

- [13] D. Jahn u. W. Vielstich, J. Electrochem. Soc. 109, 849 (1962).
 [14] J. Koutecký u. V. G. Levich, Zh. Fiz. Khim. 32, 1556 (1958).
 [15] B. Gostiša-Mihelić u. W. Vielstich, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 77, 476 (1973).
 [16] B. Miller, M. I. Bellavance u. S. Bruckenstein, Anal. Chem. 44, 1983 (1972).
 [17] C. H. Hamann u. W. Vielstich, J. Electroanal. Chem. 32, 459 (1971).
 [18] W. J. Albery u. S. Bruckenstein, Trans. Faraday Soc. 62, 1915, 1920 (1966).
 [19] G. Trimborn, Dissertation, Universität Bonn 1969.
 [20] H. H. Bauer, D. L. Smith u. P. J. Elving, J. Amer. Chem. Soc. 82, 2094 (1960).
 [21] B. Breyer u. H. H. Bauer: Alternating Current Polarography and Tensametry, Wiley, New York 1963.
 [22] R. Neeb, Z. Anal. Chem. 188, 401 (1962).
 [23] H. Gerischer, Z. Elektrochem. 58, 9 (1954).
 [24] D. E. Smith, Electroanal. Chem. 1, 1 (1966).
 [25] J. W. Ströjek u. T. Kuwana, J. Electroanal. Chem. 16, 471 (1968).
 [26] W. N. Hansen, T. Kuwana u. R. A. Osteryoung, J. Amer. Chem. Soc. 88, 1062 (1966).
 [27] B. S. Pons, J. S. Mattson, L. O. Winstrom u. H. B. Mark, Jr., Anal. Chem. 39, 685 (1967).
 [28] A. H. Reed u. E. Yeager, 19. CITCE-Tagung, Detroit 1968, paper 308 (Extended Abstracts S. 195).
 [29] A. H. Reed u. E. Yeager, Appl. Opt. 7, 451 (1968).
 [30] W. J. Plieth, Chem. Ing. Tech. 44, 221 (1972).
 [31] T. Takamura, K. Takamura, W. Nippe u. E. Yeager, 135th National Meeting, The Electrochem. Soc., New York 1969 (Extended Abstracts S. 388).
 [32] F. Gorn u. K. J. Vetter, Z. Phys. Chem. NF 77, 317 (1972).
 [33] A. K. N. Reddy, M. Genshaw u. J. O'M. Bockris, J. Electroanal. Chem. 8, 406 (1964).
 [34] A. K. N. Reddy, M. G. B. Rao u. J. O'M. Bockris, J. Chem. Phys. 42, 2246 (1965).
 [35] J. L. Ord u. D. J. deSmet, J. Electrochem. Soc. 113, 1258 (1966).
 [36] T. Kuwana, Electroanal. Chem. 1, 157 (1966).
 [37] B. Kastening, Chem. Ing. Tech. 42, 190 (1970).
 [38] N. A. Balashova u. V. E. Kazarinov, Electroanal. Chem. 3, 135 (1969).
 [39] I. Bordeaux u. N. Hackermann, J. Phys. Chem. 61, 1323 (1957).
 [40] Siehe z. B. J. O'M. Bockris u. D. A. Swinkles, J. Electrochem. Soc. 111, 736 (1964).
 [41] S. Bruckenstein u. J. Comeau, Diss. Faraday Soc., im Druck.
 [42] J. Heitbaum u. W. Vielstich, noch unveröffentlicht.
 [43] H. D. Beckey: Field Ionisations Mass Spectrometry, Pergamon, Oxford 1971; Angew. Chem. 81, 662 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 623 (1969).
 [44] M. Fleischmann, P. J. Hendra u. A. J. McQuillan, J. C. S. Chem. Comm. 1973, 80.
 [45] U. Gelins, E. Basilier, S. Svenson, T. Bergmark u. K. Siegbahn, Comm. of the Uppsala University UIIP-817, April 1973.

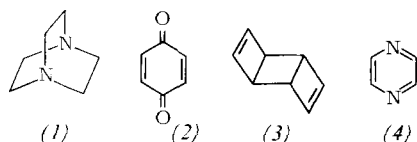
„Through-bond“-Wechselwirkungseffekte

Von Rolf Gleiter^[*]

Der Effekt der sogenannten „through-bond“-Wechselwirkung wird exemplarisch an 1,4-Butandiyl abgeleitet, und daraus resultierende Änderungen für den Grundzustand des Systems werden aufgezeigt. Spektroskopische Nachweise dieses Effekts sollen diskutiert, seine chemischen Konsequenzen an verschiedenen Beispielen ausgelotet werden.

1. Einleitung

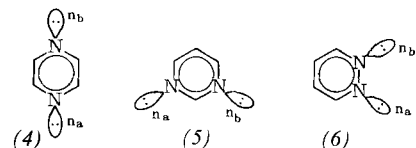
Die Wechselwirkung von einsamen Elektronenpaaren sowie von π -Orbitalen, die mehr als 3 Å voneinander entfernt sind, wurde bis vor wenigen Jahren als sehr klein angenommen. Beispiele hierfür sind 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (1), *p*-Benzochinon (2), *anti*-Tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octa-3,7-dien (3) und Pyrazin (4). Den Anstoß, diese Annahme nur sehr geringer



Wechselwirkungen kritisch zu prüfen, gaben Berechnungen von Hoffmann et al. an den drei isomeren Diazabenzolen^[1] und Didehydrobenzolen^[2]. Die Rechnungen wurden durch Experimente von Rees und Storr^[3] zu Cycloadditionen an

1,8-Didehydronaphthalin (1,8-Naphthalindiyl) und durch Untersuchungen von McKinney und Geske^[4] am Radikalkation (1)⁺ stimuliert.

