

## Die Photoelektronen-Spektren der Benzocycloalkene<sup>1)</sup>

Franz Brogli, Edgardo Giovannini, Edgar Heilbronner\* und Rolf Schurter

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel, Klingelbergstr. 80, CH-4056 Basel, Schweiz, und Institut de Chimie Organique de l'Université de Fribourg

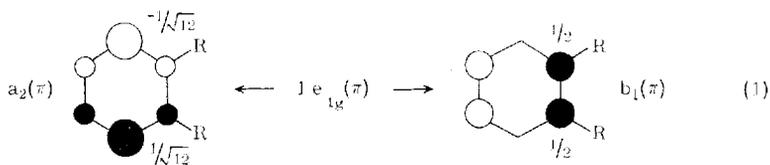
Eingegangen am 20. November 1972

Die PE-Spektren der Benzocycloalkene **3** (*n*) mit *n* = 3–8 wurden aufgenommen. Will man den Einfluß der Alkyleinheit  $-\text{[CH}_2\text{]}_{n-2}$  auf die Orbitalenergien  $\varepsilon(b_1(\pi))$  und  $\varepsilon(a_2(\pi))$  mittels eines Orbitalmodells erklären, welches im Rahmen der Hückelschen Näherung nur induktive und hyperkonjugative Parameter zuläßt, so findet man, daß der Methylengruppe  $\text{CH}_2$  in **3** (3) ein negativer, der Äthylengruppe  $-\text{[CH}_2\text{]}_2-$  in **3** (4) ein verschwindender induktiver Effekt zuzuordnen ist. Dieses Ergebnis verlangt, daß die Destabilisierung des obersten besetzten  $\pi$ -Orbitals  $b_1(\pi)$  in **3** (3) und **3** (4) auf hyperkonjugative Wechselwirkungen zurückgeführt wird. Das oberste besetzte  $\sigma$ -Orbital der Kohlenwasserstoffe **3** (*n*) ist für *n* = 3 und 4 vor allem in den CC-Bindungen, für *n*  $\geq$  5 in den CH-Bindungen der Cycloalken-Einheit lokalisiert.

### The Photoelectron Spectra of Benzocycloalkenes<sup>1)</sup>

The PE. spectra of benzocycloalkenes **3** (*n*) with *n* = 3 to 8 have been recorded. It is shown that an attempt to interpret the influence of the alkyl moiety  $-\text{[CH}_2\text{]}_{n-2}$  on the  $\pi$ -orbital energies  $\varepsilon(b_1(\pi))$  and  $\varepsilon(a_2(\pi))$  by the simple inductive/hyperconjugative Hückel molecular orbital model of alkyl groups demands that the methylene group  $\text{CH}_2$  in **3** (3) and the ethylene group  $-\text{[CH}_2\text{]}_2-$  in **3** (4) be assigned negative and zero inductive effects, respectively. This in turn leads to the interpretation that the destabilization of the highest occupied  $\pi$ -orbitals  $b_1(\pi)$  in **3** (3) and **3** (4) is due to hyperconjugation. The highest occupied  $\sigma$ -orbitals of the hydrocarbons **3** (*n*) are localized mainly in the CC-bonds of the cycloalkene part if *n* = 3 or 4 and in the CH-bonds if *n*  $\geq$  5.

Werden im Benzol (**1**) ( $D_{6h}$ ) zwei *ortho*-ständige Wasserstoffatome durch Alkylgruppen R substituiert, so reduziert sich seine Symmetrie — je nach der Konformation — zumindest auf  $C_{2v}$ . Dadurch wird die in **1** vorliegende Entartung der  $1e_{1g}(\pi)$ -Orbitale aufgehoben, und man beobachtet im PE-Spektrum der 1,2-Dialkyl-Derivate



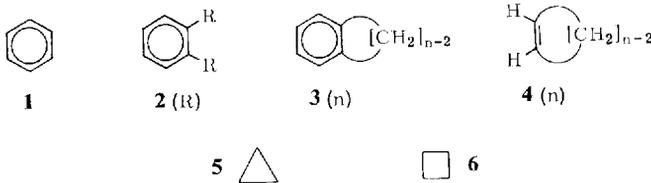
<sup>1)</sup> 46. Mitteil. der Reihe Anwendungen der Photoelektronen-Spektroskopie; 45. Mitteil.: M. J. Goldstein, E. Heilbronner, V. Hornung und S. Natowsky, Helv. Chim. Acta, im Druck.

