

rot], während man durch vierstündige Oxidation bei 20°C das Sulfon (11) [60%, rot] erhält. Ebenso bilden sich aus (8) und (9) [4 Std., 20°C] die Sulfone (12)

Tabelle 1. Einige ¹H-NMR-Parameter der Verbindungen (4) und (7) bis (14) bei 100 MHz im CDCl₃. Angegeben sind τ-Werte; die J-Werte sind in Hz gemessen.

| Verbindung | Olefinische H-Atome | Allylische H-Atome |
|------------|---|--------------------|
| (4) | H ^A , H ^B , H ^C , 3.32, 4.01 (m) H ^D , 3.02 (d, J = 15) | 7.55–7.85 (m) |
| (7) | 3.1, 4.25 (m) | 7.35–7.65 (m) |
| (8) [a] | H ^A , 4.18 (d, J = 15), H ^B , 4.73 (dd, J = 9, 15) H ^C , 3.19 (dd, J = 9, 15.5), H ^D , 4.99 (d, J = 15.5) | 7.3–7.6 (m) |
| (9) | 3.2–4.2 (m) | 7.45–7.95 (m) |
| (10) [a] | H ^A , 3.99 (d, J = 11), H ^B , 3.62 (dd, J = 11) H ^C , 0.80 (dd, J = 11.16), H ^D , 4.12 (d, J = 16) | 7.75–8.05 (m) |
| (11) [a] | H ^A , 4.32 (d, J = 11), H ^B , 3.65 (dd, J = 11), H ^C , –0.06 (dd, J = 11.16), H ^D , 4.24 (d, J = 16) | 7.75–8.1 (m) |
| (12) [a] | H ^A , 4.35 (d, J = 15), H ^B , 2.78 (dd, J = 5, 15) H ^C , H ^D , 3.57 (m) | 7.45–7.75 (m) |
| (13) [a] | H ^A , 3.77 (d, J = 11), H ^B , 3.50 (dd, J = 11) H ^C , 2.20 (dd, J = 11.15), H ^D , 3.72 (d, J = 15) H ^A , 2.46 (d, J = 15), H ^B , 3.06 (dd, J = 6.15) H ^C , 3.87 (dd, J = 6.15.5), H ^D , 1.69 (d, J = 15.5) | 7.65–8.1 (m) |
| (14) [a] | H ^A , 3.93 (d, J = 10.5), H ^B , 3.28 (dd, J = 10.5) H ^C , H ^D , 2.73 (m) | 7.55–7.85 (m) |

[a] Zuordnungen und Konfigurationsangaben beruhen auf Entkoppelungsexperimenten, Messung des Kern-Overhauser-Effektes. Abhängigkeit der chemischen Verschiebung vom Lösungsmittel und/oder NMR-Messungen in Gegenwart von Eu(fod)₃ [Tris(6,6,7,7,8,8,8-heptafluor-2,2-dimethyl-3,5-octandionato)europium(III)].

[85%, blaßgelb] bzw. (13) [60%, hell-orange]. Die Stereochemie der Verbindungen (11) bis (13) wurde NMR-spektroskopisch ermittelt (Tabelle 1). Zum Vergleich wurde (4) auf ähnliche Weise zum Sulfon (14) [50%, gelb] oxidiert.

Die Didehydrothia[17]annulene (7) bis (9) sollten – ausreichende Coplanarität vorausgesetzt – diatrop (18 π-Elektronen), die Sulfone (11) bis (13) paratrop (16 π-Elektronen) sein. Die NMR-Spektren (Tabelle 1) zeigen, daß zwei Verbindungen kleine Ringströme haben: Das Sulfid (8) dürfte diatrop sein, da die Signale seiner inneren Protonen H^B und H^D bei deutlich höherem Feld liegen als bei der Modellverbindung (4) [H^D: +1.97 ppm; H^B (in C₆D₆): +0.86 ppm]; entsprechend nach niedrigerem Feld verschoben sind die Signale der Allylprotonen (–0.25 ppm) und von H^C (genaue Größe der Verschiebung unbekannt), nicht aber von H^A [9]. Das Sulfon (11) kann als paratrop gelten, da die Signale seiner inneren Protonen H^C bei tieferem Feld liegen (–2.79 ppm) als beim Modell (14), während die Signale der äußeren Protonen zu hohem Feld verschoben sind (H^A: +0.39; H^B: +0.37; H^D: +1.51; Allylprotonen: ca. +0.25 ppm). Aus einem Vergleich der NMR-Spektren von (10) und (11) geht hervor, daß auch das Sulfoxid (10) paratrop ist.

Eingegangen am 26. Juni 1972 [Z 684 b]

[1] Ungesättigte makrocyclische Verbindungen, 92. Mitteilung – 91. Mitteilung: P. J. Beeby u. F. Sondheimer, Angew. Chem. 84, 897 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Nr. 9 (1972)

[2] F. Sondheimer, Accounts Chem. Res. 5, 81 (1972).