Am Beispiel der drei Diazabenzole (Diazine) – Pyrazin (4), Pyrimidin (5) und Pyridazin (6) – seien die Ergebnisse dieser Rechnungen verdeutlicht. Bezeichnen wir die beiden an den Stickstoffatomen eingezeichneten Orbitale in (4), (5) und



(6) mit n_a und n_b , so können wir die nicht normierten, aber symmetriegerechten Linearkombinationen

$$n_+ = (n_a + n_b) \\ n_- = (n_a - n_b)$$

anschreiben, die in Abbildung 1 schematisch dargestellt sind. Die n_+ -Linearkombination ist symmetrisch (S), die n_- -Linearkombination antisymmetrisch (A) bezüglich der Spiegelebene m.

[*] Prof. Dr. R. Gleiter
 Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
 61 Darmstadt, Petersenstraße 15

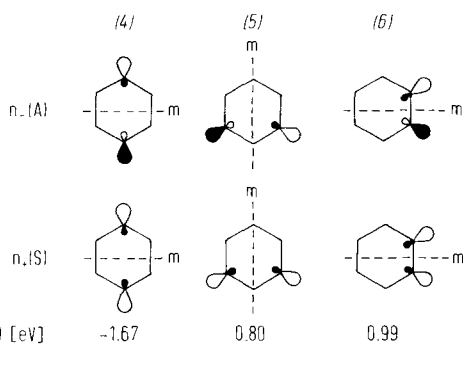


Abb. 1. Schematische Darstellung der Linearkombinationen der nicht-bindenden Orbitale n_a und n_b bei den Diazabenzolen (4)–(6).

Wenn die Wechselwirkung zwischen n_a und n_b sehr klein ist, so sollten n_+ und n_- ungefähr gleiche Energie besitzen (Abb. 2, Mitte). Ist die Wechselwirkung dagegen groß, so sollten die zu n_+ und n_- gehörenden Energieniveaus stark verschieden sein (Abb. 2, rechts und links). In diesem Fall sind zwei Möglichkeiten denkbar: Entweder liegt n_+ auf der Energieskala tiefer als n_- (Abb. 2, rechts) oder umgekehrt (Abb. 2, links).

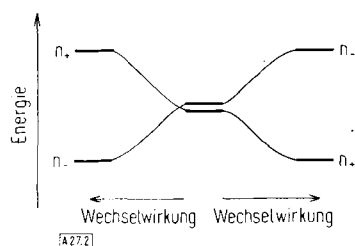


Abb. 2. Variation der zu n_+ und n_- gehörenden Energieniveaus als Funktion der Wechselwirkung zwischen n_a und n_b .

Überraschend ergaben die EH (Extended Hückel)-Rechnungen^[5] an den Diazabenzolen sowie Didehydrobenzolen nicht nur eine große Aufspaltung (ca. 1.5 eV) bei den Verbindungen vom Typ (4), sondern auch, daß sich hier n_+ oberhalb n_- befindet, während bei den Verbindungen des Typs (5) und (6) n_+ unterhalb n_- liegt. Die berechneten Orbitalenergiedifferenzen $\epsilon(n_-) - \epsilon(n_+)$ sind in Abbildung 1 unten angegeben.

Der Befund, daß das n_+ -Niveau sowohl tiefer als auch höher als das n_- -Niveau sein kann, legte nahe, zwei Wechselwirkungsmechanismen anzunehmen: Eine rein räumliche Wechselwirkung^[*] (through space), bei der das n_+ -Niveau stets unterhalb des n_- -Niveaus zu liegen kommt, und einen Wechselwirkungsmechanismus, bei dem das σ -Gerüst (through bond) unter bestimmten Bedingungen^[**] eine Umkehr dieser „normalen“ Reihenfolge bewirkt.

2. Theorie der „through-bond“-Wechselwirkung

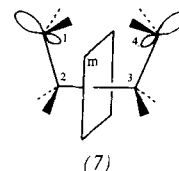
Die rein räumliche Wechselwirkung findet man in den Lehrbüchern über Chemische Bindung ausführlich beschrieben. Der Effekt der „through-bond“-Wechselwirkung soll im folgenden am Beispiel von 1,4-Butandiyl (7) erörtert werden. Für eine

[*] Die einfachste Wechselwirkung dieser Art ist die zweier H(1s)-Orbitale, welche zu den MOs des Wasserstoffs führt [6, 7].

[**] Bei einer „through-bond“-Wechselwirkung über eine ungerade Zahl von σ -Bindungen liegt das n_- -Niveau stets unterhalb des n_+ -Niveaus [2a].

detaillierte theoretische Ableitung sei auf die Literatur^[2a] verwiesen.

Analog wie für die n -Orbitale der Diazabenzole (4), (5) und (6) können wir für die an den Zentren C^1 und C^4 in (7) gezeichneten Orbitale n_1 und n_4 die beiden symmetrie-



gerechten Linearkombinationen $n_+(S) = (n_1 + n_4)$ und $n_-(A) = (n_1 - n_4)$ bilden. Zieht man nur die räumliche Wechselwirkung in Betracht, so sollte der Energieunterschied zwischen n_+ und n_- in (7) gering sein (Abb. 3, linke Seite). Dieser Energieunterschied hängt vom Überlappungsintegral $\langle n_1 | n_4 \rangle$ ab, das wegen der räumlichen Entfernung der beiden Zentren (ca. 3 Å) klein ist.

