

Bishomofulvenkonjugation. Photoelektronenspektren und Elektronenstruktur homologer Quadricyclane¹⁾

Hans-Dieter Martin*, Constanze Heller und Jürgen Werp

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel,
CH-4056 Basel, Klingelbergstraße 80, und

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.,
D-7800 Freiburg i. Br., Albertstraße 21²⁾

Eingegangen am 28. November 1973

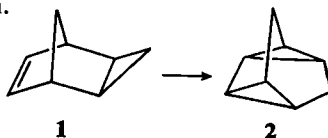
Um die Orbitalsequenz im Bishomofulven **3** und im „Snouten“ **4** zu erhalten, wurden ihre Photoelektronenspektren zusammen mit denen der homologen Quadricyclane **2**, **5** und **6** interpretiert. In **3** herrscht eine starke Wechselwirkung Dreiring-Dreiring einerseits und Dreiring-Doppelbindung ($\beta = -1.7$ eV) andererseits. Die Tatsache, daß das erste Ionisationspotential von „Snouten“ **4** praktisch das gleiche ist wie das von Cyclopropa-bicyclo[2.2.2]octen **13**, läßt sich auf zwei gegenläufige Effekte zurückführen. Die Sequenz von **2** wird mit der seiner beiden Nachbarn in der homologen Reihe, Triasteran **14** und Quadricyclan **15**, verglichen.

Bishomofulvene Konjugation.

Photoelectron Spectra and Electronic Structure of Homologous Quadricyclanes¹⁾

In order to obtain the orbital sequence in bishomofulvene **3** and „snoutene“ **4** their photoelectron spectra have been interpreted together with those of the homologous quadricyclanes **2**, **5** and **6**. In **3** a strong interaction prevails between the two cyclopropane moieties on the one side and the three-membered rings and the double bond on the other side. The fact that the first ionization potential of „snoutene“ **4** equals that of cyclopropa-bicyclo[2.2.2]octene **13** may be explained by two opposite effects. The sequence in **2** is then compared to that of its neighbours in the homologous series, triasterane **14** and quadricyclane **15**.

Die Valenzisomerisierung des Tricyclus **1** bzw. seiner Derivate zu Tetracyclo-octanen **2** läßt sich photochemisch³⁾, metallkatalytisch⁴⁾ und, wie wir zeigen konnten, auch thermisch⁵⁾ realisieren.



¹⁾ 13. Mitteil. in der Reihe „Kleine Ringe“; 12. Mitteil.: H.-D. Martin und M. Hekman *Chimia* **28**, 12 (1974).

Diese Arbeit ist zugleich die 66. Mitteil. der Reihe: „Anwendungen der Photoelektronenspektroskopie“; 65. Mitteil.: J. P. Maier, *Helv. Chim. Acta*, im Druck.

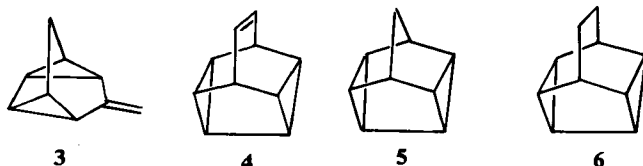
²⁾ Ständige Adresse.

³⁾ H. Prinzbach und W. Eberbach, *Chem. Ber.* **101**, 4083 (1968).

⁴⁾ H. C. Volger, H. Hogeveen und M. M. P. Gaasbeek, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 218 (1969).

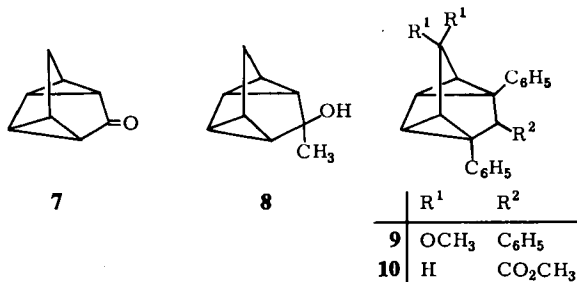
⁵⁾ H. Prinzbach und H.-D. Martin, *Helv. Chim. Acta* **51**, 483 (1968); H.-D. Martin, *Chimia* **26**, 16 (1972); H.-D. Martin, *Chem. Ber.* **107**, 477 (1974).

