

- [90] R. M. Humphray, B. A. Sedita u. R. E. Meyer, *Int. J. Radiat. Biol.* 18, 61 (1970).  
 [91] J. J. Roberts, A. R. Crathorn u. T. P. Brent, *Nature* 218, 970 (1968).  
 [92] J. A. Belli u. M. Shelton, *Science* 165, 490 (1969).  
 [93] R. B. Painter u. J. E. Cleaver, *Nature* 216, 369 (1967).  
 [94] M. Horikawa, O. Nikaido u. T. Sigakava, *Nature* 218, 489 (1968).  
 [95] M. Fox, S. R. Ayad u. B. W. Fox, *Int. J. Radiat. Biol.* 18, 101 (1970).  
 [96] J. B. Little, *Nature* 224, 804 (1969).  
 [97] R. B. Painter, J. S. Umber u. R. B. Young, *Radiat. Res.* 44, 133 (1970).  
 [97a] S. N. Buhl, R. B. Setlow u. J. D. Regan, *Int. J. Radiat. Biol.* 22, 417 (1972).  
 [97b] S. Bacchetti, A. van der Plas u. G. Valdhuisen, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 48, 662 (1972).  
 [98] T. Lindahl, *Eur. J. Biochem.* 18, 407 (1971).

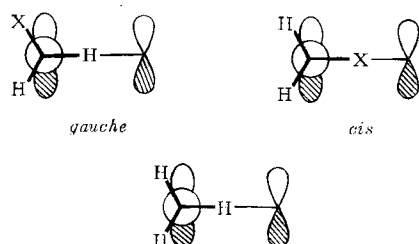
- [99] J. E. Cleaver, *Nature* 218, 652 (1968).  
 [100] J. E. Cleaver, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 63, 428 (1969).  
 [101] J. E. Cleaver, *Int. J. Radiat. Biol.* 18, 557 (1970).  
 [102] R. B. Setlow, J. D. Regan, J. German u. W. L. Carrier, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 64, 1035 (1969).  
 [103] J. D. Regan, R. B. Setlow u. R. D. Ley, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 68, 708 (1971).  
 [104] P. J. Goldmark u. S. Linn, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 67, 434 (1970).  
 [105] E. Cassuto, T. Lash, K. S. Sriprakash u. C. M. Radding, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 68, 1639 (1971).  
 [106] M. Monk, M. Peacey u. J. D. Gross, *J. Mol. Biol.* 58, 623 (1971).  
 [107] J. D. Gross, J. Grunstein u. E. M. Witkin, *J. Mol. Biol.* 58, 631 (1971).  
 [108] P. K. Cooper u. P. C. Hanawalt, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 69, 1156 (1972).

## ZUSCHRIFTEN

### Halbquantitativer Beweis der Hyperkonjugation<sup>[1]</sup>

Von Hartmut Schmidt und Armin Schweig<sup>[\*]</sup>

In den letzten Jahren ist die Hyperkonjugation<sup>[2]</sup> wieder stark in den Blickpunkt chemischer Forschung gerückt<sup>[3]</sup>. Wir beschreiben, ausgehend von den Photoelektronen(PE)-Spektren der Allylhalogenide, erstmals einen halbquantitativen Beweis der Hyperkonjugation.



Die Allylhalogenide  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ ) liegen als *gauche*- und *cis*-Konformere vor<sup>[4]</sup>. Aufgrund unterschiedlicher Population der beiden Isomere kann jedoch nur die *gauche*-Form in den PE-Spektren beobachtet werden<sup>[4d, e]</sup>.

Abbildung 1 zeigt die PE-Spektren der Allylhalogenide, Abbildung 2 das daraus und aus dem PE-Spektrum von Propen<sup>[3c]</sup> abgeleitete Korrelationsdiagramm.  $\pi_1$  ist das oberste besetzte  $\pi$ -MO (antibindende Kombination von Vinyl- $\pi$ -MO und einer  $\pi$ -Kombination der  $\text{CH}_2\text{X}$ -Bindungen).  $\sigma_1$  koppelt den Vinyl-Teil mit dem Substituenten  $\text{CH}_2\text{X}$ .  $\sigma_2$  und  $\sigma_3$  sind vorwiegend in  $\text{CH}_2\text{X}$  lokalisiert, wobei  $\sigma_3$  das C—X-bindende MO ist.  $n_1$  und  $n_2$  sind die MOs der einsamen Elektronenpaare der Halogenatome; sie sind durch Spin-Bahn-Kopplung aufgespalten<sup>[5]</sup>.