**2** (R) zwei Banden bei  $I_{v,1} \approx 8.5$  eV und  $I_{v,2} \approx 9.0$  eV, die (bezogen auf  $C_{2v}$ ) den beiden  $\pi$ -Orbitalen  $b_1(\pi)$  und  $a_2(\pi)$  zuzuordnen sind (vgl. (1)). Deutet man vertikale Ionisationspotentiale  $I_{v,J}$  im Sinne von *Koopmans'* Theorem als negative Orbitalenergien (d. h.  $I_{v,J} = -\varepsilon_J$ )<sup>2)</sup>, dann erhält man für die so erzeugte Aufspaltung  $\Delta\varepsilon(\pi)$  der  $\pi$ -Orbitalenergien  $\varepsilon(b_1(\pi))$ ,  $\varepsilon(a_2(\pi))$  im Falle des *ortho*-Xylols  $\equiv$  **2** (Me) oder *ortho*-Diäthylbenzols  $\equiv$  **2** (Ät) die Beträge  $\Delta\varepsilon(\pi) = \varepsilon(b_1(\pi)) - \varepsilon(a_2(\pi)) \approx 0,5$  eV (siehe Tab. 1; vgl. l. c.<sup>3)</sup>).

Tab. 1. Vertikale Ionisationspotentiale  $I_{v,J}$  (in eV) der Kohlenwasserstoffe **2** (R) und **3** (n). Banden ① und ②:  $\pi$ -Banden; Bande ③: erstes Maximum des  $\sigma$ -Bandensystems;  $\Delta I = I_{v,2} - I_{v,1}$

	Bande ① $I_{v,1}$	Bande ② $I_{v,2}$	$\Delta I$	Bande ③ $I_v$
<b>2</b> (Me)	8.57	9.10	0.5 <sub>3</sub>	11.18
<b>2</b> (Ät)	8.51	9.0 <sub>2</sub>	0.5 <sub>1</sub>	10.87
<b>3</b> (3)	8.82	9.48	0.66	10.17
<b>3</b> (4)	8.66	9.20	0.54	10.75
<b>3</b> (5)	8.46	9.04	0.58	11.02
<b>3</b> (6)	8.44	8.96	0.52	10.6
<b>3</b> (7)	8.44	8.96	0.52	10.67
<b>3</b> (8)	8.42	8.91	0.49	10.54

Die hier implizit gemachte Annahme, daß das  $\pi$ -Orbital  $b_1(\pi)$  über  $a_2(\pi)$  liegt, entspricht der Hypothese, daß der Einfluß einer Alkylgruppe R auf die Orbitalenergie  $\varepsilon(\psi_J)$  eines  $\pi$ -Orbitals  $\psi_J$  primär induktiver Natur ist. Dies bedeutet im Rahmen eines



HMO-Modells<sup>4)</sup>, daß R eine *positive* Störung  $\delta\alpha(R)$  des Coulomb-Terms  $\alpha_\rho$  am substituierten Zentrum  $\rho$  bewirkt. Der damit verbundene Beitrag zur notwendigerweise ebenfalls positiven Verschiebung  $\delta\varepsilon(\psi_J)$  von  $\varepsilon(\psi_J)$  ist dann  $c_{J\rho}^2 \delta\alpha(R)$ , wobei  $c_{J\rho}$  den Koeffizienten des Atomorbitals  $\varphi_\rho$  in der Linearkombination  $\psi_J = \sum_\mu c_{J\mu} \varphi_\mu$  bedeutet. Bezogen auf die in (1) dargestellten Orbitale ist  $c_{J\rho} = 1/2$ , wenn  $\psi_J \equiv b_1(\pi)$

<sup>2)</sup> T. Koopmans, *Physica* **1**, 104 (1934).

<sup>3)</sup> M. Klessinger, *Angew. Chem.* **84**, 544 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 525 (1972). Die in Tab. 1 für **2** (Me) angegebenen Werte unterscheiden sich von denen der zitierten Arbeit, da bei besserer Auflösung der ersten Bande das erste Feinstrukturmaximum die höchste Intensität aufweist.

<sup>4)</sup> A. Streitwieser, jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, John Wiley & Sons Inc., New York 1961; E. Heilbronner und H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1968.

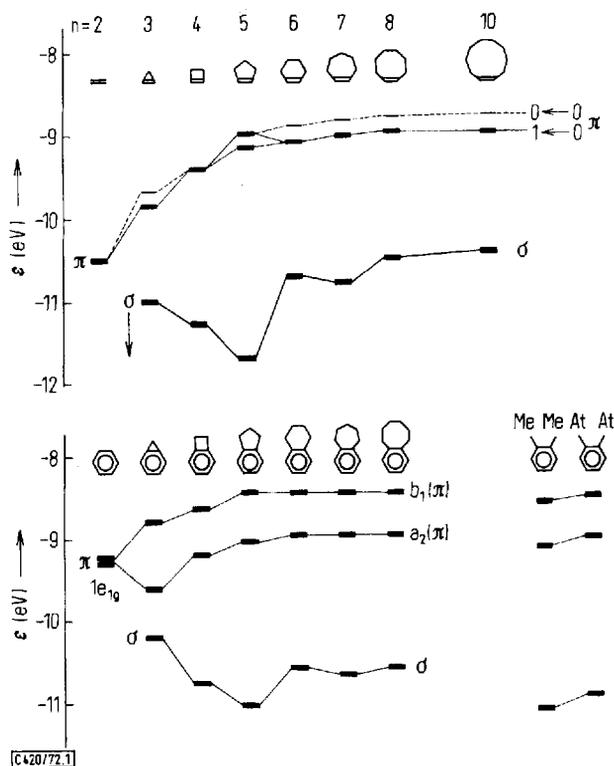


Abb. 1. Vergleich der  $\pi$ - und  $\sigma$ -Orbitalenergien der Cycloalkene  $4(n)$  und Benzocycloalkene  $3(n)$