Bei der Diskussion⁵⁾ des Mechanismus dieser Reaktion haben sich die photoelektronenspektroskopischen Untersuchungen an 1⁶⁾ als nützlich erwiesen. Eine spektroskopische Studie von 2 lag deshalb nahe. Das gehäufte Auftreten hochliegender Walsh-Orbitale in Verbindungen mit mehreren kleinen Ringen⁷⁾ ließ auch für das PE-Spektrum von 2 eine komplizierte Struktur erwarten, die sich ohne die Untersuchung sinnvoller Schlüsselverbindungen nicht leicht interpretieren lassen würde. Zu solchen wurden die Methylenverbindung 3 und das „Snouten“ 4 gewählt. Ferner schlossen wir das Pentacyclononan 5 und das hydrierte „Snouten“ 6 in die Untersuchung ein.



Ein weiterer Punkt, der erhellt werden sollte, war die Frage nach einer Bishomofulvenkonjugation in 3. Das UV-Spektrum von 3 zeigt eine breite Absorption bei 204 nm^{8a)}. Die Autoren interpretierten diese Bande als die eines 1,1-disubstituierten Äthylens, dem jegliche fulvenähnliche Resonanz fehlt. Dies steht in Übereinstimmung mit Messungen an 1,1-Dicyclopropyläthylen ($\lambda_{\max} = 201 \text{ nm}^{8b)}$). Daraus den Schluß zu ziehen, die Cyclopropanringe in 2 bzw. 3 seien als isolierte Einheiten zu betrachten, ist jedoch nicht gerechtfertigt. Die für eine effektive Wechselwirkung zwischen zwei Dreiringen notwendige Geometrie liegt in 2 bzw. 3 vor, die Bezeichnung Bishomocyclopentadien für 2 ist deshalb angebracht.

Eine mögliche Bishomofulvenkonjugation in 3 ist auch von Interesse zur Deutung der chemischen Reaktivität im System 2. So ist das der Methylenverbindung 3 entsprechende Keton 7 wasserlöslich ($\mu = 3.7 \text{ D}$), hydratisiert aber nicht. Die Carbonylfrequenz ist entsprechend niedrig. Eine Cyanhydrinbildung konnte nicht nachgewiesen werden. Der Alkohol 8 dehydratisiert extrem leicht^{8a)}. Das Acetal 9 wird schon durch Chloroform/Kieselgel in das Keton umgewandelt⁹⁾. Auch das massenspektroskopische Verhalten des Esters 10



6) P. Bischof, E. Heilbronner, H. Prinzbach und H.-D. Martin, *Helv. Chim. Acta* **54**, 1072 (1971).

7) R. Gleiter, E. Heilbronner, M. Hekman und H.-D. Martin, *Chem. Ber.* **106**, 28 (1973).

8) 8a) N. A. LeBel und R. N. Liesemer, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 4301 (1965). — 8b) C. H. Heathcock und S. R. Poulter, *ebenda* **90**, 3766 (1968).

9) H.-D. Martin und H. L. Grafetstätter, *Chem. Ber.* **107**, 680 (1974).

10) H.-D. Martin, unveröffentlicht.

(Fragmente bei $M - \text{CH}_3\text{OH}$, $M - \text{CO}_2\text{CH}_3$) zeigt die Tendenz, an C-3 und C-7 sp^2 -Charakter auszubilden¹⁰). Diese Befunde deuten an, daß neben sterischer Behinderung der Substituenten an C-3/C-7 auch elektronische Effekte wirksam sind.

In Abb. 1 sind die PE-Spektren und in Tab. 1 die gemessenen vertikalen Ionisationspotentiale (IP) der untersuchten Verbindungen **2**, **3**, **4**, **5** und **6** zusammen mit dem als Referenz benötigten Methylcyclohexan (**11**) angegeben. In der folgenden Diskussion werden wir von *Koopmans'* Theorem Gebrauch machen, d.h. $\epsilon_j = -IP_j$.