[3] H. Ogawa, M. Kubo u. H. Saikachi, Tetrahedron Lett. 1971, 4859; P. J. Beeby u. F. Sondheimer, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2128 (1972).

[4] G. Schröder, G. Plinke u. J. F. M. Oth, Angew. Chem. 84, 472 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 424 (1972); G. Schröder, G. Heil, H. Röttele u. J. F. M. Oth, Angew. Chem. 84, 474 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 426 (1972).

[5] P. Schiess u. H. L. Chia, Helv. Chim. Acta 53, 485 (1970); G. M. Pilling u. F. Sondheimer, J. Amer. Chem. Soc. 93, 1970 (1971).

[6] O. Isler, H. Lindlar, M. Montavon, H. Rüegg u. P. Zeller, Helv. Chim. Acta 39, 249 (1956); H. Rüegg, M. Montavon, G. Ryser, G. Saucy, U. Schwietter u. O. Isler, ibid. 42, 854 (1959).

[7] Für alle Verbindungen wurden UV-, IR- und Massenspektren erhalten, die mit den vorgeschlagenen Strukturen in Einklang sind. Alle Verbindungen (wenn nicht anders vermerkt) wurden durch Chromatographie an Al₂O₃ (Aktivitätsstufe II) isoliert und bestanden aus Kristallen, die sich beim Versuch, ihren Schmelzpunkt zu bestimmen, zersetzten.

[8] K. Dimroth, H. Follmann u. G. Pohl, Chem. Ber. 99, 642 (1966).

[9] Das Signal von H^A liegt im NMR-Spektrum von (8) bei höherem Feld als im Spektrum von (4). Dafür gibt es keine naheliegende Erklärung, doch sind ähnliche Effekte für die α-Protonen von anderen cyclischen ungesättigten Sulfiden beobachtet worden [E. Vogel, R. Feldmann, H. Düwel, H. D. Cremer u. H. Günther, Angew. Chem. 84, 207 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 217 (1972)].

Zur Konjugation in aromatischen Aminen und Phosphanen^[1]

Von Werner Schäfer und Armin Schweig^[*]

Die unterschiedliche Konjugationswechselwirkung eines einsamen Elektronenpaares an einem Stickstoff(III)- oder an einem Phosphor(III)-Atom mit einem aromatischen System ist in letzter Zeit intensiv untersucht worden.^[2] Anhand

[*] Dipl.-Chem. W. Schäfer und Prof. Dr. A. Schweig
Fachbereich Physikalische Chemie der Universität
355 Marburg, Biegenstraße 12

der Photoelektronen(PE)-Spektren^[3] von *N,N*-Dimethylanilin^[4] (1) und Dimethylphenylphosphan (2) vermochten wir nunmehr diese in den beiden Verbindungen verschiedene Wechselwirkung schlüssig zu beweisen und sie – wie auf keine andere Weise möglich – unmittelbar sichtbar zu machen.

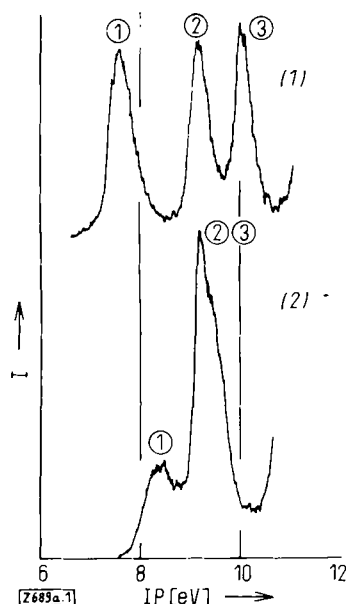


Abb. 1. Photoelektronenspektren von *N,N*-Dimethylanilin (1) und Dimethylphenylphosphan (2).

Die in Abbildung 1 gezeigten PE-Spektren weisen im Bereich kleiner Ionisierungsenergien für (1) drei aufgelöste Banden annähernd gleicher Intensität bei 7,6, 9,2 und 10,0 eV auf und für (2) zwei Banden unterschiedlicher Intensität bei 8,45 und 9,2 eV. Die Ionisierungspotentiale (IP) der einsamen Elektronenpaare von Trimethylamin (3) und Trimethylphosphan (4) betragen 8,5^[5] bzw. 8,6 eV^[6]; das entartete π -Orbital von Benzol liegt bei 9,24 eV^[4]. Gestützt auf diese Daten kann man annehmen, daß die dem HOMO entsprechende Bande ① in beiden Verbindungen (1) und (2) dem einsamen Elektronenpaar zugeordnet werden muß. Je nach Aus-

