

Infrarot-Spektrum: Es zeigte keine C-Schwingungen der Dreifachbindung, was aber bei gleich oder ähnlich substituierten Acetylenen der Fall ist [9].

NMR.-Spektrum: Es wurde aufgenommen in CDCl_3 mit Tetramethylsilan als interner Bezugs-Substanz. In der Tabelle sind die beobachteten chemischen Verschiebungen für den Dimethylester angeführt, wodurch die aus chemischen Daten aufgestellte Strukturformel bestätigt wird.

NMR.-Spektrum des Dimethylesters der Metaboliten

| Zuordnung | ppm | Protonenzahl |
|-------------------------------|---------------|--------------|
| 2 CH_2 (C-7 und C-8) | 1,42–1,8 | 4 |
| CH_2 (C-6) | 2,15 | 2 |
| CH_2 (C-9) | 2,33 | 2 |
| 2 CH_2 (C-2 und C-3) | 2,48 | 4 |
| 2 OCH_3 | 3,67 und 3,69 | 6 |

Gas-Chromatographie: Analytisch: mit einem Gas-Chromatographen Typ 801 von PERKIN-ELMER; Säulenfüllung: Hyflo mit 20% Äthylenglycol-Bernsteinsäure-Polyester. Präparativ: Automatisch-präparativer Gas-Chromatograph Typ F 21 von PERKIN-ELMER, gleiche Säulenfüllung.

Für diese Untersuchungen standen uns Mittel der HANS-BUSS-Stiftung zur Verfügung.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. WAGNER, G. RITZEL & K. BERNHARD, *Helv.* **49**, 436 (1966); K. BERNHARD, K. YEKUNDI & H. R. GREUB, *Helv.* **50**, 713 (1967); K. BERNHARD, K. YEKUNDI & E. KAEMPF, *Helv.* **51**, 373 (1968).
- [2] K. L. MIKOŁAJCZAK, C. R. SMITH, JR., M. O. BAGBY & J. A. WOLFF, *J. org. Chemistry* **29**, 1, 318 (1964).
- [3] R. W. BRADSHAW, A. C. DAY, E. R. H. JONES, C. B. PAGE & V. THALLER, *Chem. Commun.* **1967**, 1055.
- [4] W. G. HAIGH, L. J. MORRIS & A. T. JAMES, *Lipids* **3**, 307 (1968).
- [5] K. BERNHARD & R. SCHÖNHEIMER, *J. biol. Chemistry* **133**, 713 (1940).
- [6] H. WAGNER, E. SEELIG & K. BERNHARD, *Z. physiol. Chem.* **313**, 235 (1958).
- [7] W. STOFFEL, *Naturwiss.* **53**, 622 (1966).
- [8] E. V. RUDLOFF, *Canad. J. Chemistry* **34**, 1413 (1956).
- [9] R. L. SHRINER, R. C. FUSON & D. Y. CURTIN, «The Systematic Identification of Organic Compounds», 4th Edit., p. 173, John Wiley & Sons Inc., New York/London 1960.

174. Photoelektronspektroskopische Bestimmung der Wechselwirkung zwischen nicht-konjugierten Doppelbindungen [1]

Vorläufige Mitteilung¹⁾

von P. BISCHOF, J. A. HASHMALL, E. HEILBRONNER und V. HORNUNG

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel

(12. VII. 69)

Summary. The interaction between the two non-conjugated π -bonds in 1,4-cyclohexadiene, norbornadiene and bicyclo[2.2.2]octadiene has been determined by photoelectron spectroscopy to be 1.0, 0.8₅ and 0.6 eV respectively.

¹⁾ Eine ausführliche Mitteilung soll in dieser Zeitschrift erscheinen.