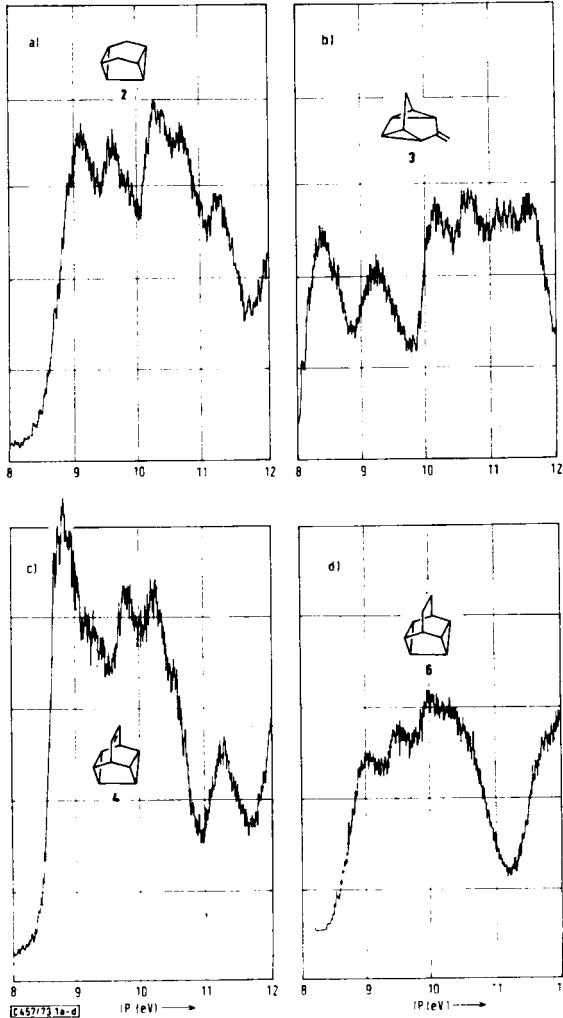



Abb. 1. He(I)-Photoelektronenspektren von **2**, **3**, **4** und **6** im Bereich 8–12 eV

Um eine Näherung für die Sequenz der Orbitale in **2**, **5** und **6** zu erhalten, werden die möglichen symmetriegerechten Linearkombinationen zweier Dreiring-Walsh-Orbitale mit den anderen σ -Orbitalen des Systems gemischt. Diese so erhaltene Reihenfolge wird mit den Schlüsselverbindungen **3** und **4** geprüft. Diese Methode

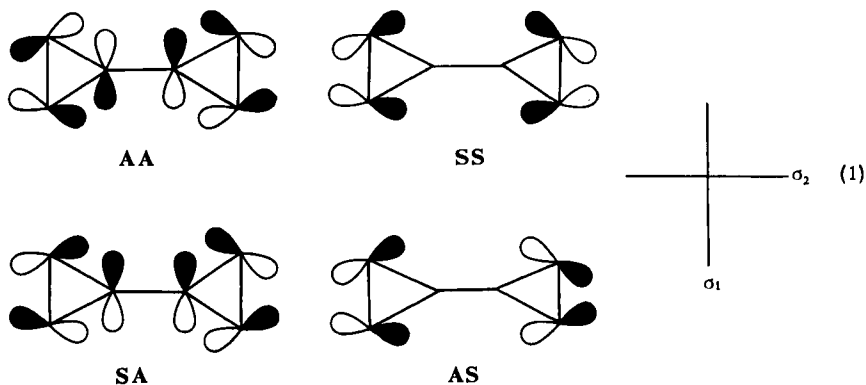
Tab. 1. Vertikale Ionisationspotentiale (IP) in eV ^{a,b)}

Verbindung	IP ₁	IP ₂	IP ₃	IP ₄	IP ₅	IP ₆
2	9.12	9.60	10.25	10.67	11.25	12.25
3	8.43	9.23	10.21	10.67	11.27	11.61
4	8.80	(9.19)	9.78	10.20	10.53	11.28
5	9.06	9.66	(9.92)	10.66	11.22	
6	9.08	9.53	10.06	(10.34)	(10.54)	
 11	9.12	10.55				

^{a)} Die zweite Dezimale ist mit einem Fehler von ± 0.02 eV behaftet.

^{b)} Werte in Klammern nur ungenau bestimmbar.

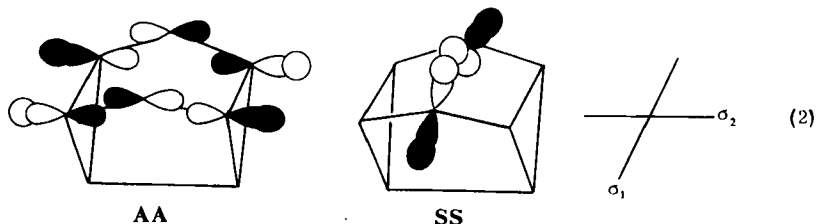
ist mit Erfolg zur Festlegung der Orbitalsequenz verwendet worden¹¹⁾. In (1) sind die vier Walsh-Kombinationen und ihre Symmetrien (C_{2v}) angegeben^{11a)}. Im folgenden werden zur Charakterisierung die beiden Spiegelebenen σ_1 und σ_2 benützt.



