

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.

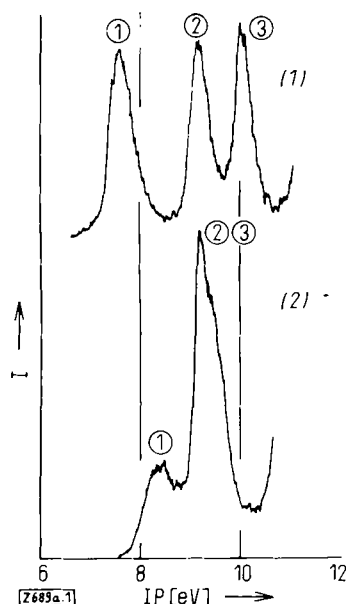


Abb. 1. Photoelektronenspektren von *N,N*-Dimethylanilin (1) und Dimethylphenylphosphan (2).

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-

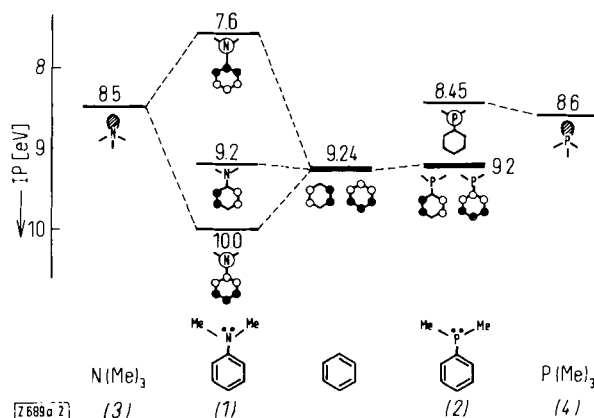


Abb. 2. Korrelationsdiagramm der relevanten obersten besetzten MOs von Trimethylamin (3), *N,N*-Dimethylanilin (1), Benzol, Dimethylphenylphosphan (2) und Trimethylphosphan (4). Die schraffierten (unschraffierten) Kreise im Sechsring kennzeichnen negatives (positives) Vorzeichen der p_x -AOs an den betreffenden 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).

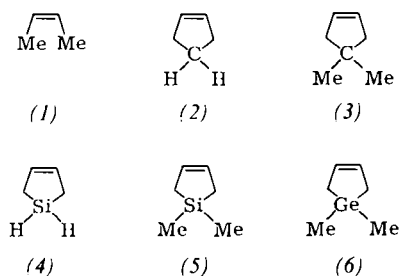
Photoelektronen-Spektroskopie und transannuläre Wechselwirkungen – Zur Frage transannularer d- π -Wechselwirkung in 1-Sila- und 1-Germa-3-cyclopenten^[1]

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

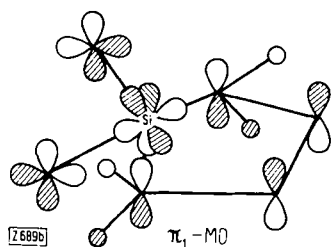
Nach schwingungsspektroskopischen^[2, 3] sowie theoretischen^[4] Befunden haben 1-Sila-3-cyclopenten (4) und 1,1-Dimethyl-1-germa-3-cyclopenten (6) anders als Cyclopenten (2) einen ebenen Ring. Als Ursache für die Planarität von (4) wurde eine transannuläre Wechselwirkung^[5] zwischen den d-AOs am Si-Atom 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)

In Übereinstimmung mit Modellrechnungen^[6] lassen sich die beiden obersten besetzten π -MOs in (5)^[7] näherungsweise auffassen als eine antibindende (π_1 : Knoten über die beiden Si—C-Ringbindungen) und eine bindende



(π_2 : kein Knoten über die Ring-Si—C-Bindungen) Kombination des H—C-hyperkonjugativ antibindenden π -MOs von *cis*-2-Buten (1) einerseits und der zur Molekülebene antisymmetrischen Kombination der beiden extraannularen Si—C-MOs andererseits. Neben diesen bei-



den π -MOs erwarten wir als weitere energiereiche MOs eine antibindende (σ_1) und eine bindende (σ_2) Kombination der beiden Ring-Si—C-MOs.

Nach PE-spektroskopischen Messungen liegt das π_1 -MO in (1) bei 9.33 eV und in (2) bei 9.18 eV^[8]. Die Si—C-Ionisation in Tetramethylsilan, Me4Si, tritt bei 10.5 eV^[9] auf, und die für (5) symmetriegerechten σ - und π -Si—C-Kombinationen werden in Dimethyldivinsilan, Me2Si(CH=CH)2, bei 10.0, 10.6 und 11.0 eV^[10] gemessen. Die Vergleichswerte begründen die in Abbildung 1 getroffene MO-Zuordnung der PE-Banden von (5)^[11]. Für die analoge Germaniumverbindung (6) gilt die gleiche Zuordnung. Mit ihr ist auch die beobachtete Verschiebung der Banden (0.3–0.5 eV)^[12] des zweiten PE-Signals, das im wesentlichen Ge—C-MOs zuzuschreiben ist, in Einklang.