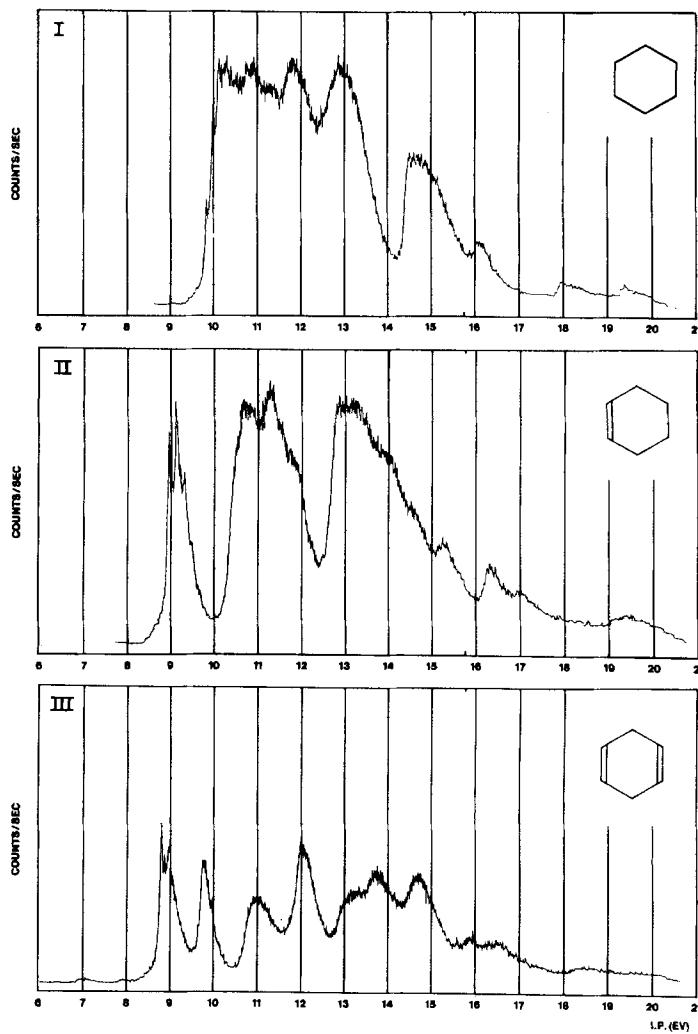


Fig. 1. PE-Spektren des Cyclohexans (I), Cyclohexens (II) und 1,4-Cyclohexadiens (III)

Charakteristische Werte in eV:

I 10,32; 10,98; 11,85; 12,87; 14,69; 16,15; 18,07; 19,48; vgl. [4].

II 9,12; 10,66; 11,27; 12,88 bis 13,36; 15,21; 16,35; 16,98; 19,49; vgl. [5].

III 8,80; 9,80; 11,00; 11,97; 13,32; 13,75; 14,68; 15,95; 16,47; 18,58.

Unter dem Begriff «Homokonjugation» versteht man im allgemeinen die Wechselwirkung zwischen zwei oder mehreren nicht konjugierten π -Elektronensystemen, d. h. solchen, die durch isolierende Atome getrennt sind (vgl. z. B. [2]). Dabei wird im allgemeinen die «Homokonjugation» nur durch den jeweils experimentell beobachteten Effekt charakterisiert, der durch die Summe aller Wechselwirkungen zwischen den nichtkonjugierten π -Systemen bedingt wird. Eine Aufschlüsselung dieser Summe in modellbezogene Teilwechselwirkungen wie z. B. Elektronendelokalisation, Energiedelokalisation, σ -induktive und π -induktive Effekte kann anhand der experimentellen