Unter Vernachlässigung anderer Wechselwirkungen ergibt sich die Sequenz dieser vier Orbitale zu¹²⁾:

$$AA > SS = AS > SA$$

In Molekülen wie **2**, **5** und **6** müssen andererseits weitere σ -Orbitale berücksichtigt werden, die diese Reihenfolge beträchtlich modifizieren können. Dies sind das sogenannte „ribbon“-Orbital (AA) der Wannenform des Cyclohexanrings¹³⁾ und die σ -Orbitale der CH_2 -Gruppen in **2** bzw. der $\text{CH}(\text{C})$ -Fragmente in **5** und **6** (vgl. (2)).



¹¹⁾ E. Heilbronner, *Isr. J. Chem.* **10**, 143 (1972); E. Heilbronner und H.-D. Martin, *Helv. Chim. Acta* **55**, 1490 (1972).

^{11a)} Die unterschiedlichen Koeffizienten von AA und SA sind in (1) nicht berücksichtigt worden.

Es ist deshalb zu erwarten, daß es in diesen drei Molekeln keine reinen AA-Orbitale gemäß (1) oder (2) gibt, sondern daß Mischungen auftreten, von denen eine möglicherweise das HOMO bildet. Weiter wird man voraussagen können, daß SS und SA von (1) durch σ -Wechselwirkung destabilisiert werden, wobei der Effekt auf SS sicherlich größer sein wird als auf SA in Anbetracht der unterschiedlichen Koeffizienten^{11a)} (0.50 bzw. 0.23¹²⁾). Lediglich AS wird ein fast reines Walsh-Orbital wie in (1) bleiben. Als Arbeitshypothese wird nun folgende plausible Reihenfolge für 2, 5 und 6 angenommen:

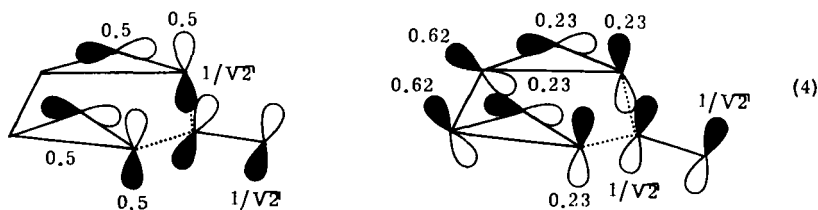


Orbitalsequenz in 2 und 3

Die Einführung einer *exo*-Methyldoppelbindung in 2 zu 3 reduziert die Symmetrie von C_{2v} auf C_s . Das bedeutet, daß von den beiden Spiegelebenen in (1) und (2) nur noch σ_1 erhalten bleibt. Es ist offensichtlich, daß das π -Orbital aus Symmetriegründen nur mit SS bzw. SA von 2 in Wechselwirkung treten kann. Dabei ist der Effekt mit dem letzteren aus den oben genannten Gründen geringer. Zur semiquantitativen Abschätzung dieser Wechselwirkung werden die Basisorbitalenergien ϵ° benötigt. Es ist eine empirische Tatsache, daß die Einführung einer *exo*-Methylengruppe die σ -Orbitale um etwa 0.1 eV stabilisiert¹¹⁾. Die Basisenergie von π_S läßt sich aus dem gemessenen ersten Ionisationspotential IP_1 von Methylcyclohexan (11) unter Berücksichtigung zweier Dreiringe im Sechsring erhalten. Da das π -Orbital im Cyclohexen durch einen konjugierten Dreiring um etwa 0.3 eV stabilisiert wird¹²⁾, ist $\epsilon^\circ(\pi_S) = -9.12 - 0.6 \approx -9.7$ eV. Zur Lösung des Problems müssen die beiden nicht-diagonalen Matrixelemente $\kappa_{12} = \langle \pi_S | \hat{H} | \sigma_{S(S)} \rangle$ und $\kappa_{13} = \langle \pi_S | \hat{H} | \sigma_{S(A)} \rangle$ bekannt sein. Approximiert man $\sigma_{S(S)}$ und $\sigma_{S(A)}$ durch SS und SA von (1), so erhält man mit (4) und den angegebenen Koeffizienten¹²⁾:

$$\kappa_{12} = \beta/\sqrt{2} = -1.20 \text{ eV}$$

$$\kappa_{13} = 0.46 \beta/\sqrt{2} = -0.55 \text{ eV}$$



Hierbei wurde $\beta = \beta_0 \cdot \cos \Theta = -1.9 \cdot 0.89 = -1.7$ eV gesetzt. Der Winkel Θ zwischen Dreiring- und Doppelbindungsebene beträgt etwa 117° ^{8a)} und β_0 wurde zu -1.9 eV bestimmt¹⁴⁾.

Die Lösungen des Säkularproblems mit den Basisenergien $\epsilon^\circ(\pi_S) = -9.70$ eV, $\epsilon^\circ(\sigma_{SS}) = -9.70$ eV und $\epsilon^\circ(\sigma_{SA}) = -10.77$ eV, sowie κ_{12} und κ_{13} , erhält man zu:

$$\epsilon_1 = -8.43 \text{ eV}$$

$$\epsilon_2 = -10.48 \text{ eV}$$

$$\epsilon_3 = -11.25 \text{ eV}$$

¹²⁾ E. Heilbronner, R. Gleiter, T. Hoshi und A. de Meijere, *Helv. Chim. Acta* **56**, 1594 (1973).

¹³⁾ R. Hoffmann, P. D. Mollère und E. Heilbronner, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 4860 (1973).

Das Korrelationsdiagramm in Abb. 2 zeigt die berechneten und beobachteten Energien.

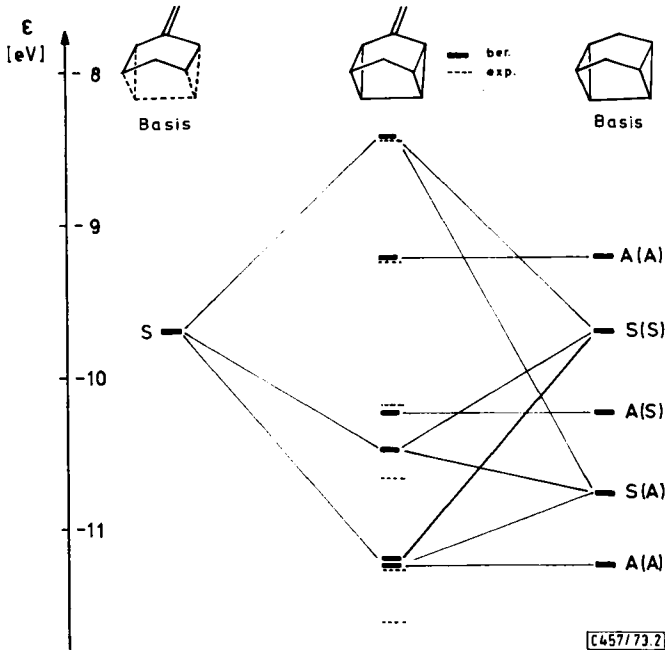


Abb. 2. Korrelationsdiagramm für die Orbitalsequenz in 3

Die Übereinstimmung, besonders bei den ersten drei Banden, ist befriedigend, so daß die Sequenz (3) zumindest für die ersten drei Ionisationspotentiale akzeptiert werden kann. Die Reihenfolge von SA und AA (IP_5 und IP_6) bleibt unsicher.