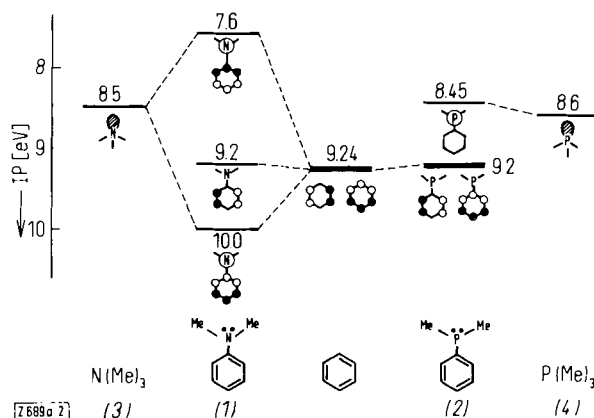


Abb. 2. Korrelationsdiagramm der relevanten obersten besetzten MOs von Trimethylamin (3), *N,N*-Dimethylanilin (1), Benzol, Dimethylphenylphosphan (2) und Trimethylphosphan (4). Die schraffierten (unschraffierten) Kreise im Sechsring kennzeichnen negatives (positives) Vorzeichen der p_x -AOs an den betreffenden Atomen. Der größere Kreis an den Heteroatomen symbolisiert die nicht zu den p_x -AOs parallel orientierten einsamen Elektronenpaare.

maß der Konjugation sollte dieses Orbital infolge der antibindenden Wechselwirkung mit dem π -System angehoben werden, während die entsprechende bindende Linearkombination um annähernd den gleichen Betrag stabilisiert werden sollte (vgl. Abb. 2).

Im Falle von (1) wird das HOMO durch diese antibindende Wechselwirkung um 0,9 eV destabilisiert; das entsprechende π -Orbital mit einem Bauch an der Verknüpfungsstelle wird als bindende Kombination um 0,76 eV abgesenkt (Bande ③). Das π -MO mit einem Knoten an der Verknüpfungsstelle verbleibt bei einem IP von 9,2 eV (Bande ②). Im Phosphan (2) hingegen wird das HOMO nur geringfügig um 0,15 eV angehoben, und die den entarteten Benzol- π -MOs entsprechenden Banden ② und ③ sind nicht aufgespalten.

Daraus geht unmittelbar und eindeutig hervor, daß anders als in *N,N*-Dimethylanilin (1) in Dimethylphenylphosphan (2) zwei praktisch ungekoppelte Teilsysteme (das Benzol-System und das einsame Elektronenpaar im Trialkylphosphan-System) vorliegen.

Eingegangen am 29. Mai 1972 [Z 689a]

[1] 13. Mitteilung über Theorie und Anwendung der Photoelektronenspektroskopie. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 12. Mitteilung: W. Thiel u. A. Schweig, Chem. Phys. Lett., im Druck.

[2] E. N. Tsvetkov u. M. I. Kabachnik Russ. Chem. Rev. 40, 97 (1971); R. F. Hudson: Structure and Mechanism in Organophosphorus Chemistry. Academic Press, London 1965.

[3] Die He-I-(584 Å)-Photoelektronenspektren wurden auf einem PS-16-Spektrometer der Fa. Perkin-Elmer Ltd., Beaconsfield (England), gemessen.

[4] A. D. Baker, D. P. May u. D. W. Turner, J. Chem. Soc. B 1968, 22; D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker u. C. R. Brundle: Molecular Photoelectron Spectroscopy. Wiley-Interscience, London 1970; J. Daintith, J. P. Maier, D. A. Sweigart u. D. W. Turner: Electron Spectroscopy. North Holland, Amsterdam 1972, S. 289.

[5] A. B. Cornford, D. C. Frost, F. G. Herring u. C. A. McDowell, Can. J. Chem. 49, 1135 (1971).

[6] I. Hillier u. V. R. Saunders, Trans. Farad. Soc. 76, 2401 (1970).

Photoelektronen-Spektroskopie und transannuläre Wechselwirkungen – Zur Frage transannularer d- π -Wechselwirkung in 1-Sila- und 1-Germa-3-cyclopenten^[1]

Von Armin Schweig, Ulrich Weidner und Georges Manuel^[*]

Nach schwingungsspektroskopischen^[2, 3] sowie theoretischen^[4] Befunden haben 1-Sila-3-cyclopenten (4) und 1,1-Dimethyl-1-germa-3-cyclopenten (6) anders als Cyclopenten (2) einen ebenen Ring. Als Ursache für die Planarität von (4) wurde eine transannuläre Wechselwirkung^[5] zwischen den d-AOs am Si-Atom und dem π -MO des Äthylen-Systems (d- π -Wechselwirkung) postuliert^[3]. In dieser Arbeit können wir jetzt eine derartige Wechselwirkung photoelektronen(PE)-spektroskopisch und quantenchemisch mit Sicherheit ausschließen.

[*] Prof. Dr. A. Schweig und Dipl.-Chem. U. Weidner
Fachbereich Physikalische Chemie der Universität
355 Marburg, Biegenstraße 12
Dr. G. Manuel
Laboratoire des Organométalliques
Université Paul Sabatier
F-31 Toulouse, 118, route de Narbonne (Frankreich)