Wir betrachten nun die  $\pi_1$ -MOs. Die elektronischen Wechselwirkungen zwischen dem Vinyl- $\pi$ -MO und dem Substituenten  $\text{CH}_2\text{X}$  können modellmäßig durch den hyper-

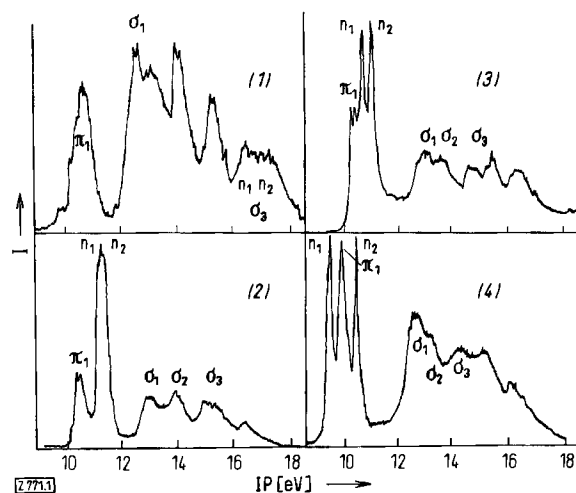


Abb. 1. Photoelektronenspektren von Allylfluorid (1), Allylchlorid (2), Allylbromid (3) und Allyljodid (4).

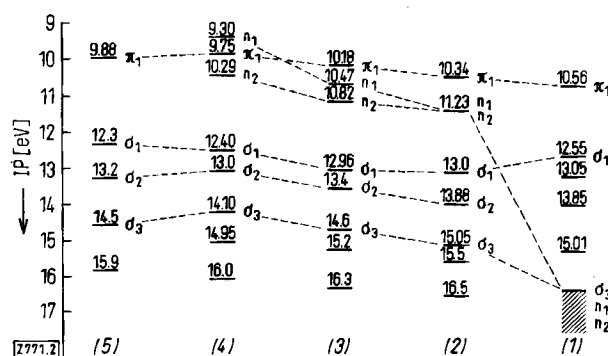


Abb. 2. Korrelationsdiagramm der obersten besetzten MOs von Propen (5) sowie der Allylhalogenide (1) bis (4). Die Zahlen über den Niveaus bedeuten vertikale Ionisierungspotentiale.

konjugativen Effekt der C—X- und C—H-Bindungen (in der *cis*-Konformation nur der C—H-Bindungen) und durch den induktiven Effekt der Halogenatome beschrie-

[\*] Prof. Dr. A. Schweig und cand. rer. nat. H. Schmidt  
 Fachbereich Physikalische Chemie der Universität  
 355 Marburg, Biegenstraße 12

ben werden. Der hyperkonjugative Effekt destabilisiert  $\pi_1$  (antibindende  $\pi$ -CH<sub>2</sub>X-Kombination), der induktive Effekt stabilisiert  $\pi_1$  (F, Cl, Br, J sind elektronegativer als H). Unsere experimentellen Ergebnisse (Abb. 1 und 2) zeigen, daß  $\pi_1$  in Allylchlorid (2), -bromid (3) und -jodid (4) relativ zum Vinyl- $\pi$ -MO (wir wählen als ungestörtes Vinyl- $\pi$ -MO das  $\pi(b_{1u})$ -MO des Äthylens, Energie =  $-10.51$  eV<sup>[6]</sup>) destabilisiert (hyperkonjugative Wechselwirkung überwiegt) und nur in Allylfluorid (1) stabilisiert (der besonders hohe induktive Effekt des Fluoratoms überwiegt) ist. Die beiden Wechselwirkungen lassen sich bei Allyl-Verbindungen nicht trennen. Der induktive Effekt der Halogenatome kann aber an dem  $\pi(a_2)$ -MO<sup>[7]</sup> der entsprechenden Phenylhalogenide Ph-X (F =  $-0.58$ , Cl =  $-0.45$ , Br =  $-0.43$ , J =  $-0.18$  eV<sup>[6]</sup>) für sich abgeschätzt werden. Subtrahiert man diese induktiven Effekte von den gemessenen Gesamtverschiebungen der  $\pi_1$ -MOs in den Allyl-Verbindungen CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-X (F =  $-0.05$ , Cl =  $0.17$ , Br =  $0.33$ , J =  $0.76$  eV), so bleiben die reinen hyperkonjugativen Effekte der CH<sub>2</sub>X-Substituenten (F =  $0.53$ , Cl =  $0.62$ , Br =  $0.76$ , J =  $0.94$  eV) übrig.