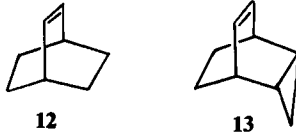
Orbitalsequenz in 4 und 6

Die ersten drei Ionisationspotentiale von 2, 5 und 6 sind relativ lagekonstant. Die größte Abweichung vom Mittelwert beträgt bei IP_1 0.03 eV, bei IP_2 0.08 eV und bei IP_3 0.18 eV. Daraus kann man den Schluß ziehen, daß es sich hierbei möglicherweise um analoge Orbitale handelt, aus denen das Photoelektron entfernt wird. Aufgrund der Zuordnung im vorangehenden Abschnitt sollte es sich also um AA, SS und AS handeln. Mit Schlüsselverbindung 3 ließ sich zeigen, daß SS tatsächlich das zweithöchste besetzte Orbital darstellt. Mit 4 soll nun versucht werden, eine Aussage über AS zu erhalten, sofern sich die Sequenz von 2 auf 6 übertragen läßt. Die Basisenergie $\epsilon^\circ(\pi_{AS})$ von 4 wird zu -9.05 eV angenommen. Dies ist identisch mit dem ersten Ionisationspotential von 12¹⁵⁾. Die Daten von 13 zeigen, daß ein weiterer nichtkonjugierter Dreiring die Basisenergien $\epsilon^\circ(\pi)$ praktisch nicht erniedrigt¹⁶⁾.

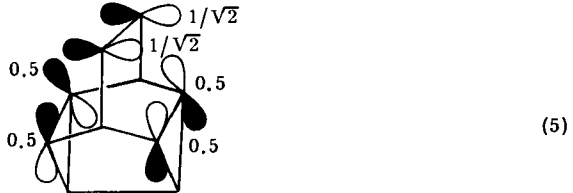
¹⁴⁾ R. Gleiter, E. Heilbronner und A. de Meijere, *Helv. Chim. Acta* **54**, 1029 (1971).

¹⁵⁾ P. Bischof, J. A. Hashmall, E. Heilbronner und V. Hornung, *Helv. Chim. Acta* **52**, 1745 (1969).

¹⁶⁾ P. Bruckmann und M. Klessinger, *Angew. Chem.* **84**, 543 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 524 (1972).



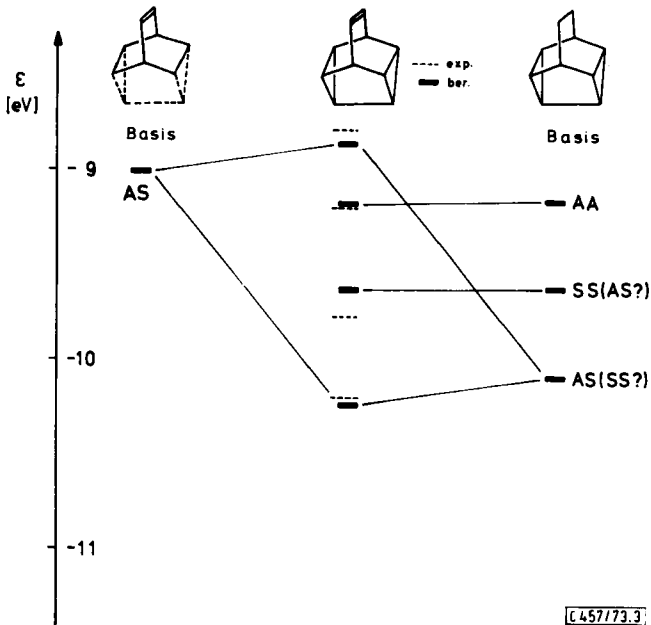
Aus Symmetriegründen kann π_{AS} nur mit σ_{AS} von **6** in Wechselwirkung treten. Dieses sollte nach (3) bei $\epsilon^\circ(\sigma_{AS}) = -10.1$ eV liegen ($IP_3(\mathbf{6}) = 10.06$ eV), mit einer Stabilisierung von 0.1 eV pro Doppelbindung. Das nicht-diagonale Matrixelement $\kappa = \langle \pi_{AS} | \hat{H} | \sigma_{AS} \rangle$ kann aus (5) zu $\kappa = \sqrt{2} \beta = -0.42$ eV, mit $\beta = -0.3$ eV **6.16**, abgelesen werden.



Die Lösungen ergeben sich zu:

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= -8.86 \text{ eV} \\ \epsilon_2 &= -10.24 \text{ eV} \end{aligned}$$

Im Spektrum von **4** liegen zwei Banden bei 8.80 bzw. 10.20 eV, die mit diesen berechneten in guter Übereinstimmung stehen.