Eine verhältnismäßig starke Aufspaltung für n_+ und n_- kann jedoch durch die Wechselwirkung mit dem σ - bzw. σ^* -Orbital der C^2-C^3 -Bindung erreicht werden. Wie aus Abbildung 3 ersichtlich, ist das σ -Orbital symmetrisch (S), das σ^* -Orbital antisymmetrisch (A) zur Spiegelebene m in (7). Die Wechselwirkung der anderen Orbitale in (7) mit n_+ und n_- ist in erster Näherung vernachlässigbar^{[2a][*]}.

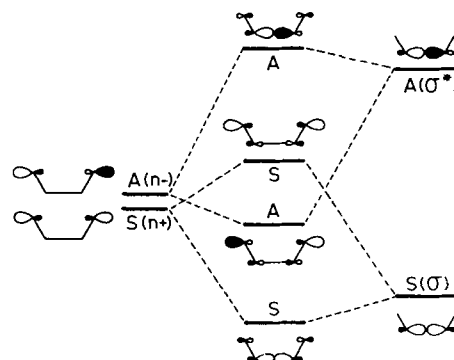


Abb. 3. Wechselwirkungsdiagramm für die Orbitale der Zentren C^1 und C^4 und der σ -Bindung C^2-C^3 in 1,4-Butandiyl (7).

Zur Konstruktion des in Abbildung 3 gezeigten Wechselwirkungsdiagramms für die σ - und n -Niveaus wurden qualitative Regeln benutzt, die sich aus der Störungstheorie^[7] ableiten^[**]. Aus Abbildung 3 geht hervor, daß n_+ durch die Wechselwirkung mit dem σ -Orbital destabilisiert, n_- durch die Wechselwirkung mit dem σ^* -Orbital stabilisiert wird.

In Abbildung 4 sind die Einelektronenorbitale aus einer EH-Rechnung an 1,4-Butandiyl einmal mit und einmal ohne „through-bond“-Wechselwirkung miteinander verglichen; außerdem ist das MO-Schema für eine „through-bond“-Wechsel-

[*] Mit Ausnahme der C^2-C^3 -Bindung ergeben alle übrigen Bindungen (z. B. C^1-C^2 und C^3-C^4) symmetrische und antisymmetrische Kombinationen von σ -Orbitalen und σ^* -Orbitalen. In erster Näherung kann man nun annehmen, daß sich die Lage z. B. des n_+ -Niveaus nicht ändert, wenn ein symmetrisches Orbital tiefer (σ) und eines höher (σ^*) liegt.

[**] Diese Regeln sind:

Nur Orbitale gleicher Symmetrie treten miteinander in Wechselwirkung. Nichtentartete Orbitale, die miteinander in Wechselwirkung treten, „stoßen“ sich ab, d. h., das auf der Energieskala tieferliegende Orbital wird stabilisiert, während das höherliegende destabilisiert wird.

wirkung dem π -MO-Schema von 1,3-Butadien gegenübergestellt.

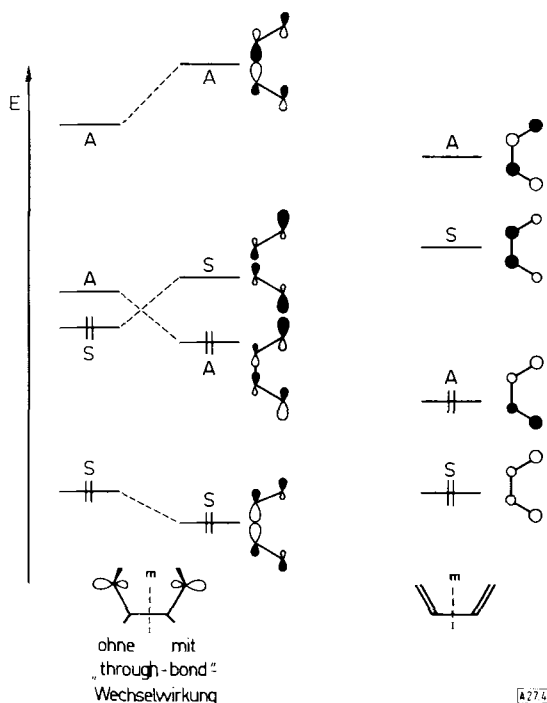


Abb. 4. Vergleich der Orbitalenergien eines Systems mit und ohne „through-bond“-Wechselwirkung mit den π -MOs des 1,3-Butadiens.

Anhand dieser Abbildung gelangt man zu drei Schlußfolgerungen für ein System, bei dem nur die beiden tiefsten MOs besetzt sind:

1. Die „through-bond“-Wechselwirkung induziert die Vertauschung von höchstem besetztem Orbital (HOMO) und tiefstem unbesetztem Orbital (LUMO) gegenüber einem System, bei dem diese Wechselwirkung fehlt (Abb. 4, links).
2. Das System mit „through-bond“-Wechselwirkung ist stabiler als das System ohne diese Wechselwirkung^[*].
3. Die Bindung C^2-C^3 in (7) wird durch eine „through-bond“-Wechselwirkung geschwächt.

Die beiden erstgenannten Schlußfolgerungen bedürfen keiner weiteren Erläuterung, die dritte soll kurz interpretiert werden. Die vorausgesagte Bindungsalternanz (Bindung C^1-C^2 und C^3-C^4 stärker als C^2-C^3) läßt sich am besten durch Vergleich des MO-Schemas für (7) (Abb. 4, Mitte) mit dem π -MO-Schema für 1,3-Butadien (Abb. 4, rechts) verstehen. Beide Einelektronen-MO-Schemata sind sich ähnlich, was die Symmetrie der Orbitale bezüglich der Spiegelebene m betrifft. In beiden Fällen ist jeweils ein S- sowie ein A-Orbital mit zwei Elektronen besetzt. Durch die Besetzung des tiefsten A-Orbitals, das zwischen den Zentren C^2 und C^3 einen Knoten besitzt, wird der Beitrag des tiefsten besetzten S-Orbitals zur Bindungsordnung in etwa kompensiert. Beim 1,3-Butadien ist das Resultat eine Schwächung der π -Bindung zwischen den Zentren C^2 und C^3 (Einfachbindung) und eine Verstärkung der π -Bindung zwischen den Zentren C^1 und C^2 sowie C^3 und C^4 (Doppelbindung).

