

[3] Vgl. W. Seeliger u. W. Diepers, Liebigs Ann. Chem. 697, 171 (1966); R. R. Schmidt, Chem. Ber. 103, 3242 (1970).

[4] Vgl. dazu T. Saegusa, I. Murase u. Y. Ito, Tetrahedron 27, 3795 (1971).

[5] Vgl. U. Kraatz, H. Wamhoff u. F. Korte, Liebigs Ann. Chem. 744, 33 (1971).

[6] U. Schöllkopf, D. Hoppe u. R. Jentsch, Angew. Chem. 83, 357 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 333 (1971).

^{13}C ^{13}C -Kopplungskonstanten von 1,3-Butadien^[**]

Von Georg Becher, Wolfgang Lüttke und Gerd Schruppf^[*]

Im Zusammenhang mit der Frage nach dem Ausmaß der Delokalisierung der π -Elektronen in konjugiert ungesättigten Molekülen sind die Bindungseigenschaften von 1,3-Butadien von grundsätzlicher Bedeutung. Zur experimentellen Untersuchung von CC-Bindungen haben ^{13}C ^{13}C -Kopplungskonstanten an Interesse gewonnen^[1]. Zwischen der Größe dieser Kopplung und den Eigenschaften der an den Bindungen beteiligten C-Atome besteht eine direkte Beziehung^[2], die auch theoretisch begründet wurde^[3]. Wir haben daher die ^{13}C ^{13}C -Kopplungskonstanten von 1,3-Butadien bestimmt^[4]. Da es auch mit der heute verfügbaren Technik nicht möglich ist, diese Größen an Verbindungen natürlicher ^{13}C -Häufigkeit präzise zu messen, haben wir die NMR-Spektren von definiert ^{13}C -markierten Butadien-Molekülen analysiert. Dazu wurden Butadiene dargestellt, die jeweils ein oder zwei ^{13}C -Atome in hoher Anreicherung (ca. 90%) enthielten.

Die Kopplungskonstante zwischen nicht-äquivalenten ^{13}C -Atomen läßt sich durch Einführung bereits eines ^{13}C -Atoms ermitteln, wenn man dessen Kopplung mit den übrigen, in natürlicher Häufigkeit vorhandenen ^{13}C -Atomen bestimmt. Die Kopplungskonstante wird dabei aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum bei gleichzeitiger Entkopplung aller Protonen erhalten.

Die Notwendigkeit, auch zwei ^{13}C -Atome einzuführen, besteht dann, wenn die Kopplungskonstante zwischen chemisch äquivalenten ^{13}C -Kernen ermittelt werden soll.

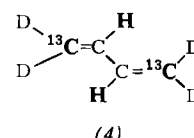
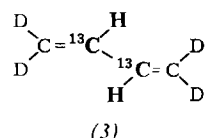
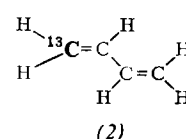
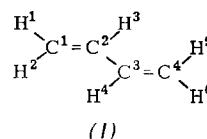
Sie ist dem Spektrum nur zu entnehmen, wenn die beiden betreffenden Kerne mit anderen Kernen, etwa mit Protonen, koppeln. Bei einem solchen Spinsystem gehen sämtliche Kopplungskonstanten sowohl aus dem ^{13}C - als auch aus dem ^1H -NMR-Spektrum hervor^[5].

Um allzu komplizierte Spektren zu vermeiden, wurden möglichst wenige Protonen im ^{13}C -markierten Molekül belassen; die nicht erforderlichen Wasserstoff-Atome wurden hier durch Deuterium ersetzt und die Spektren unter D-Entkopplungsbedingungen aufgenommen.

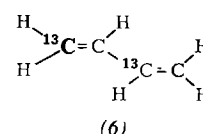
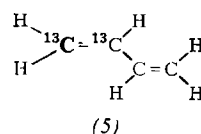
Nach diesen Gesichtspunkten haben wir folgende Verbindungen synthetisiert: $[1-^{13}\text{C}]$ -1,3-Butadien (2), $[1,1,4,4-^2\text{H}_4][2,3-^{13}\text{C}_2]$ -1,3-Butadien (3) und $[1,1,4,4-^2\text{H}_4][1,4-^{13}\text{C}_2]$ -1,3-Butadien (4). Ihre Spektren liefern sämtliche CC- und die meisten CH-Kopplungskonstanten. Formel (1) zeigt die Numerierung der Atome.