und  $c_{Jp} = \pm 1/\sqrt{12}$ , wenn  $\psi_J \equiv a_2(\pi)$ . Wir erwarten deshalb, daß  $\delta\epsilon(b_1(\pi)) > \delta\epsilon(a_2(\pi))$ , oder genauer  $\delta\epsilon(b_1(\pi))/\delta\epsilon(a_2(\pi)) = 3$ . Experimentell beobachtet man  $\delta I_{v,1}/\delta I_{v,2} = 4.5$  für  $2$  (Me) und  $3.8$  für  $2$  (Ät) (vgl. Tab. 1;  $I_{v,1}$  (Benzol) =  $9.25$  eV<sup>5</sup>).

In Tab. 1 und im unteren Korrelationsdiagramm der Abb. 1 sind die vertikalen Ionisationspotentiale  $I_{v,1}$  und  $I_{v,2}$  der ersten beiden Banden im PE-Spektrum der Benzocycloalkene  $3(n)$  mit  $n = 3$  bis  $8$  (bzw. die entsprechenden  $\pi$ -Orbitalenergien  $\epsilon(b_1(\pi)) = -I_{v,1}$ ,  $\epsilon(a_2(\pi)) = -I_{v,2}$ ) angegeben. Zum Vergleich wurden die Werte für  $2$  (Me) und  $2$  (Ät) sowie in Abb. 1 das bereits früher veröffentlichte Orbital-Korrelationsdiagramm der Cycloalkene  $4(n)$ <sup>6</sup> ( $n = 3$  bis  $8$  und  $n = 10$ ) beigegefügt. Die fett ausgezogenen Balken entsprechen den vertikalen Ionisationspotentialen  $I_v(\pi)$  (= Bandenmaxima), die dünn ausgezogenen den adiabatischen Ionisationspotentialen  $I_a(\pi)$ . Im Falle von  $4(5)$  sind die beiden ersten Feinstrukturmaxima der  $\pi$ -Bande von gleicher Intensität.

<sup>5</sup> D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker und C. R. Brundle, Molecular Photoelectron Spectroscopy, Wiley-Interscience, London 1970; S. D. Worley, Chem. Rev. **71**, 295 (1971), sowie darin angegebene Literaturzitate.

<sup>6</sup> P. Bischof und E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta **53**, 1677 (1970).

In den PE-Spektren der Verbindungen **2** (R) und **3** (n) folgt den beiden ersten  $\pi$ -Banden ①, ② bei höherem Potential ein System einander überlappender Banden, deren erste (Bande ③), im Bereich von ca. 10–11 eV liegt und einem Ionisationsprozeß entspricht, bei welchem das Photoelektron einem  $\sigma$ -Orbital entstammt.

Wie an anderem Ort eingehend beschrieben werden soll<sup>7,8)</sup>, ist das weiter oben kurz skizzierte induktive HMO-Modell alkyli substituierter  $\pi$ -Systeme<sup>4)</sup> nur unter ganz bestimmten Voraussetzungen für die Deutung der PE-Spektren solcher Verbindungen verwendbar. Auch die hier zu besprechende Reihe der Benzocycloalkene **3** (n) zeigt deutlich, welche Grenzen einer so stark vereinfachenden Betrachtungsweise gesetzt sind. In der Folge sollen nur einzelne Punkte herausgegriffen und kurz, auf ausschließlich qualitativer Ebene, diskutiert werden.

### $\pi$ -Orbitale

Wir gehen zunächst vom Korrelationsdiagramm der Cycloalkene **4** (n) aus. Das  $\pi$ -Orbital des Äthylens ( $1b_{1u} \equiv \pi$ ;  $\varepsilon(1b_{1u}) \equiv \varepsilon(\pi) = -10.5$  eV<sup>9)</sup>) wird durch Alkylsubstitution deutlich angehoben: im *cis*-2-Buten,  $\varepsilon(\pi) = -9.1$  eV<sup>10,11)</sup>, und im *cis*-2-Penten,  $\varepsilon(\pi) = -9.1$  eV<sup>11)</sup>, entsprechend  $\delta\varepsilon(\pi) = 1.4$  eV. In der Reihe **4** (3) bis **4** (8) der Cycloalkene betragen die Verschiebungen  $\delta\varepsilon(\pi)$ , relativ zum unsubstituierten Äthylen, rund 0.6–1.5 eV, wie in Tab. 2 angegeben. Bezogen auf die herkömmliche Vorstellung über den induktiven Einfluß von Alkylgruppen ist die scheinbar plausible Erklärung, daß  $\delta\varepsilon(\pi)$  proportional zur Größe der substituierenden Alkyl-

Tab. 2. Verschiebungen der  $\pi$ -Banden von **4** (n) und **3** (n) relativ zur  $\pi$ -Bande des Äthylens (= **4** (0)) und Benzols (**1** = **3** (0)). Alle Werte in eV.