In den Allylhalogeniden (*gauche*-Konformation) wirkt Hyperkonjugation zwischen dem Äthylen- $\pi$ -MO einerseits und einer C—X- sowie einer C—H-Bindung (beide in *gauche*-Stellung) andererseits. Der hyperkonjugative Effekt des CH<sub>3</sub>-Substituenten auf  $\pi_1$  in Propen (5), das nur in einer Konformation<sup>[8]</sup> vorliegt, beträgt  $0.63$  eV<sup>[3e]</sup>. Der hyperkonjugativen Wirkung einer C—H-Bindung in *gauche*-Stellung können wir so  $0.31$  eV zuschreiben. Subtrahiert man diesen C—H-Anteil von den bereits bestimmten hyperkonjugativen Wirkungen der CH<sub>2</sub>X-Substituenten, so erhält man schließlich die hyperkonjugativen Effekte  $\delta E$  der C—X-Bindungen (F =  $0.22$ , Cl =  $0.31$ , Br =  $0.45$ , J =  $0.63$  eV)<sup>[9]</sup>.

Ist Hyperkonjugation eine Konjugation, die nach gleichen Bindungsmodellen wie z. B.  $\pi$ -Konjugation beschrieben werden kann, so müssen wir bei Anwendung einfacher störungstheoretischer Regeln erwarten, daß  $\delta E$  indirekt proportional der Energiedifferenz  $\Delta E$  zwischen den in Wechselwirkung tretenden MOs (Basis-MOs) ist. Als Basis-MOs wählen wir neben dem  $\pi(b_{1u})$ -MO des Äthylens die  $\sigma(a_1)$ -MOs (C—X-MOs) der Methylhalogenide CH<sub>3</sub>X (Energien: F =  $-16.2$ <sup>[10]</sup>, Cl =  $-14.4$ , Br =  $-13.5$ , J =  $-12.5$  eV<sup>[6]</sup>).

$\delta E$  gegen  $1/\Delta E$  ergibt eine Gerade, die exakt – wie es sein muß – durch den Ursprung geht (Abb. 3). Unter Annahme

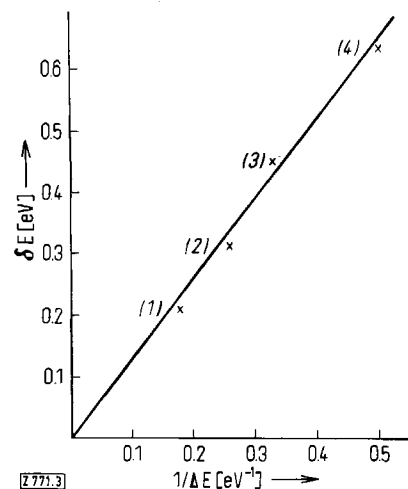


Abb. 3. Darstellung von  $\delta E$  gegen  $1/\Delta E$ .

vergleichbarer Wechselwirkungsintegrale aller C—X-Bindungen mit dem  $\pi(b_{1u})$ -MO des Äthylens<sup>[11]</sup> bedeutet dieses Ergebnis eine konsistente Bestätigung der Hyperkonjugation als Konjugationsmechanismus, der nach gleichem Modell wie die  $\pi$ -Konjugation beschrieben werden kann, und außerdem einen unabhängigen Beweis für die Existenz der Hyperkonjugation. Aus Abbildung 3 können wir ferner für die Reihenfolge hyperkonjugativer Wirksamkeit entnehmen: C—F < C—Cl  $\approx$  C—H < C—Br < C—J.