Über die Analyse des ^1H -NMR-Spektrums von (2) wurde bereits berichtet^[6]. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von (2) wurde mit Hilfe der Fourier-Technik unter Protonen-Entkopp-

lung aufgenommen. Wegen der natürlichen ^{13}C -Häufigkeit lagen neben (2) jeweils 1% der zweifach markierten Ver-



bindungen (5) und (6) vor, deren Spektren sich dem von (2) überlagern.



Aus dem AX-Spektrum von (5) erhält man $J_{\text{C}_1\text{C}_2}$ zu 68.8 Hz. Die beiden Dubletts des AX-Systems von (6) konnten nicht aufgelöst werden; aus ihrer Halbwertsbreite ergibt sich für $J_{\text{C}_1\text{C}_3}$ daher nur ein oberer Grenzwert von 1 Hz.

Die Kopplungskonstanten des AA'XX'-Spinsystems von (3) sowie (4) haben wir nicht aus den ^{13}C -Spektren, sondern wegen der wesentlich höheren Meßgenauigkeit aus den ^1H -Spektren bei Entkopplung der Deuteronen gewonnen. Die numerische Analyse des Spektrums von (3) lieferte $J_{\text{C}_2\text{C}_3}$, diejenige von (4) führte zu $J_{\text{C}_1\text{C}_4}$.

Zudem wurden $J_{\text{C}_2\text{H}_3} = 152.74$ und $J_{\text{C}_2\text{H}_4} = 4.07$ Hz sowie $J_{\text{C}_1\text{H}_3} = 0.01$ und $J_{\text{C}_1\text{H}_4} = 4.42$ Hz erhalten. Tabelle 1 faßt sämtliche chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten zusammen.

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten der ^{13}C -Atome von 1,3-Butadien [a].

| | C ¹ | C ² | C ³ | C ⁴ |
|----------------|------------------|-----------------|-----------------|------------------|
| C ¹ | -10.40 (0.04) | 68.8 (0.4) | <1 (0.4) | 9.05 (0.03) |
| C ² | | 10.06 (0.04) | 53.70 (0.05) | <1 (0.4) |
| C ³ | | | 10.06 (0.04) | 68.8 (0.4) |
| C ⁴ | | | | -10.40 (0.04) |

[a] Zur Numerierung der Atome vergleiche (1).

Alle Kopplungskonstanten (Nicht-Diagonalelemente) sind in Hz, die chemischen Verschiebungen (Diagonalelemente) in ppm relativ zu C_6D_6 angegeben. Unter den Daten sind in Klammern die Standardabweichungen aufgeführt.

Die Größe von CC-Kopplungskonstanten $^1J_{\text{CC}}$ über eine Bindung wird in erster Linie durch die Hybridisierung der Kohlenstofforbitale bestimmt, die die Bindung bilden^[2]. So steigt der Zahlenwert von $^1J_{\text{CC}}$ in der Reihe Äthan ($\text{sp}^3\text{-sp}^3$), Äthylen ($\text{sp}^2\text{-sp}^2$) und Acetylen (sp-sp) von 34.6^[7] über 67.6^[7] auf 171.5 Hz^[7] an. Der in dieser

[*] Prof. Dr. W. Lüttke, Dipl.-Chem. G. Becher und Dr. G. Schruppf
Organisch-chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Windausweg 2

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – Herrn Dr. F. Bär danken wir für die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren.

Arbeit bestimmte Wert von 68.8 Hz für $J_{C_1C_2}$ in 1,3-Butadien liegt erwartungsgemäß in dem Bereich für Doppelbindungen.

Wir vermuten, daß der genaue Betrag von $^1J_{CC}$ weiterhin von der Anzahl der Kohlenstoff-Substituenten an der C=C-Doppelbindung abhängt. Hierfür spricht der Gang dieser Kopplung vom unsubstituierten Äthylen über Propylen mit 70.0^[8] zum Isobuten mit 72.6 Hz^[8]; pro Kohlenstoff-Substituent nimmt $^1J_{C=C}$ um 2–3 Hz zu. In diese Reihenfolge paßt auch das Styrol mit $^1J_{C=C} = 70 \text{ Hz}$ ^[21].