$\delta\varepsilon(\pi)$  = Verschiebung der Orbitalenergie  $\varepsilon(\pi)$  von **4** (n) relativ zu  $\varepsilon(\pi) = -10.51$  eV des Äthylens.

$\delta\varepsilon(b_1(\pi)); \delta\varepsilon(a_2(\pi))$  = Verschiebung der Orbitalenergien  $\varepsilon(b_1(\pi))$  und  $\varepsilon(a_2(\pi))$  von **3** (n) relativ zu  $\varepsilon(1e_{1g}(\pi)) = -9.25$  eV des Benzols

n	<b>4</b> (n)		<b>3</b> (n)			
	$-\varepsilon(\pi)$	$\delta\varepsilon(\pi)$	$-\varepsilon(b_1(\pi))$	$\delta\varepsilon(b_1(\pi))$	$-\varepsilon(a_2(\pi))$	$\delta\varepsilon(a_2(\pi))$
0	10.51	—	9.25	—	9.25	—
3	9.86	0.65	8.82	0.43	9.48	-0.23
4	9.43	1.08	8.66	0.59	9.20	+0.05
5	9.18	1.33	8.46	0.79	9.04	0.21
6	9.12	1.39	8.44	0.81	8.96	0.29
7	9.04	1.47	8.44	0.81	8.96	0.29
8	8.98	1.53	8.42	0.83	8.91	0.34

<sup>7)</sup> F. Brogli, P. A. Clark, E. Heilbronner und M. Neuenschwander, in Vorbereitung.

<sup>8)</sup> M. Beez, G. Bieri, H. Bock und E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta, im Druck.

<sup>9)</sup> A. D. Baker, C. Baker, C. R. Brundle und D. W. Turner, Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys. **1**, 285 (1968); G. R. Branton, D. C. Frost, T. Makita, C. A. Mc Dowell und I. A. Stenhouse, J. Chem. Phys. **52**, 802 (1970); C. R. Brundle, M. B. Robin, H. Basch, M. Pinsky und A. Bond, J. Am. Chem. Soc. **92**, 3863 (1970).

<sup>10)</sup> K. Watanabe, T. Nakayama und J. Mottle, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Trans. **2**, 369 (1962); M. J. S. Dewar und S. D. Worley, J. Chem. Phys. **50**, 654 (1969).

<sup>11)</sup> P. A. Clark, Theor. Chim. Acta **28**, 75 (1972), sowie dort angegebene Zitate.

einheit  $-\text{[CH}_2\text{]}_{n-2}$  anwächst, d. h. proportional zur postulierten Zunahme von  $\delta\alpha(\text{R})$ . Die analoge Deutung bietet sich dann auch für die Verschiebung  $\delta\varepsilon(\text{b}_1(\pi))$  des obersten besetzten  $\pi$ -Orbitals  $\text{b}_1(\pi)$  der Benzocycloalkene **3** ( $n$ ) an.

In der Tat lassen sich die Verschiebungen der  $\pi$ -Orbitalenergien  $\varepsilon(\pi)$  von **4** ( $n$ ) und  $\varepsilon(\text{b}_1(\pi))$  von **3** ( $n$ ) wie folgt linear miteinander korrelieren (inklusive dem Nullwertepaar für Äthylen und Benzol):

$$\delta\varepsilon(\text{b}_1(\pi)) = 0.039 \text{ eV} + 0.541 \delta\varepsilon(\pi) \quad (2)$$

$$\text{Korrelationskoeffizient} = 0.989$$

Die Linearkombination des  $\pi$ -Orbitals der Kohlenwasserstoffe **4** ( $n$ ) lautet  $\pi = (1/\sqrt{2})(\varphi_1 + \varphi_2)$ , so daß hier, wie auch in  $\text{b}_1(\pi)$  der Verbindungen **3** ( $n$ ) (vgl. (1)) die Atomorbitale  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$  in Phase sind, entsprechend einem lokal bindenden Beitrag zur  $\pi$ -Bindung zwischen den Zentren 1 und 2. Die Quadrate der Koeffizienten der Atomorbitale  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$  an den substituierten Zentren verhalten sich in **3** ( $n$ ) und **4** ( $n$ ) wie  $(1/2)^2 : (1/\sqrt{2})^2 = 1 : 2$  in ausgezeichneter Übereinstimmung mit der beobachteten Steigung von  $0.54 \approx 1/2$  der Regressionsgeraden (2).