[*] In unserem Beispiel ist die Gesamtenergie des Systems $E = \sum n_i \epsilon_i$, n_i bedeutet die Besetzungszahl, ϵ_i die Orbitalenergie. Beim Dianion von (7), 1,4-Butandiid $(7)^{2-}$, würde die „through-bond“-Wechselwirkung zu einer geringeren Stabilisierung führen als bei (7).

Analoges gilt für (7), da ja hier ebenfalls nur ein S- und ein A-Orbital besetzt sind. Diese qualitative Aussage wurde durch EH-Rechnungen bestätigt^[8, 9]. Sobald also die „through-bond“-Wechselwirkung überwiegt, d. h. *A liegt unterhalb S*, ist die Bindung C^2-C^3 deutlich gegenüber C^1-C^2 und C^3-C^4 geschwächt.

Die Punkte 2 und 3 entfallen für ein System, bei dem die untersten drei Orbitale besetzt sind. Ein Modell hierfür wäre 1,4-Butandiid $(7)^{2-}$ oder 1,2-Diaminoäthan.

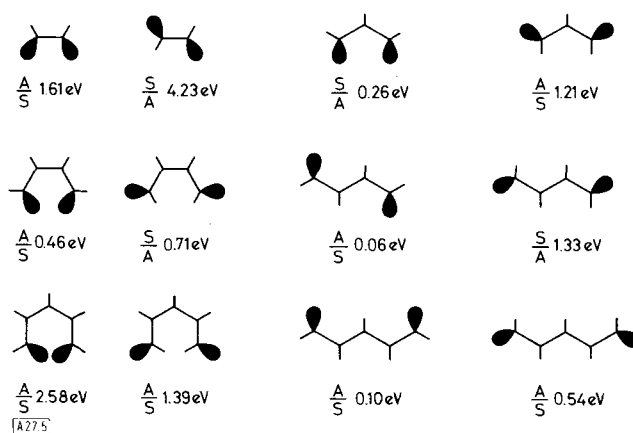
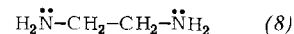
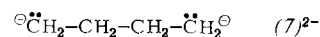


Abb. 5. Modell-Anordnungen von einsamen Elektronenpaaren und σ -Bindungen. Unter jedem Modell ist die Symmetrie von LUMO und HOMO sowie die berechnete Energiedifferenz zwischen diesen beiden Orbitalen angegeben.

Die in der Einleitung vorgestellten Modellrechnungen von Hoffmann et al.^[2a] wurden auch an anderen Systemen (Abb. 5) ausgeführt. Unter den entsprechenden Formeln in Abbildung 5 ist die Reihenfolge LUMO-HOMO sowie die Energiedifferenz zwischen beiden Orbitalen angegeben.

3. Nachweise der „through-bond“-Wechselwirkung

Unter den vielen möglichen MO-Beschreibungen der Bindungsverhältnisse in 1,4-Butandiid $(7)^{2-}$ und im isoelektronischen 1,2-Diaminoäthan (8) sind zwei Beschreibungen ausgezeichnet: die in den Abbildungen 3 und 4 schematisch dargestellten kanonischen MOs und die äquivalenten MOs. Die letztgenannten sind näherungsweise in den Bindungen oder einsamen Elektronenpaaren lokalisiert. Beide Möglichkeiten ergeben gleiche Gesamtenergie des Systems, aber verschiedene Orbitalenergien^[6] [*].



Gehen wir zum ionisierten (z. B. $(8)^+$) oder zum angeregten Zustand (z. B. $(8)^*$) oder zur Wechselwirkung mit einem anderen System (X) über (z. B. $(8)\cdots\text{X}$), so sind lokalisierte MOs zu deren Beschreibung nicht mehr geeignet.

Wollen wir also die Orbitalreihenfolge „nachweisen“, wie wir sie für die kanonische MO-Beschreibung erwarten, so müssen wir in der angegebenen Weise eine Störung einführen. Durch Messung von Photoelektronen(PE)-Spektren, Elektronenspektren, ESR-Spektren, Charge-Transfer-Spektren, pK_a -Werten

[*] Die Gesamtenergie ist eine Observable, die Orbitalenergie hingegen nicht.

etc. sollten wir Hinweise für die Richtigkeit der abgeleiteten Orbitalschemata erhalten.

3.1. PE-Spektroskopie^{[10][*]}

In der Tat findet man bei den Verbindungen (1) und (4) eine Aufspaltung der n-Orbitale von 2.13^[11] bzw. 1.72 eV^[12], was mit semiempirischen^[1, 12, 14–16] und ab-initio-Berechnungen^[13] gut übereinstimmt. Durch Analyse der Schwingungsfeinstruktur der beiden ersten Banden im PE-Spektrum von (1) konnte nachgewiesen werden^[17], daß das Niveau, das beim Ionisationsvorgang der ersten Bande entspricht, dem n₊, das der zweiten Bande dem n₋-Orbital zukommt. Auch das PE-Spektrum von (4) zeigte^[18], daß das n₊-Niveau über dem n₋-Niveau liegt. Ähnlich wie bei den Diazinen lassen sich bei den Diazanaphthalinen „through-bond“-Wechselwirkungseffekte nachweisen^[19].