Auch wenn man den Einfluß der Hybridisierung und eine additive Wirkung von Kohlenstoff-Substituenten in Rechnung stellt, läßt sich der genaue Zahlenwert von $J_{C_1C_2}$ des Butadiens nicht vollständig verstehen. So ist diese Kopplung gegenüber Propylen – beides monosubstituierte Äthylene – zu niedrigeren Werten verschoben. Es ist daher wahrscheinlich, daß diese Erniedrigung von $J_{C_1C_2}$ durch die Verminderung des π -Bindungsgrades der Doppelbindung im Butadien gegenüber Propylen zustande kommt^[22]; denn auch an Benzol, bei dem der π -Bindungsgrad jeder C—C-Bindung 0.67 beträgt, beobachtet man eine Erniedrigung von hier sogar mehr als 10 Hz ($^1J_{CC} = 57.0 \text{ Hz}$)^[9].

Die Größe von $J_{C_2C_3}$ der formalen Einfachbindung des Butadiens stützt diese Vorstellung: $J_{C_2C_3}$ ist mit 53.70 Hz deutlich niedriger als in Benzol. Danach ist der π -Charakter dieser Bindung geringer als beim Benzol; er dürfte einen Wert von ca. 0.2 kaum übersteigen. Dies ist in Einklang mit der heute von der Theorie ermittelten Elektronenverteilung^[10] und mit den experimentell beobachteten Eigenschaften des Butadiens^[11]. Anhand unserer Daten und mit den Literaturwerten läßt sich noch kein präziser Zahlenwert für den π -Bindungsgrad in den beiden CC-Bindungen des Butadiens gewinnen, weil zwar in allen Vergleichsmolekülen beide an den betrachteten Bindungen beteiligten C-Atome sp^2 -hybridisiert sind, sich aber im Substitutionsgrad und in ihrer Konformation von Butadien unterscheiden. Trotz dieser letzten Einschränkung kommen wir zum Schluß, daß der π -Elektronenbeitrag zu $^1J_{CC}$ so erheblich ist, daß uns seine Vernachlässigung – wie etwa in einer kürzlich erschienenen Arbeit über CC-Kopplungskonstanten^[12] nicht gerechtfertigt erscheint. Wie stark $^1J_{CC}$ von den einzelnen hier erörterten Faktoren abhängt, soll zunächst an den verschiedenen Methyläthylenen näher geklärt werden.

Eingegangen am 22. Dezember 1972 [Z 794]

[1] Vgl.: G. C. Levy u. G. L. Nelson: Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists. Wiley-Interscience, New York 1972.

[2] K. Frei u. H. J. Bernstein, J. Chem. Phys. 48, 1216 (1963).

[3] J. A. Pople u. D. P. Santry, J. Mol. Phys. 8, 1 (1964).

[4] G. Becher, Dissertation, Universität Göttingen 1973.

[5] J. W. Emsley, J. Feeney u. L. H. Sutcliffe: High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Bd. 1. Pergamon Press, Oxford 1967, S. 287.

[6] G. Schrümpf, G. Becher u. W. Lüttke, J. Magn. Resonance, im Druck.

[7] R. M. Lynden-Bell u. N. Sheppard, Proc. Roy. Soc. (London) A 269, 385 (1962).

[8] V. J. Bartuska u. G. E. Maciel, J. Magn. Resonance 7, 36 (1972).

[9] G. E. Maciel, J. W. McIver, N. S. Ostlund u. J. A. Pople, J. Amer. Chem. Soc. 92, 11 (1970).

[10] L. Radom u. J. A. Pople, J. Amer. Chem. Soc. 92, 4786 (1970); B. Dumbacher, Theor. Chim. Acta 23, 349 (1972).

[11] A. L. Segre, L. Zetta u. A. Di Corato, J. Mol. Spectrosc. 32, 296 (1969); W. Haugen u. M. Traetteberg, Acta Chem. Scand. 20, 1726 (1966).