[457/73.3]

Abb. 3. Korrelationsdiagramm für die Orbitalsequenz in **4**. Die Zuordnung in Klammern ist mit dem beobachteten Spektrum ebenfalls im Einklang, die Wechselwirkung dafür ist jedoch nicht eingezeichnet

Allerdings würde auch die zweite Bande von **6** ($IP_2 = 9.53$ eV), unter der Voraussetzung einer AS-Symmetrie für das entsprechende Orbital, zur Bildung von zwei Orbitalenergien ($\epsilon_1 = -8.89$ eV, $\epsilon_2 = -9.71$ eV) Anlaß geben, die ebenfalls mit den beobachteten gut im Einklang sind (IP_1 bzw. IP_3 von **4**). Es ist im Augenblick nicht möglich, zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu unterscheiden und festzustellen, ob für **6** die gleiche Sequenz gilt wie für **2**. Die Annahme einer Übertragbarkeit aufgrund der Ähnlichkeit der ersten drei Ionisierungsenergien stellt lediglich eine Arbeitshypothese dar.

Erweiterte Hückel-Rechnungen für **2** bzw. **4** und CNDO/2-Rechnungen für **6** sagen beide SS als HOMO voraus. Für **2** wurde dies durch die spektroskopischen Ergebnisse widerlegt. Aber auch bei **4** liefert die Rechnung diesbezüglich ein falsches Bild, da SS in **4** nicht die Energie überschreiten sollte, die es in **6** besitzt, d. h. das Orbital bei -8.80 eV in **4** ist sicherlich nicht SS, sondern AS. Möglicherweise wird in den Rechnungen das Mischen mit tieferliegenden σ -Orbitalen (vgl. (2)) zu stark betont. In Übereinstimmung mit den obigen Resultaten liegt jedoch AS sowohl in **2** als auch in **6** unterhalb AA und SS. Trotzdem scheint die in Abb. 3 in Klammern gegebene Zuordnung ebenfalls möglich und mit dem Spektrum im Einklang. Bei **3** stimmt die Sequenz der ersten drei Orbitale (Abb. 2) mit einer CNDO/2-Rechnung überein.

Bruckmann und Klessinger¹⁶⁾ fanden für **13** $IP_1 = 8.8$ eV und, wie in **1**⁶⁾, $\beta = -0.3$ eV. Obwohl das nicht-diagonale Matrixelement bei **13** kleiner ist als bei **4** (β statt $\sqrt{2}\beta$), sind IP_1 (**4**) und IP_1 (**13**) praktisch identisch. Dies kann zwei Ursachen haben. Einmal ist die Differenz der Basisenergien in **4** und **13** deutlich verschieden (1.1 eV bei **4** und 0.3 eV bei **13**). Zum andern könnte β in **4** aufgrund der gegenüber **13** veränderten Geometrie etwas reduziert sein. Die Gründe liegen also möglicherweise sowohl im diagonalen als auch im nicht-diagonalen Teil der Energiematrix.

Nach den Untersuchungen an **2** ist SS nicht das HOMO, und die Befunde, die bei **4** erhalten wurden, zeigen, daß auch AS diese Stelle nicht einnimmt. Deshalb ist vermutlich AA das höchste besetzte Orbital in **2** und **6** (wahrscheinlich auch in **5**). Dem kürzlich untersuchten Beispiel einer Nichtwechselwirkung des „ribbon“-Orbitals (2) und seinen chemischen Konsequenzen¹³⁾ schließt sich hier das Beispiel einer Wechselwirkung dieses Orbitals mit einer entsprechenden Walsh-Kombination an, was dazu führt, daß das resultierende Orbital zum HOMO wird.

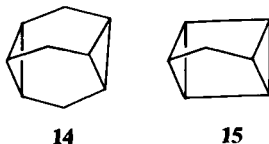
3 läßt sich demnach als ein cyclisch gekreuzt-konjugiertes System beschreiben, mit einer ausgeprägten Wechselwirkung Dreiring-Dreiring einerseits und Dreiring-Doppelbindung andererseits. Die Bishomofulvenkonjugation manifestiert sich jedoch nicht in einem gegenüber dem offenkettigen konjugierten System bathochrom verschobenen ersten Absorptionsmaximum.

Der Effekt der Wechselwirkung in **4** (gemessen am ersten Ionisationspotential) ist nicht größer als in **13**, da sich vermutlich diagonale und nicht-diagonale Anteile kompensieren.

¹⁷⁾ E. Haselbach, E. Heilbronner, H. Musso und A. Schmelzer, *Helv. Chim. Acta* **55**, 302 (1972).

¹⁸⁾ H.-D. Martin, C. Heller, E. Haselbach und Z. Lanyiova, *Helv. Chim. Acta*, im Druck.