Nach vorangegangener Analyse enthalten die HOMOs ("highest occupied MOs") der Systeme (2) bis (6) als ein Teilsystem das HOMO von (1) und als das andere Teilsystem ein π -artiges MO der Gruppen —CH₂—, —CMe₂—, —SiH₂—, —SiMe₂— oder —GeMe₂—. Die hyperkonjugativ antibindende Kopplung beider Teilsysteme bewirkt die folgenden gemessenen (PE) oder berechneten (MINDO/2) HOMO-Verschiebungen relativ zu (1): 0.15 eV (PE) bei (2), 0.25 eV (MINDO/2) bei (3), 0.33 eV (PE) bei (5) und (6). Die geringen Unterschiede und der Gang in dieser Wertereihe schließen eindeutig eine nennenswerte, symmetriemögliche, ebenfalls antibindende, transannuläre d- π -Wechselwirkung (vgl. die Darstellung dieses MOs) aus. Im Gegenteil, Modellrechnungen mit Berücksichtigung von d-AOs ergeben in Übereinstimmung mit einem zuvor entwickelten d-AO-Bindungsmodell^[13]

eine HOMO-Stabilisierung. Dieses Ergebnis zeigt deutlich, daß das am HOMO beteiligte d-AO seine Wirkung

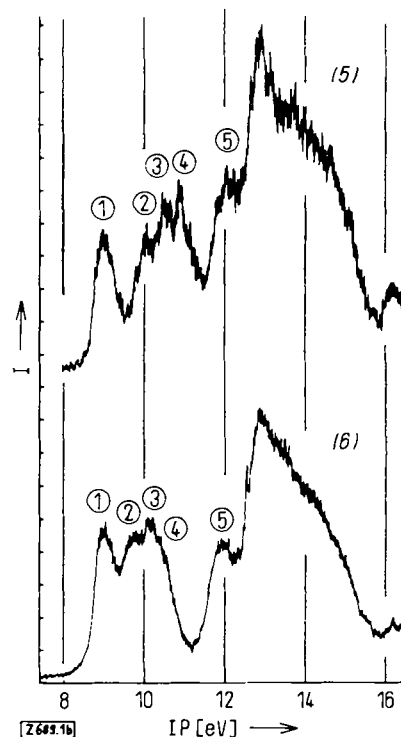


Abb. 1. Photoelektronenspektren [15] von 1,1-Dimethyl-1-sila-3-cyclopenten (5) und 1,1-Dimethyl-1-germa-3-cyclopenten (6). Die vertikalen Ionisierungspotentiale (in eV), relativen korrigierten [16] Intensitäten und die Zuordnungen der Banden ① bis ⑤ sind: für (5): ① 9.0/1/ π_1 ; ②, ③, ④)/(10.0/0.9, 10.5/1.0, 10.9/1.3)/(σ_1 , π_2 , σ_2) [11]; ⑤ 12.0/? für (6): ① 9.0/1/ π_1 ; ②, ③, ④)/(9.7/1.0, 10.15/0.9, 10.4/0.9)/(σ_1 , π_2 , σ_2) [11]; ⑤ 12.0/?.

in den —SiMe₂—(—GeMe₂—)-Bindungen (bindend) und nicht transannular (antibindend) entfaltet.

Eingegangen am 11. Juli 1972 [Z 689 b]

- [1] 14. Mitteilung über Theorie und Anwendung der Photoelektronenspektroskopie. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Die Berechnungen wurden am Deutschen Rechenzentrum, Darmstadt, durchgeführt. – 13. Mitteilung: W. Schäfer u. A. Schweig, *Angew. Chem.* 84, 898 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, Nr. 9 (1972).
- [2] L. A. Leites, T. K. Gar u. V. F. Mironov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 158, 400 (1964).
- [3] J. Laane, *J. Chem. Phys.* 50, 776 (1969); J. F. Blanke, T. H. Chao u. J. Laane, *J. Mol. Spectrosc.* 38, 483 (1971).
- [4] M. T. Tribble u. N. L. Allinger, *Tetrahedron* 28, 2147 (1972).
- [5] Eine synonyme Bezeichnungsweise für transannuläre d- π -Wechselwirkung wäre d- π -“through-space“-Wechselwirkung. Zum Begriff “through-space“-Wechselwirkung vgl. R. Hoffmann, *Accounts Chem. Res.* 4, 1 (1971).
- [6] CNDO/2-Methode, vgl.: J. A. Pople u. D. L. Beveridge: *Approximate Molecular Orbital Theory*. McGraw-Hill, New York 1970; MINDO/2-Methode, vgl.: M. J. S. Dewar: *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*. McGraw-Hill, New York 1969.
- [7] Die gleichen Überlegungen gelten entsprechend für die Verbindungen (2) bis (4) sowie (6).
- [8] P. Bischof u. E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* 53, 1677 (1970).
- [9] H. Bock u. W. Enßlin, *Angew. Chem.* 83, 435 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 404 (1971).
- [10] U. Weidner u. A. Schweig, *Angew. Chem.* 84, 550 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 536 (1972).
- [11] Bisher existieren keine eindeutigen Hinweise für die Einzelzuordnung der MOs π_2 , σ_1 und σ_2 zu den drei überlagerten Banden

[13] U. Weidner u. A. Schweig, J. Organometal. Chem. 37, C 29 (1972).

[16] O. Klemperer: Electron Optics. University Press, Cambridge 1953, S. 414.