Daß aber die Verhältnisse in Wahrheit wesentlich verwickelter sein müssen, zeigten bereits quantenchemische Berechnungen, welche für die Cycloalkene **4** (3) — **4** (7) nach dem EHT-Verfahren<sup>12)</sup>, dem CNDO/2-Verfahren<sup>13)</sup> und dem MINDO/2-Verfahren<sup>14)</sup> durchgeführt wurden<sup>15)</sup> (vgl. auch l. c.<sup>11)</sup>). In allen Fällen sagen diese Modelle voraus, daß **4** (3) *leichter* zu ionisieren sein sollte als **4** (4), nämlich etwa gleich leicht wie **4** (5):  $I_{v,1}(\text{4 (4)}) > I_{v,1}(\text{4 (3)}) \approx I_{v,1}(\text{5})$ . Dies ist, wie Abb. 1 zeigt, im krassen Widerspruch zur Beobachtung<sup>6)</sup>, da **4** (3) um 0.4 eV *schwerer* als **4** (4) und um 0.8 eV *schwerer* als **4** (5) zu ionisieren ist. Selbst MINDO/3<sup>16)</sup>, ein Verfahren, welches speziell auch für kleine Ringsysteme anhand von Bildungsenthalpien parametrisiert wurde, liefert die gleiche falsche Sequenz der Ionisationspotentiale für **4** (3), **4** (4) und **4** (5)<sup>17)</sup>.

In diesem Zusammenhang ist das Verhalten des zweiten  $\pi$ -Orbitals  $\text{a}_2(\pi)$  der Benzocycloalkene **3** ( $n$ ) aufschlußreich. Träfe nämlich auch für dieses Orbital das oben postulierte induktive Modell zu, so würde man entsprechend den in (1) angegebenen Orbitalkoeffizienten erwarten, daß  $\delta\varepsilon(\text{a}_2(\pi)) = \delta\varepsilon(\text{b}_1(\pi))/3$  sein sollte und somit für *alle*  $n$  positiv ausfallen müßte. Dies ist aber, wie Tab. 2 zeigt, keineswegs der Fall, indem  $\delta\varepsilon(\text{a}_2(\pi))$  für **3** (3) *deutlich negativ* ( $-0.23$  eV) und für **3** (4) *praktisch Null* ist. Auch für eine nur qualitative Erklärung dieses Sachverhalts muß zumindest als zweiter Effekt die hyperkonjugative Wechselwirkung der  $\pi$ -Orbitale mit denjenigen semilokalisierten  $\sigma$ -Orbitalen der Polymethylenketten berücksichtigt werden, welche das gleiche Symmetrieverhalten wie die zu störenden  $\pi$ -Orbitale besitzen.

<sup>12)</sup> R. Hoffmann, J. Chem. Phys. **39**, 1397 (1963); **40**, 2745, 2474, 2480 (1964); Tetrahedron **22**, 521, 539 (1966).

<sup>13)</sup> J. A. Pople und G. A. Segal, J. Chem. Phys. **44**, 3289 (1966).

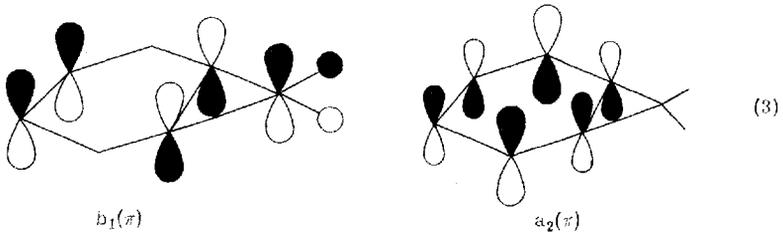
<sup>14)</sup> M. J. S. Dewar und E. Haselbach, J. Am. Chem. Soc. **92**, 590 (1970); N. Bodor, M. J. S. Dewar, A. Harget und E. Haselbach, ebenda **92**, 3854 (1970); M. J. S. Dewar, E. Haselbach und S. D. Worley, Proc. Roy. Soc. Ser. A **315**, 431 (1970).

<sup>15)</sup> P. Bischof, E. Haselbach und W. Schmidt, unveröffentlichte Ergebnisse.

<sup>16)</sup> M. J. S. Dewar und Mitarbeiter, unveröffentlichte Ergebnisse.

<sup>17)</sup> M. J. S. Dewar und P. Bischof, persönliche Mitteilung.

Um dies zu verdeutlichen, betrachten wir zunächst die Schlüsselverbindung **3** (3). Wie aus den Orbitaldiagrammen (3) hervorgeht, kann nur  $b_1(\pi)$  mit dem pseudo- $\pi$ -Orbital der Methylengruppe in hyperkonjugative Wechselwirkung treten, wodurch  $\varepsilon(b_1(\pi))$  stark angehoben wird. Im Gegensatz dazu ist aus Symmetriegründen keinerlei hyperkonjugativer Beitrag zu  $\varepsilon(a_2(\pi))$  möglich (vgl. (3)), so daß wir – bei Beschränkung auf induktive und hyperkonjugative Störungen – zur Annahme gezwungen werden, daß  $\delta\alpha(\text{CH}_2)$  in **3** (3) *negativ* ist.