Weiterhin wurde die Richtigkeit der Voraussage^[20] einer „through-bond“-Wechselwirkung zwischen den 2p-Orbitalen von α,β-Dicarbonylverbindungen anhand der PE-Spektroskopie bestätigt^[21, 22]. Wie bei den vorher betrachteten Beispielen ist auch hier im Experiment zu beobachten, daß die n₊-Linear-kombination über der n₋-Kombination liegt (vgl. Abb. 6). Interessant erscheint noch, daß die Aufspaltung Δn = |n₊ – n₋| praktisch unabhängig vom Diederwinkel θ der beiden Carbonylgruppen ist. So beträgt die Aufspaltung beim Biacetyl (θ = 180°) 1.9 eV, beim Campherchinon (θ = 0°) 1.6 eV.

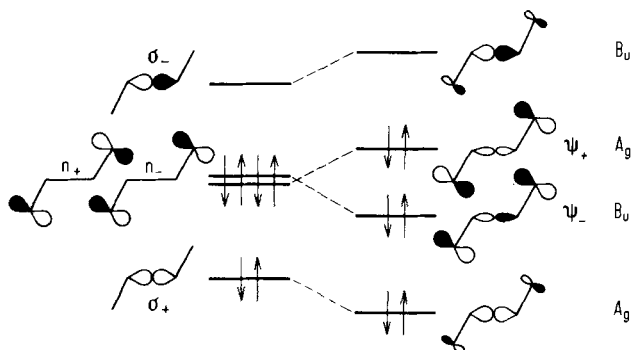


Abb. 6. Schematische Darstellung der „through-bond“-Wechselwirkung zwischen den Linearkombinationen n₊ und n₋ im *trans*-Glyoxal (Symmetrie C_{2h}).

Die „through-bond“-Wechselwirkung zwischen π-Orbitalen in γ,δ-ungesättigten Ketonen^[23] und 1,4-Dienen wurde an zahlreichen Beispielen^[24–27] demonstriert. Sie bewirkt z. B. beim *syn*-Tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octa-3,7-dien^[25] und beim Hypostrophon (Tetracyclo[5.3.0.0^{2,6}.0^{3,10}]deca-4,8-dien)^[26] eine Umkehrung der Orbitalreihenfolge (A unterhalb S) aus der „through-space“-Wechselwirkung^[**].

3.2. Elektronenspektroskopie

Aufbauend auf dem bisher Gesagten ist es leicht verständlich, daß die „through-bond“-Wechselwirkung auch durch Elektro-

nenspektroskopie erfaßt werden kann. Anhand der Elektronenspektren von γ,δ-ungesättigten Ketonen und Aminen ist eine Wechselwirkung zwischen beiden Chromophoren nachweisbar, wenn die Konformation des Moleküls eine Wechselwirkung über das σ-Gerüst zuläßt^[28]. Die Elektronenspektren der Diazanaphthaline^[29], von Pyrazin^[29, 30] und Dimethylpyrazin^[30, 31] lassen sich mit dem Konzept der „through-bond“-Wechselwirkung plausibel interpretieren. Bei Pyrazin und 1,4-Diazanaphthalin würde man ohne diese Wechselwirkung keine Aufspaltung für π* ← n_A und π* ← n_S erwarten; gefunden werden jedoch Werte zwischen 0.2 und 0.5 eV. Diese Interpretation der Spektren wird durch ab-initio-^[32] und semiempirische Rechnungen^[16, 30, 33, 34] unterstützt.

Ähnliche Aussagen lassen sich für die α,β-Dicarbonylverbindungen machen. Die beobachtete Aufspaltung der beiden π* ← n-Übergänge beim Biacetyl beträgt 1.36 eV^[35, 36], die aus den PE-Spektren bestimmte Energiedifferenz zwischen n_S und n_A beträgt 1.9 eV^{[21][*]}.

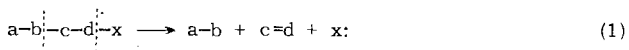
3.3. Andere Untersuchungen

Ein wichtiges Ergebnis des „through-bond“-Wechselwirkungskonzepts ist die Voraussage, daß n₊ stark delokalisiert ist. Sie wird durch Suszeptibilitätsmessungen an den drei Diazabenzolen bestätigt^[37]. H-D-Austauschreaktionen an Pyridin, den Diazabenzolen und den Diazanaphthalinen^[38] hingegen geben keinen Hinweis auf eine „through-bond“-Wechselwirkung. Ähnliches gilt für Basizitätsmessungen an 1-Azabicyclo[2.2.2]octan und (1)^[39] sowie für die durch die Diazabenzole katalysierte Esterhydrolyse von 2,4-Dinitrophenylacetat^{[40][**]}.

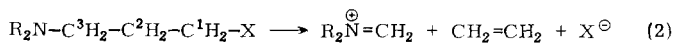
4. Konsequenzen für Grundzustand und Reaktivität

4.1. Fragmentierung

Charakteristisch für die in Abschnitt 2 als dritte Schlußfolgerung vorausgesagte Bindungsschwächung ist die von Grob et al. eingehend untersuchte heterolytische Fragmentierung^[41].



Ein Beispiel hierfür ist die Fragmentierung von γ-Aminohalogenverbindungen zu Olefinen und Imoniumsalzen.



Diese Reaktion kann entweder nach einem konzertierten Mechanismus oder als zweistufiger Prozeß ablaufen. Beim konzertierten Mechanismus werden die Bindungen C²–C³ und C¹–X gleichzeitig gebrochen. Beim zweistufigen Prozeß wird zuerst die Bindung C¹–X heterolytisch gespalten, und es entsteht das zu (7) isoelektronische Kation R₂N⁺–CH₂–CH₂–C²H₂.