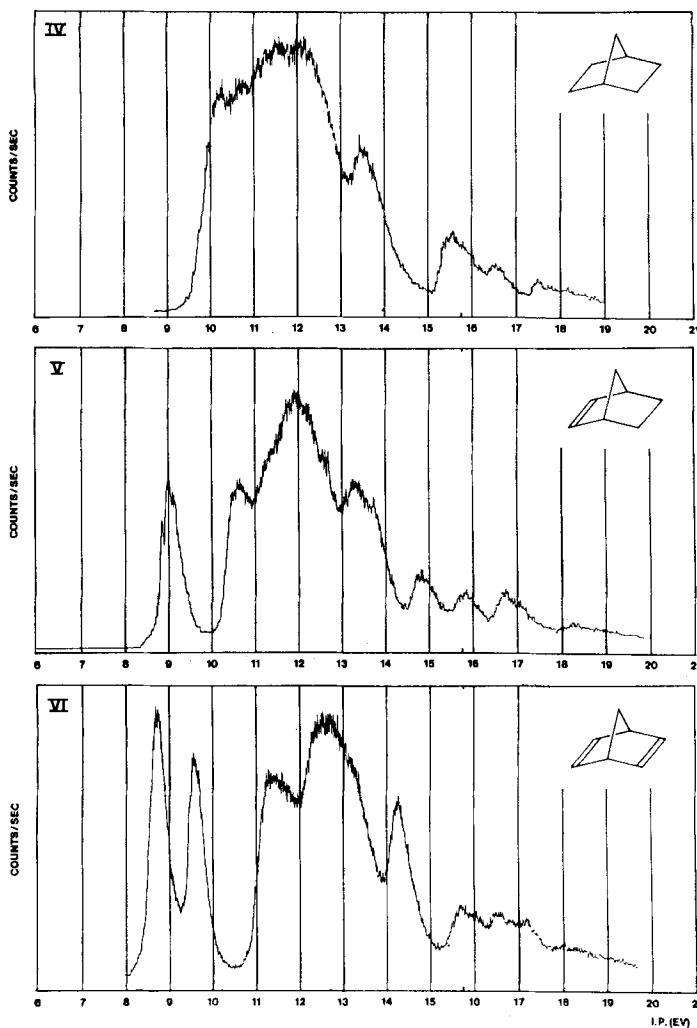


Fig. 2. PE-Spektren des Norbornans (IV), Norbornens (V) und Norbornadiens (VI)

Charakteristische Werte in eV:

- IV 10,17; 10,70; 11,43 bis 12,12; 13,37; 15,48; 16,43; 17,46.
 V 8,97; 10,55; 11,85; 13,22; 14,79; 15,81; 16,71; 18,22.
 VI 8,69; 9,55; 11,26; 12,51 bis 12,75; 14,24; 15,66; 16,52; 17,16.

Resultate allein nicht vorgenommen werden. Meistens wird aber der reinen Elektronen-delokalisation das Hauptgewicht zugesprochen.

In der vorliegenden Mitteilung wird über den Einfluss der Homokonjugation auf das Photoelektronenspektrum (PE-Spektrum) der folgenden Verbindungen berichtet: 1,4-Cyclohexadien (III), Norbornadien (VI) und Bicyclo[2.2.2]octadien (IX). Zum Vergleich wurden die PE-Spektren des Cyclohexans (I), Cyclohexens (II), Norbornans (IV), Norbornens (V), Bicyclo[2.2.2]octans (VII) und Bicyclo[2.2.2]octens (VIII) herangezogen.

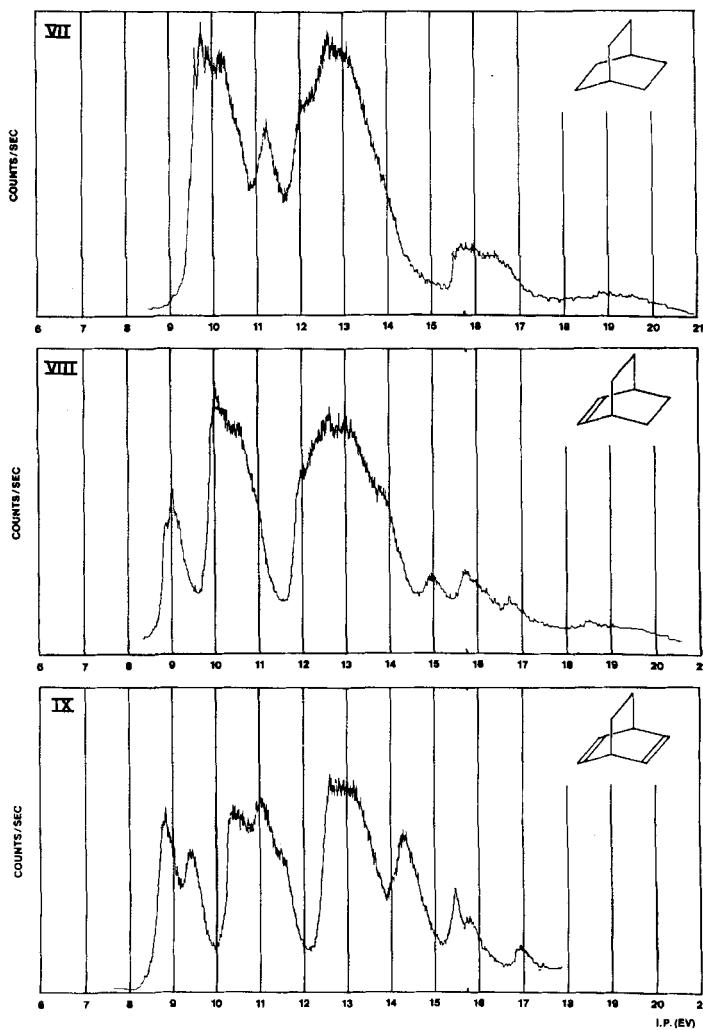


Fig. 3. PE-Spektren des Bicyclo[2.2.2]octans (VII), Bicyclo[2.2.2]octens (VIII) und Bicyclo[2.2.2]-octadiens (IX)

Charakteristische Werte in eV:

VII 9,71; 11,20; 12,61; 15,77; 18,79.