Das Zustandekommen der „beobachteten“ Orbitalenergien  $\varepsilon(b_1(\pi))$  und  $\varepsilon(a_2(\pi))$  von **3** (3) kann dann, wie im Korrelationsdiagramm der Abb. 2 qualitativ dargestellt, auf einfache Art rationalisiert werden. Ausgehend von der Orbitalenergie der beiden entarteten  $\pi$ -Orbitale  $1e_{1g}(\pi)$  von **1** werden durch den negativen induktiven Effekt der Methylengruppen in **3** (3) die Orbitale  $b_1(\pi)$  und  $a_2(\pi)$  abgesenkt. In Anbetracht der Koeffizienten der Atomorbitale in den Stellungen 1 und 2 (vgl. (1)) findet man  $|\delta\varepsilon(b_1(\pi))| > |\delta\varepsilon(a_2(\pi))|$ . Die hyperkonjugative Wechselwirkung von  $b_1(\pi)$  mit dem ebenfalls zur irreduziblen Darstellung  $B_1$  gehörigen pseudo- $\pi$ -Orbital  $\sigma(\pi)$  der Methylengruppe *destabilisiert*  $b_1(\pi)$  um einen Betrag, welcher  $\delta\varepsilon(b_1(\pi))$  überkompensiert. Das so resultierende Orbitalenschema für **3** (3) liefert  $\varepsilon(b_1(\pi))$  oberhalb und  $\varepsilon(a_2(\pi))$  unterhalb  $\varepsilon(1e_{1g}(\pi))$  von **1**. Eine semiquantitative Abschätzung der Teilleffekte zeigt, daß diese Erklärung der beobachteten  $\pi$ -Bandenlagen im PE-Spektrum von **3** (3) – und somit auch der Lage der  $\pi$ -Bande im PE-Spektrum von **4** (3) – nicht zu einem Widerspruch mit PE-spektroskopischen Befunden betreffend andere, den Cyclopropanring enthaltende Kohlenwasserstoffe führt.

In **3** (4) besteht im Prinzip die Möglichkeit einer Hyperkonjugation sowohl des  $b_1(\pi)$ - als auch des  $a_2(\pi)$ -Orbitals mit Linearkombinationen gleicher Symmetrie der CH- $\sigma$ -Orbitale (vgl. Abb. 3). Eine semiquantitative Schätzung der zu erwartenden Destabilisierungen zeigt, daß der hyperkonjugative Beitrag zu  $\delta\varepsilon(a_2(\pi))$  vernachlässigbar klein ist. Infolgedessen zwingt das Ausbleiben einer signifikanten Verschiebung des  $a_2(\pi)$ -Orbitals [ $\delta\varepsilon(a_2(\pi)) \approx 0.05$  eV] beim Übergang von **1** zu **3** (4) zur Annahme, daß  $\delta\alpha(\text{CH}_2\text{CH}_2)$  praktisch Null ist. Die positive Verschiebung  $\delta\varepsilon(b_1(\pi)) \approx 0,6$  eV ist dann die Folge der hyperkonjugativen Wechselwirkung von  $b_1(\pi)$  mit der  $B_1$ -Linearkombination der CH- $\sigma$ -Orbitale der Äthyleneinheit, wie in Abb. 3 qualitativ dargestellt.

Beginnend mit **3** (5) und **4** (5) wird die Störung  $\delta\alpha(R)$ , wobei R für die überbrückende Polymethylenkette steht, deutlich positiv, und die induktiven und hyperkonjugativen Beiträge zu  $\delta\varepsilon(b_1(\pi))$  und  $\delta\varepsilon(a_2(\pi))$  besitzen das gleiche (positive) Vorzeichen.

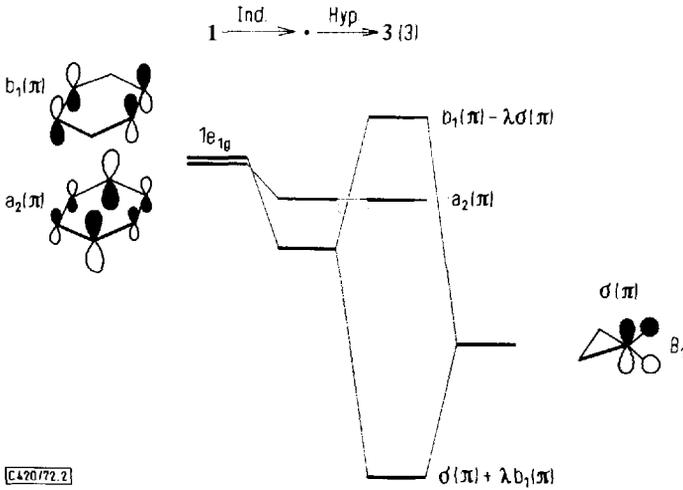


Abb. 2. Korrelationsdiagramm der Wechselwirkung zwischen den  $\pi$ -Orbitalen  $b_1(\pi)$  bzw.  $a_2(\pi)$  des Benzolkerns und dem  $\sigma(\pi)$ -Orbital der Methylengruppe im Benzocyclopropen 3 (3). Ind. = Einfluß des induktiven Effekts. Hyp. = Einfluß des hyperkonjugativen Effekts. Die Linearkombinationen  $\sigma(\pi) \div \lambda b_1(\pi)$  und  $b_1(\pi) - \lambda \sigma(\pi)$  sind nicht normiert;  $\lambda < 1$