[*] Aus dem Ionisationspotential von Biacetyl und einer Abschätzung [30] der Coulomb- und Austauschintegrale nach der CNDO/2-Methode errechnet sich die Aufspaltung ΔE der beiden π* ← n-Übergänge zu –1.6 eV.

[**] Die untersuchten Systeme leiten sich alle von (7)²⁻ bzw. (8) ab. Die eingeführte Störung ist, verglichen mit der Elektronenanregung oder Ionisation, sehr klein.

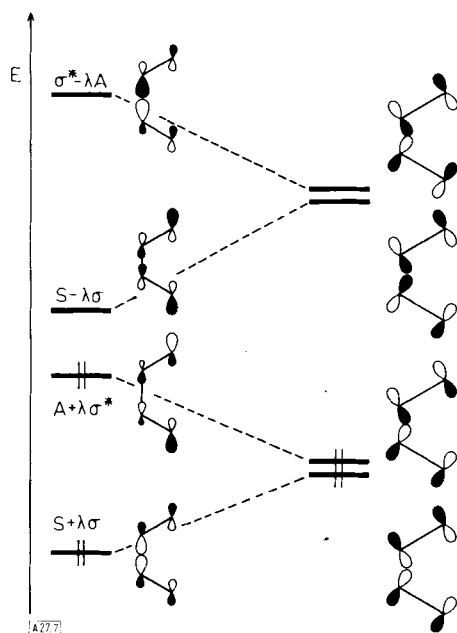
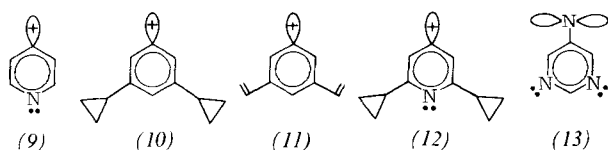


Abb. 7. Korrelationsdiagramm für die Fragmentierung von 1,4-Butandiyl (7) in zwei Äthylen-Moleküle.

Sobald die „through-bond“-Wechselwirkung in diesem Kation dominiert, sollte die C^2-C^3 -Bindung geschwächt sein, und die Spezies vermag zu fragmentieren. *Notwendige Voraussetzung*^[9] für eine Fragmentation ist die Orbitalreihenfolge A (HOMO) unterhalb S (LUMO); die Fragmentierung ist dann und nur dann ein erlaubter Prozeß^[43] (vgl. Abb. 7). Die sterische Voraussetzung^[41] dafür ist in der Regel^[*] die antiperiplanare Anordnung von einsamem Elektronenpaar, σ -Bindung C^2-C^3 und unbesetztem 2p-Orbital an C^1 .

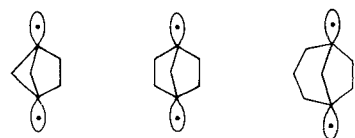
4.2. Stabilisierungsmöglichkeiten

Aus der zweiten Schlußfolgerung von Abschnitt 2 geht hervor, daß der Effekt der „through-bond“-Wechselwirkung zur Stabilisierung herangezogen werden kann. Illustriert sei dies durch Voraussagen zur Stabilisierung des Phenyl-Kations^[44]. Nach



EH-Rechnungen sollten z. B. die Aryl-Kationen (9)–(12) um 0.1–0.5 eV stabiler sein als das Phenyl-Kation. In diesen Verbindungen sollte eine Wechselwirkung zwischen dem positiven Zentrum (tiefliegendes unbesetztes Orbital) und dem einsamen Elektronenpaar am Stickstoff ((9), (12)), den Walsh-Orbitalen der Dreiringe ((10), (12)) oder den senkrecht

[*] Die Diradikale

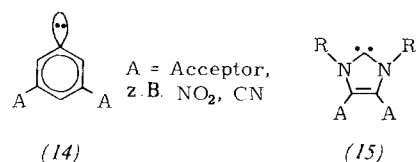


sollten nach einer EH-Rechnung [42] nicht fragmentieren, da das HOMO symmetrisch bezüglich der Spiegelebene ist. Die sterische Voraussetzung [41] für eine Fragmentierung ist aber erfüllt.

zur Ringebene angeordneten π -Orbitalen der Doppelbindungen ((11)) eine Stabilisierung bewirken.

Beim 5-Pyrimidinylnitren (13) sollte der Singulett-Zustand (π^2) gegenüber dem Triplett-Zustand durch die „through-bond“-Wechselwirkung zwischen den einsamen Elektronenpaaren der Ring-Stickstoffatome und dem leeren 2p-Orbital am Nitren-Stickstoff stabilisiert werden.

Analog zur Stabilisierung einer positiven Ladung durch Donorgruppen (hochliegende besetzte Orbitale) können Acceptorgruppen (tiefliegende unbesetzte Orbitale) ein Carbanion stabilisieren. Beispiele hierfür sind das *m*-Nitrophenyl-Anion (14)^[45] und das Carben (15). Bei der letztgenannten Verbindung sollte der Singulett-Zustand (σ^2) gegenüber dem Triplett-Zustand (σp) durch eine „through-bond“-Wechselwirkung stabilisiert werden.



4.3. Weitere Beispiele

Ein Beispiel für die Beeinflussung des Verlaufs einer Reaktion durch die „through-bond“-Wechselwirkung gibt die Photolyse von Vierring-Ketonen^[46]. Hier konnte die bei homologen Cycloalkanonen nicht beobachtete lichtinduzierte Ringerweiterung zum isomeren Tetrahydro-2-furyliden durch „through-bond“-Wechselwirkung erklärt werden.