VIII 9,05; 10,03; 12,64; 14,90; 15,73; 16,68; 18,50.

IX 8,87; 9,45; 10,42; 11,05; 12,61 bis 13,16; 14,30; 15,46; 15,86; 16,97.

Die PE-Spektren (s. Fig. 1-3) wurden mittels eines modifizierten Spektrometers der Firma PERKIN-ELMER LTD. (Beaconsfield, England) aufgenommen, welches mit einem elektrostatischen Analysator entsprechend den Angaben von TURNER [3] ausgerüstet ist (Auflösung 0,02 eV). Die Abszisse (Ionisationspotentiale in eV) ist anhand des Ionisationspotentials des Argons kalibriert und die Ordinate entspricht der Zählrate des Spektrometers in willkürlichen Einheiten. (Der Intensitätsabfall nach höheren Potentialen ist teilweise apparativ bedingt.) Die in der Legende angegebenen Werte

beziehen sich jeweils auf das intensivste Feinstrukturmaximum der betreffenden Bande (\sim vertikale Ionisation). Über eine detaillierte Analyse der feinstrukturierten Banden soll im Zusammenhang mit den laufenden Untersuchungen berichtet werden.

Zu den experimentellen Ergebnissen sei bemerkt:

1) In den drei Dienen III, VI und IX macht sich die Wechselwirkung zwischen den beiden homokonjugierten Doppelbindungen in einer deutlichen Aufspaltung der beiden π -Ionisationsbanden im PE-Spektrum bemerkbar: 1,0 eV in III, 0,8₅ eV in VI und 0,6 eV in IX.

2) Der Mittelwert der beiden für III, VI und IX gemessenen π -Ionisationspotentiale liegt um ca. 0,1 eV bei höheren Potentialen als das π -Ionisationspotential der Monoene II, V und VIII.

3) Die Kante des Bandenzugs der σ -Ionisationsbanden, die dem ersten adiabatischen Ionisationspotential der σ -Elektronen entspricht, verschiebt sich – bezogen auf den jeweiligen gesättigten Kohlenwasserstoff I, IV, VII – pro zusätzliche Doppelbindung um ca. 0,4 eV nach höheren Potentialen. Dies könnte auf den zunehmenden s -Charakter des σ -Systems zurückzuführen sein.

4) Im Falle der Verbindungen IV, V, VI wirkt sich die Starrheit des σ -Systems und die dadurch bedingte weitgehende Identität der Strukturparameter in einer auffallenden Ähnlichkeit der σ -Spektren aus. Mit zunehmender Flexibilität (vgl. die Sequenzen VII \rightarrow VIII \rightarrow IX und I \rightarrow II \rightarrow III) geht diese Ähnlichkeit verloren.

Proben der Verbindungen VII, VIII und IX wurden uns von Herrn Prof. Dr. C. GROB zur Verfügung gestellt, wofür wir ihm unseren herzlichsten Dank aussprechen.

Die vorliegende Untersuchung ist Teil des Projekts Nr. 4651 des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS. Ferner danken wir den Firmen CIBA AG. und J. R. GEIGY in Basel für ihre Unterstützung.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 2. Mitteilung über Anwendungen der Photoelektron-Spektroskopie. 1. Mitteilung: E. HEILBRONNER, V. HORNUNG, H. BOCK & H. ALT, Angew. Chem. 81, 537 (1969).
- [2] S. WINSTEIN, Quart. Revs. 23, 141 (1969).
- [3] D. W. TURNER, Proc. Roy. Soc. A 307, 15 (1968).
- [4] D. W. TURNER, Advances phys. org. Chemistry 4, 31 (1966); M. J. S. DEWAR & S. D. WORLEY, J. chem. Physics 50, 654 (1969).
- [5] M. I. AL-JOBOURY & D. W. TURNER, J. chem. Soc. 1964, 4434.

175. Das ^{13}C -INDOR-Spektrum des A_3X -Systems einer Methylgruppe

von F. W. Wehrli und W. Simon

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

(12. VII. 68)

Summary. The natural abundance ^{13}C INDOR spectrum of the A_3X system of the methyl group in a substituted toluene was investigated at a very small value of the perturbing rf field H_2 . The relative line intensities can be explained in terms of a redistribution of the equilibrium spin populations due to the polarizing field H_2 . The double resonance method is suggested for accurate determination of the chemical shift of ^{13}C in medium-size compounds where the carbon atom under consideration couples with only one set of magnetically equivalent hydrogen nuclei.