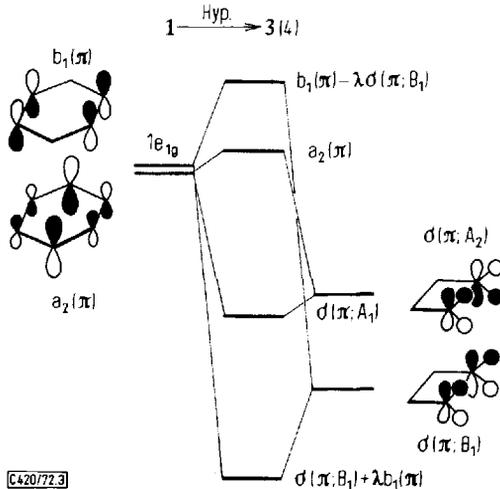


Abb. 3. Korrelationsdiagramm der Wechselwirkung zwischen den  $\pi$ -Orbitalen  $b_1(\pi)$  bzw.  $a_2(\pi)$  des Benzolkerns und den  $\sigma$ -Orbitalen gleicher Symmetrie der Äthylengruppe im Benzocyclobuten 3 (4). Erläuterungen: siehe Legende zu Abb. 2

In diesem Zusammenhang ist erwähnenswert, daß die Gasphasen-Dipolmomente  $\mu$  der Cycloalkene 4 (n)<sup>18)</sup> darauf hinweisen, daß ihre Richtung zwischen  $n = 3$  und  $n = 5$  vermutlich ihr Vorzeichen wechselt, indem in 4 (3) ( $|\mu| = 0.45 \text{ D}^{19)}$  die  $\pi$ -

<sup>18)</sup> R. D. Nelson jr., D. R. Lide jr. und A. A. Maryott, Selected Values of Electric Dipole Moments for Molecules in the Gas Phase, National Standard Reference Data Series, National Bureau of Standards, Washington, D. C., 1967.

<sup>19)</sup> L. Pierce und Sr. V. Dobyns, J. Am. Chem. Soc. **84**, 2651 (1962).

Bindung das positive, in **4** (5) ( $|\mu| = 0.22 \text{ D}^{20}$ ;  $0.19 \text{ D}^{21}$ ) und **4** (6) ( $|\mu| = 0.55 \text{ D}^{18}$ ) das negative Ende des Dipols ist. Das Dipolmoment von **4** (4) beträgt  $|\mu| = 0.15 \text{ D}^{22}$ . Korreliert man diesen Wert mit den für **4** (3), **4** (5) und **4** (6) angegebenen, so würde man auch für **4** (4) die  $\pi$ -Bindung als positives Ende des Dipols erwarten (vgl. l. c.<sup>23</sup>). Nimmt man an, daß diese Dipolmomente vor allem durch die unsymmetrische Ladungsverteilung in den  $sp^2$ - $sp^3$ -CC- $\sigma$ -Bindungen verursacht werden und diese Verteilung auch der Ursprung von  $\delta \alpha$  (R) ist, so wird man erwarten, daß eine Parallelität zwischen  $\mu$  und  $\delta \varepsilon$  ( $a_2(\pi)$ ) zu beobachten ist. Obschon einem solchen Zusammenhang nicht zuviel Gewicht beigemessen werden soll, ist es nett zu sehen, daß diese Erwartung erfüllt wird:

n	$\mu$ ( <b>4</b> (n))	$\delta \varepsilon$ ( $a_2(\pi)$ )	
3	-0.45 D	-0.25 eV	
4	+0.15 D (?)	+0.05 eV	(4)
5	0.2 D	+0.20 eV	
6	0.55 D	+0.35 eV	

Abschließend sei bemerkt, daß PE-spektroskopische Untersuchungen an alkylsubstituierten Fulvenen<sup>7)</sup> und Polyenen<sup>8)</sup> sowie theoretische Berechnungen von Alkenen<sup>11)</sup> gezeigt haben, daß das hier für eine qualitative Betrachtung verwendete Modell im allgemeinen keinesfalls ausreicht, um den Einfluß von Alkylgruppen auf  $\pi$ -Systeme auch nur qualitativ voll zu erfassen.