Eingegangen am 17. November 1972 [Z 771]

- [1] 18. Mitteilung über Theorie und Anwendung der Photoelektronenspektroskopie. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 17. Mitteilung: M. T. Reetz, R. W. Hoffmann, W. Schäfer u. A. Schweig, Angew. Chem. 85, 45 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 81 (1973).
- [2] M. J. S. Dewar: Hyperconjugation. Ronald Press, New York 1962.
- [3] Vgl.: a) T. G. Traylor, W. Hanstein, H. J. Berwin, N. A. Clinton u. R. S. Brown, J. Amer. Chem. Soc. 93, 5715 (1971); b) U. Weidner u. A. Schweig, Angew. Chem. 84, 167 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 146 (1972); c) J. Organometal. Chem. 39, 261 (1972); d) W. Schäfer u. A. Schweig, J. C. S. Chem. Comm. 1972, 824; e) R. D. Bach u. P. A. Scherr, J. Amer. Chem. Soc. 94, 220 (1972); f) L. Radom, J. A. Pople u. P. von R. Schleyer, ibid. 94, 5935 (1972); g) R. Hoffmann, L. Radom, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, W. J. Hehre u. L. Salem, ibid. 94, 6221 (1972) sowie zit. Lit.
- [4] a) H. J. M. Bowen, A. Gilchrist u. L. E. Sutton, Trans. Faraday Soc. 51, 1341 (1955); b) E. Hirota, J. Chem. Phys. 42, 2071 (1965); c) J. Mol. Spectrosc. 35, 9 (1970); d) R. E. Rondeau u. L. A. Harrah, ibid. 21, 332 (1966); e) C. Sourisseau u. B. Pasquier, J. Mol. Struct. 12, 1 (1972).
- [5] Die Aufspaltung bei Allyljodid (4) (0.98 eV) ist ungewöhnlich groß.
- [6] D. W. Turner, C. Baker, A. Baker u. C. R. Brundle: Molecular Photoelectron Spectroscopy. Wiley-Interscience, New York 1970.
- [7] B. Narayan u. J. N. Murrell, Mol. Phys. 19, 169 (1970); W. Schäfer u. A. Schweig, Tetrahedron Lett. 1972, 5205.
- [8] D. R. Lide u. D. E. Mann, J. Chem. Phys. 27, 868 (1957); D. R. Lide u. D. Christensen, ibid. 35, 1374 (1961).
- [9] Zur C—X-Hyperkonjugation in Radikalen vgl.: A. R. Lyons u. M. C. R. Symons, J. Amer. Chem. Soc. 93, 7330 (1971); D. J. Edge u. J. K. Kochi, Tetrahedron Lett. 1972, 2427; T. Kamamura, D. J. Edge u. J. K. Kochi, J. Amer. Chem. Soc. 94, 1752 (1972).
- [10] C. R. Brundle u. M. B. Robin, J. Chem. Phys. 53, 2196 (1970).
- [11] Die in Abb. 3 erhaltene Gerade bestätigt, daß keine groben Abweichungen von dieser Annahme vorkommen können.

## Energieübertragung zwischen gleichen Molekülen: Ein direkter chemischer Beweis<sup>[\*\*]</sup>

Von Peter Lechtken und Nicholas J. Turro<sup>[\*]</sup>

Die Energiewanderung in reiner, fester Phase ist ein wohl-bekanntes Phänomen<sup>[1]</sup>. Für die Übertragung von Singulett-Energie zwischen gleichen Molekülen in Lösung bei Raumtemperatur gibt es zwar Hinweise aus Untersuchungen über Fluoreszenz-Depolarisierung<sup>[2]</sup>, jedoch noch keinen eindeutigen Beweis<sup>[3]</sup>. Die Schwierigkeiten einer

[\*] Prof. Dr. N. J. Turro  
Department of Chemistry  
Columbia University  
New York, N. Y. 10027 (USA)

Dr. P. Lechtken  
Institut für Organische Chemie I  
der Universität Erlangen-Nürnberg  
852 Erlangen, Henkestraße 42

[\*\*] Unterstützung vom DAAD durch ein NATO-Stipendium (P.L.) und durch das Air Force Office of Scientific Research (AFOSR-70-1848) sowie die National Science Foundation (NSF-GP-26602X) wird dankbar anerkannt.