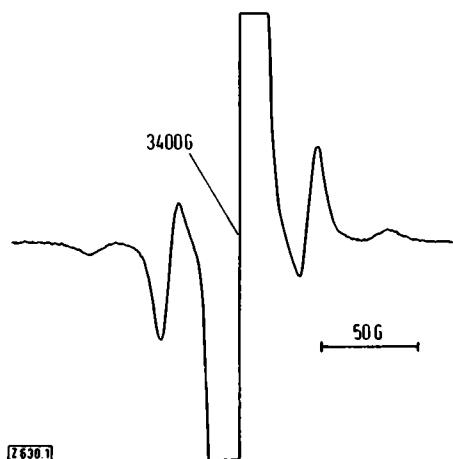


Abb. 1. ESR-Spektrum von 3,3',5,5'-Tetrachlor-4,4'-bis(α,α-diphenylbenzyl) (1) in glasartig erstarrtem Toluol bei -120°C .

Um dies zu klären, untersuchten wir verdünnte, glasartig erstarrte Lösungen von (1) in Toluol. Zur weitgehenden Unterdrückung der Assoziation wurden die Lösungen (10^{-2} M , bezogen auf Monomere) zunächst auf 60°C erwärmt und anschließend mit flüssigem Stickstoff rasch abgekühlt. In Abb. 1 ist ein bei -120°C aufgenommenes ESR-Spektrum von (1) wiedergegeben. Es weist neben einem