### $\sigma$ -Orbitale

Die für die Reihe der Benzocycloalkene **3** (n) beobachtete Abhängigkeit der Orbitalenergien  $\varepsilon$  ( $\sigma$ ) des obersten besetzten  $\sigma$ -Orbitals deckt sich weitgehend mit jener, die früher für die Cycloalkene **4** (n) gefunden worden war<sup>6)</sup> (vgl. Korrelationsdiagramme der Abb. 1). Eine Ausnahme bildet **3** (3), dessen erstes  $\sigma$ -Orbital, verglichen mit jenem von **4** (3), um ca. 0.5 eV zu hoch liegt. Insbesondere sinkt  $\varepsilon$  ( $\sigma$ ) zuerst für  $n = 3-5$  ab, um dann anzusteigen und für  $n \geq 6$  in erster Näherung konstant zu bleiben [ $\varepsilon$  ( $\sigma$ )  $\approx -10.5$  eV].

Ein Vergleich mit den PE-Spektren der Cycloalkene  $C_nH_{2n}$  läßt vermuten, daß das oberste besetzte  $\sigma$ -Orbital in **3** (3), **3** (4), **4** (3) und **4** (4) praktisch in den CC-Bindungen des Cycloalkenteils lokalisiert ist, während es sich in **3** (n) und **4** (n) ( $n \geq 5$ ) vor allem über die CH- $\sigma$ -Orbitale erstreckt. Im Falle von **3** (3) und **3** (4) ist zu berücksichtigen, daß die  $\sigma$ -Orbitale des Benzolkerns stark mit denen des Cycloalkenrings mischen.

<sup>20)</sup> G. W. Rathjens, J. Chem. Phys. **36**, 2401 (1962).

<sup>21)</sup> S. S. Butler und C. C. Costain, J. Mol. Spectrosc. **15**, 40 (1965).

<sup>22)</sup> A. Kim und D. W. Gwinn, J. Chem. Phys. **42**, 3728 (1965).

<sup>23)</sup> J. R. Lombardi, W. Klemperer, M. B. Robin, H. Basch und N. A. Kuebler, J. Chem. Phys. **51**, 33 (1969); M. B. Robin, H. Basch, N. A. Kuebler, K. B. Wiberg und G. B. Ellison, ebenda **51**, 45 (1969); R. D. Suenram und M. D. Harmony, J. Am. Chem. Soc. **94**, 5915 (1972).

Im Cyclopropan (**5**)<sup>24)</sup> und im Cyclobutan (**6**)<sup>25)</sup> sind die beiden obersten besetzten Orbitale entartet und völlig auf die CC-Bindungen konzentriert (*Walsh*-Orbitale<sup>26)</sup>):  $\epsilon$  (*Walsh*-Orbit.) =  $-10.9$  eV in **5** und  $-11.0$  eV in **6**. Die hier angegebenen Werte beziehen sich auf den Schwerpunkt der durch den *Jahn-Teller*-Effekt gespaltenen Bande. Bei tieferen Energien folgen in beiden Fällen  $\sigma$ -Orbitale, die in den CH-Bindungen lokalisiert sind:  $\epsilon$  ( $\sigma$ ; CH) =  $-12.3_5$  eV in **5** und  $-11.7$  eV in **6**. Somit sinken die *Walsh*-Orbitale um  $-0.1$  bis  $-0.2$  eV beim Übergang von **5** nach **6**, während die auf den CH-Bindungen lokalisierten Orbitale um  $0.6_5$  eV angehoben werden. Extrapolation auf Cyclopentan, dessen oberstes besetztes Orbital eine Energie von  $-10.5$  eV aufweist, führt demzufolge zu einer Zuordnung, in welcher dieses Orbital vor allem CH-Charakter aufweist. Somit darf angenommen werden, daß sowohl im Korrelationsdiagramm der Cycloalkene **4** (n) als auch der Benzocycloalkene **3** (n) zwischen  $n = 4$  und  $n = 5$  eine Kreuzung der Orbitaltypen (von CC- $\sigma$ -Orbitalen nach CH- $\sigma$ -Orbitalen) auftritt. Gestützt wird diese Zuordnung noch dadurch, daß der Gang der ersten Ionisationspotentiale der Cycloalkane für  $n = 5-8$  genau den gleichen Charakter besitzt, wie er für die Maxima **3** der entsprechenden Verbindungen **3** (n) und **4** (n) beobachtet wird.

Die vorliegende Arbeit ist Teil des Projekts Nr. SR 2.477.71 des *Schweizerischen Nationalfonds*. Ferner wurde sie von der Firma *Ciba-Geigy S. A.* (Basel) unterstützt.

<sup>24)</sup> *H. Basch, M. B. Robin, N. A. Kuebler, C. Baker und D. W. Turner*, *J. Chem. Phys.* **51**, 52 (1969).

<sup>25)</sup> *P. Bischof, E. Haselbach und E. Heilbronner*, *Angew. Chem.* **82**, 952 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 953 (1970).

<sup>26)</sup> *A. D. Walsh*, *Nature (London)* **159**, 167, 712 (1947); *Trans. Faraday Soc.* **45**, 179 (1949); *C. A. Coulson und W. E. Moffitt*, *Phil. Mag.* **40**, 1 (1949); *L. Salem und J. S. Wright*, *J. Chem. Soc. D* **1969**, 1370; *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 5947 (1969); *L. Salem*, *Chem. Brit.* **5**, 449 (1969).