Die der über 1,4-Dipole verlaufenden Cycloaddition von Enoläthern an Tetracyanäthylen^[47] eigene hohe Stereospezifität ist wahrscheinlich auf das Dominieren einer „through-bond“-Wechselwirkung beim 1,4-Dipol zurückzuführen^[48].

5. Ausblick

Vor sechs Jahren ist das Prinzip der „through-bond“-Wechselwirkung von Hoffmann et al.^[12] erkannt worden. Neben theoretischen Arbeiten, die die Konsequenzen dieses neuen Konzepts für chemische Reaktionen aufzeigten, war es vor allem die Photoelektronen-Spektroskopie, die deutlich machte, daß „through-bond“-Wechselwirkungseffekte sehr beträchtlich sein können. Außer zusätzlichen Beispielen für das Vorhandensein einer „through-bond“-Wechselwirkung bei formalen 1,4-Diradikalen, 1,4-Dipolen, bei Elektronenübergängen und Ionisation erscheinen besonders weitere Untersuchungen an Systemen interessant, die sich von (7)²⁻ ableiten, bei denen die Störung aber nicht zur Ionisation oder Elektronenanregung führt. Von Seiten der Theorie könnte die Untersuchung der beim Modell (7) in erster Näherung vernachlässigten Wechselwirkungen zu neuen Erkenntnissen führen.

Professor Roald Hoffmann und Professor Edgar Heilbronner, mit denen ich das Vergnügen hatte, über die „through-bond“-Wechselwirkungseffekte zu arbeiten, sei sehr herzlich gedankt.

Eingegangen am 15. Mai 1974 [A 27]

[1] R. Hoffmann, J. Chem. Phys. 40, 2745 (1964); W. Adam, A. Grimison u. R. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc. 91, 2590 (1969).

[2] a) R. Hoffmann, A. Imamura u. W. J. Hehre, J. Amer. Chem. Soc. 90, 1499 (1968); b) R. Hoffmann, Accounts Chem. Res. 4, 1 (1971); c) R. Hoffmann

- u. W.-D. Stohrer, Spec. Lect. XXIIIrd Int. Congr. Pure Appl. Chem., Bd. 1, S. 157. Butterworths, London 1971.
- [3] C. W. Rees u. R. C. Storr, Chem. Commun. 1965, 193.
- [4] T. M. McKinney u. D. H. Geske, J. Amer. Chem. Soc. 87, 3013 (1965).
- [5] R. Hoffmann, J. Chem. Phys. 39, 1397 (1963); R. Hoffmann u. W. N. Lipscomb, *ibid.* 36, 2179, 3489 (1962); 37, 2877 (1962).
- [6] W. Kutzelnigg, Angew. Chem. 85, 551 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 546 (1973).
- [7] E. Heilbronner u. H. Bock: Das HMO-Modell und seine Anwendung, Bd. 1. Verlag Chemie, Weinheim 1968; M. J. S. Dewar: The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry. McGraw-Hill, New York 1969.
- [8] R. Hoffmann, S. Swaminathan, B. G. Odell u. R. Gleiter, J. Amer. Chem. Soc. 92, 7091 (1970).
- [9] R. Gleiter, W.-D. Stohrer u. R. Hoffmann, Helv. Chim. Acta 55, 893 (1972).
- [10] Übersicht: H. Bock u. B. G. Ramsey, Angew. Chem. 85, 773 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 734 (1973); D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker u. C. R. Brundle: Molecular Photoelectron Spectroscopy. Wiley-Interscience, London 1970; S. D. Worley, Chem. Rev. 71, 295 (1971).
- [11] P. Bischof, J. A. Hashmall, E. Heilbronner u. V. Hornung, Tetrahedron Lett. 1969, 4025; Y. Hamada, A. Y. Hirakawa, M. Tsuboi u. H. Ogata, Bull. Chem. Soc. Jap. 46, 2244 (1973).
- [12] R. Gleiter, E. Heilbronner u. V. Hornung, Helv. Chim. Acta 55, 255 (1972); Angew. Chem. 82, 878 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 901 (1970); C. Fridh, L. Asbrink, B. Ö. Jonsson u. E. Lindholm, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 8, 101 (1972); zit. Lit.
- [13] E. Clementi, J. Chem. Phys. 46, 4737 (1967); J. Almlöf, B. Roos, U. Wahlgren u. H. Johansen, J. Electron Spectrosc. Rel. Phen. 2, 51 (1973); M. H. Palmer, A. J. Gaskell u. R. H. Findlay, Tetrahedron Lett. 1973, 4659.
- [14] J. Spanget-Larsen, J. Electron Spectrosc. Rel. Phen. 2, 33 (1973).
- [15] I. Fischer-Hjalmars u. M. Sundbom, Acta Chem. Scand. 22, 607 (1968).
- [16] M. Sundbom, Acta Chem. Scand. 25, 487 (1971).
- [17] E. Heilbronner u. K. A. Muskat, J. Amer. Chem. Soc. 92, 3818 (1970).
- [18] K. A. Muskat u. J. Schaublin, Chem. Phys. Lett. 13, 301 (1972).
- [19] F. Brogli, E. Heilbronner u. T. Kobayashi, Helv. Chim. Acta 55, 274 (1972); D. M. W. van den Ham u. D. van der Meer, J. Electron Spectrosc. Rel. Phen. 2, 247 (1973); Chem. Phys. Lett. 15, 549 (1972).
- [20] J. R. Swenson u. R. Hoffmann, Helv. Chim. Acta 53, 2331 (1970).
- [21] D. O. Cowan, R. Gleiter, J. A. Hashmall, E. Heilbronner u. V. Hornung, Angew. Chem. 83, 405 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 401 (1971); J. Kelder, H. Cerfontain, B. R. Higginson u. D. R. Lloyd, Tetrahedron Lett. 1974, 739.
- [22] J. Kroner u. W. Strack, Angew. Chem. 84, 210 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 220 (1972).
- [23] M. D. Brown, J. Hudec u. J. M. Mellor, Chem. Commun. 1971, 1640.