[12] Z. B. Maksić, M. Eckert-Maksić u. M. Randić, Theor. Chim. Acta 22, 70 (1971).

Photoionisierungsquerschnitte: Unterschiedliche relative Bandenintensitäten in He-I- und He-II-Photoelektronenspektren^[1]

Von Peter Dechant, Armin Schweig und Walter Thiel^[*]

Beim Übergang von He-I- zu He-II-Photoelektronenspektren (Photonenenergie 21.22 bzw. 40.81 eV) treten oft Intensitätsverschiebungen auf^[2] (vgl. Abb. 1), die theoretisch durch die Energieabhängigkeit der betreffenden Photoionisierungsquerschnitte zu beschreiben sind. Im Rahmen gewisser Näherungen (Dipol-Approximation, Koopmans' Theorem, Beschreibung des ionisierten Molekülorbitals (MO) durch ein Valenzelektronen-LCAO-SCF-MO und des Orbitals des freien Photoelektrons durch eine ebene Welle) gilt für den Photoionisierungsquerschnitt σ_n des n-ten Ionisierungsprozesses^[3,4]:

$$\sigma_n = A p_n \left[\sum_a Q_a^n + \sum_{a < b} Q_{ab}^n \right] / E_{ph} \quad (1)$$

Dabei ist A eine Konstante, p_n der Impuls des freien Photoelektrons und E_{ph} die eingestrahlte Photonenenergie. Die Einzentrenterme Q_a^n und die Zweizentrenterme Q_{ab}^n setzen sich aus den Beiträgen der einzelnen Basis-Atomorbitale (AO) φ_{av} und ihrer Kombinationen $\varphi_{av}/\varphi_{bv}$ zusammen (Atome a, b; AO-Nummern v, λ). Sie sind von den LCAO-Koeffizienten c_{av} des ionisierten MOs, von den AO-Übergangsmomenten M_{av} (Maß für die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen dem AO φ_{av} und dem Orbital des freien Photoelektrons; konjugiert komplexes M_{av}^*) und von den Interferenzgliedern $I_{v\lambda}$ abhängig^[4]:

$$Q_a^n = \sum_v c_{av}^2 M_{av} M_{av}^* \quad (2)$$

$$Q_{ab}^n = 2 \sum_v \sum_\lambda c_{av} c_{bv} M_{av} M_{bv}^* I_{v\lambda} \quad (3)$$

Um die Energieabhängigkeit der Photoionisierungsquerschnitte deuten zu können, muß man im allgemeinen jede Größe p_n/E_{ph} , Q_a^n und Q_{ab}^n in Gl. (1) gesondert untersuchen. Bei Ionisierungsprozessen mit ähnlichen Ionisierungspotentialen IP_n sind die Quotienten p_n/E_{ph} ungefähr gleich groß. Dies gilt insbesondere für hohe Photonenenergien ($E_{ph} \gg IP_n$), so daß in diesem Fall nur ein geringer Einfluß auf die relativen Werte der Photoionisierungsquerschnitte besteht. Die Zweizentrenterme Q_{ab}^n sind in der Regel beträchtlich kleiner als die Einzentrenterme Q_a^n (u. a. für Ionisationen von einsamen Elektronenpaaren und für π -Ionisationen bei hohen Photonenenergien). Man kann daher oft Intensitätsverschiebungen in Photoelektronenspektren in erster Näherung allein durch die Variation der Einzentrenterme Q_a^n erklären, wie anhand der folgenden Beispiele demonstriert werden soll:

Tabelle 1 enthält berechnete^[5] und gemessene^[6] Werte für die relativen Intensitäten der obersten Banden in den He-I- und He-II-Spektren von Cyclopentadien, Pyrrol, Furan und Phosphan. Abbildung 1 zeigt zur Illustration einen Ausschnitt aus dem He-I- und dem He-II-Spektrum von Furan.

Bei den Fünfringen^[7] ergibt sich in Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment, daß in den Heterosystemen die zweite Bande (π -MO mit Bauch am Heteroatom, Symmetrie b_1) in den He-I-Spektren weniger intensiv ist als die erste Bande (π -MO mit Knoten am Heteroatom, Symmetrie a_2), beim Übergang zum He-II-Spektrum jedoch

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