Es ist interessant, die Sequenz des homologen Quadricyclans **2** mit der seiner beiden Nachbarn in der homologen Reihe, Triasteran **14**¹⁷⁾ und Quadricyclan **15**¹⁸⁾, zu vergleichen.



In Abb. 4 sind die obersten besetzten Orbitale von **2**, **14** und **15** dargestellt, die Energien entsprechen den experimentellen Werten. Die Korrelation zeigt den formalen Übergang $14 \rightarrow 2 \rightarrow 15$, d. h. die Änderung von Orbitalenergien beim Verlust einer CH_2 -Gruppe. Die experimentellen Energieänderungen der Abb. 4 lassen sich anschaulich und qualitativ mit der Form der Orbitale deuten. AA ($4e''$) und AA ($3e''$) von **14** stellen nahezu reine „pseudo- π “- und Walsh-Orbitale dar. Unter dem Einfluß der Störung, die zu **2** führt, tritt starke Abstoßung ein, die einen beträchtlichen Energieunterschied in **2** ergibt ($\Delta\epsilon_{AA}(\mathbf{2}) = 2.1 \text{ eV}$ gegenüber $\Delta\epsilon_{AA}(\mathbf{14}) = \Delta\epsilon_{3e'',4e''} = 0.6 \text{ eV}$).

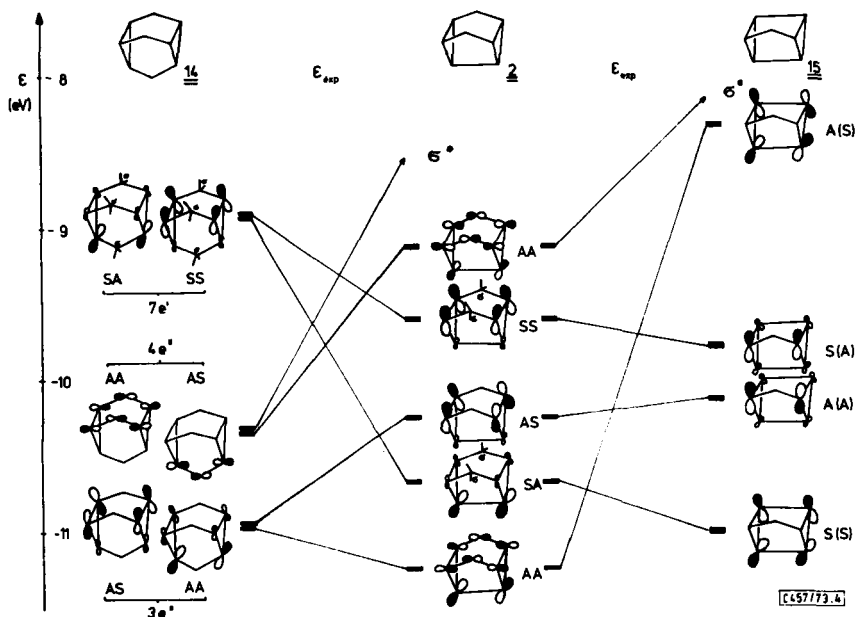


Abb. 4. Orbitalkorrelationsdiagramm für **2**, **14** und **15**. Die Niveaus entsprechen den beobachteten Ionisierungsenergien. Der Buchstabe σ in den Formeln weist darauf hin, daß in der Wellenfunktion weitere σ -Beiträge zu berücksichtigen sind

Dies resultiert in dem experimentellen Spektrum von **2**, welches fünf erste Banden in vergleichbaren Abständen aufweist. Der Übergang $2 \rightarrow 15$ bringt durch alternierende Destabilisierung und Stabilisierung das charakteristische Bild der ersten vier Banden von **15** zustande.

H.-D. M. dankt den Herren Prof. Dr. *E. Heilbronner* und Prof. Dr. *H. Prinzbach* sehr für ihr förderndes Interesse an dieser Arbeit und hilfreiche Diskussionen, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Die PE-Spektren wurden mit einem PS-15 Photoelektronenspektrometer der Perkin-Elmer Ltd. (Beaconsfield, England) aufgenommen. Die Verbindungen **2**, **3**, **4**, **5**, **6** und **11** sind in der Literatur beschrieben und wurden nach den angegebenen Vorschriften hergestellt bzw. gereinigt.

[457/73]