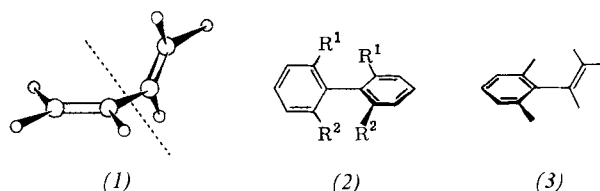
- [24] R. Hoffmann, E. Heilbronner u. R. Gleiter, J. Amer. Chem. Soc. 92, 706 (1970).
- [25] R. Gleiter, E. Heilbronner, M. Hekman u. H. D. Martin, Chem. Ber. 106, 28 (1973).
- [26] W. Schmidt u. B. T. Wilkins, Tetrahedron 28, 5649 (1972).
- [27] K. W. Shen u. N. A. Kuebler, Tetrahedron Lett. 1973, 2145.
- [28] R. C. Cookson, J. Henstock u. J. Hudec, J. Amer. Chem. Soc. 88, 1060 (1966); J. Hudec, Chem. Commun. 1970, 829; J. Kuthan, J. Paleček u. L. Musil, Collect. Czech. Chem. Commun. 39, 750 (1974).
- [29] A. D. Jordan, I. G. Ross, R. Hoffmann, J. R. Swenson u. R. Gleiter, Chem. Phys. Lett. 10, 572 (1971).
- [30] E. Haselbach, Z. Lanyiova u. M. Rossi, Helv. Chim. Acta 56, 2889 (1973).
- [31] W. R. Moomaw, M. R. Decamp u. P. C. Podore, Chem. Phys. Lett. 14, 255 (1972).
- [32] M. Hackmeyer u. J. W. Whitten, J. Chem. Phys. 54, 3739 (1971).
- [33] T. Yonezawa, H. Kato u. H. Kato, Theor. Chim. Acta 13, 125 (1969).
- [34] R. L. Ellis, G. Kuehnlenz u. H. H. Jaffe, Theor. Chim. Acta 26, 131 (1972).
- [35] N. J. Leonhard, H. A. Laitnen u. E. H. Mottus, J. Amer. Chem. Soc. 75, 3300 (1953).
- [36] J. N. Murrell: Elektronenspektren organischer Moleküle. Bibliographisches Institut, Mannheim 1967, S. 194ff. und zit. Lit.
- [37] J. D. Wilson, J. Chem. Phys. 53, 467 (1970).
- [38] J. A. Zoltewicz, G. Grahe u. C. L. Smith, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5501 (1969); J. A. Zoltewicz u. A. A. Sale, *ibid.* 95, 3928 (1973).
- [39] R. H. Staley u. J. L. Beauchamp, J. Amer. Chem. Soc. 96, 1604 (1974).
- [40] J. A. Zoltewicz u. H. L. Jacobson, Tetrahedron Lett. 1972, 189.
- [41] Übersicht: C. A. Grob, Experientia 13, 126 (1957); Theoretical Organic Chemistry, Report on the Kekulé Symposium. Butterworths, London 1958, S. 114; Bull. Soc. Chim. Fr. 1960, 1360; C. A. Grob u. P. W. Schiess, Angew. Chem. 79, 1 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 1 (1967); C. A. Grob, *ibid.* 81, 543 (1969) bzw. 8, 535 (1969).
- [42] W.-D. Stohrer u. R. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc. 94, 779 (1972).
- [43] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 781 (1969).
- [44] R. Gleiter, R. Hoffmann u. W.-D. Stohrer, Chem. Ber. 105, 8 (1972).
- [45] P. Buck, R. Gleiter u. G. Köbrich, Chem. Ber. 103, 1431 (1970).
- [46] G. Quinkert, P. Jacobs u. W.-D. Stohrer, Angew. Chem. 86, 197 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 197 (1974); W.-D. Stohrer, G. Wiech u. G. Quinkert, *ibid.* 86, 199 (1974) bzw. 13, 199 (1974); W.-D. Stohrer, P. Jacobs, K. H. Kaiser, G. Wiech u. G. Quinkert, Fortschr. Chem. Forsch. 46, 181 (1974).
- [47] R. Huisgen, R. Schug u. G. Steiner, Angew. Chem. 86, 48 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 81 (1974).
- [48] P. Hofmann u. R. Gleiter, unveröffentlicht.

ZUSCHRIFTEN

Partielle Racematspaltung eines atropisomeren Butadiens^[1]

Von Manfred Rösner und Gert Köbrich [†][*]

Unterbindet man bei Butadienen die *cisoid*- und *transoid*-koplanare Konformation durch sperrige Substituenten, so sind Atropisomere (1) zu erwarten. Die Situation ähnelt der bei



[*] Dipl.-Chem. M. Rösner und Prof. Dr. G. Köbrich [†]
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
3 Hannover, Schneiderberg 1 B

den atropisomeren Biphenylen (2)^[3] und hochsubstituierten Styrolen (3)^[4].

Ein wesentlicher Unterschied zwischen Biphenyl- (2) und Butadiensystemen (1) besteht in der Symmetrie: Atropisomere Biphenyle bedürfen infolge ihrer Diedersymmetrie bestimmter Substitutionsmuster [z. B. $R^1 \neq R^2$ in (2)], um chiral und damit in optische Antipoden spaltbar zu sein. Dagegen gehören nicht-ebene Butadiene (1) zur Punktgruppe C_2 oder C_1 und sind stets chiral.

