

Photoelektronenspektroskopische Untersuchung der intramolekularen π, π -Wechselwirkungen in *endo*-Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]-nonadienen.

Homokonjugation mit Cyclobutanen¹⁾

Hans-Dieter Martin*, Shinzo Kagabu und Reinhard Schwesinger

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel, CH-4056 Basel, Klingelbergstr. 80, und Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br., D-7800 Freiburg i. Br., Albertstr. 21²⁾

Eingegangen am 1. April 1974

Die Photoelektronenspektren von **7**–**14** wurden gemessen. Die ersten beiden Ionisationspotentiale (IP) von **7** entsprechen π -Orbitalen, die nur um 0.3 eV voneinander getrennt sind. Through-space- und through-bond-Kopplung heben sich gegenseitig nahezu auf. Die Annahme der Sequenz $\pi_+ > \pi_-$ in **7** wird durch das Spektrum von **10** gestützt. Die Tatsache, daß IP₁ (**7**) \approx IP₂ (**10**), zeigt, daß das exocyclische π -Orbital von **10** π -bindend und σ -antibindend mit π_+ mischt. Die Wechselwirkung zwischen Dreiring- und π -Orbitalen in **13** ist praktisch verschwindend klein, vermutlich aufgrund zu großer Distanz. Die homokonjugative Fähigkeit des Cyclobutanrings wird mit der des Cyclopropan verglichen. Bis auf das Beispiel **40** sind die Effekte gemessen an den beiden Observablen $\Delta\epsilon = \epsilon(e_s) - \epsilon(e_a)$ und $\epsilon(\pi)$, beim viergliedrigen Ring deutlich schwächer ausgeprägt als beim Cyclopropan. Um eine Erklärung für das unterschiedliche photochemische Verhalten von **4**, **7** und **18** zu erhalten, wurden die angeregten Zustände von **7** und **18** mit einem CNDO/2-CI-Modell untersucht.

Photoelectron Spectroscopic Investigation of the Intramolecular π, π -Interactions in *endo*-Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonadiene:

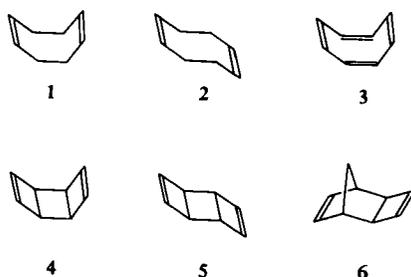
Homoconjugation with Cyclobutanes¹⁾

The photoelectron spectra of **7**–**14** have been measured. The first two ionization potentials (IP) of **7** correspond to π -orbitals, which are separated by only 0.3 eV. Through-space- and through-bond-coupling nearly cancel each other. The assumption of the sequence $\pi_+ > \pi_-$ in **7** is strongly supported by the spectrum of **10**. The fact that IP₁ (**7**) \approx IP₂ (**10**) is compatible with a π -bonding and σ -antibonding mixing of the exocyclic π -orbital of **10** with π_+ . The interaction between Walsh- and π -orbitals in **13** is nearly vanished, presumably because of the greater distance as compared to **19**. The homoconjugative ability of the cyclobutane ring has been studied. In all but one of the cases the effects are less distinct with the four-membered than with the three-membered rings, as judged by the two observables $\Delta\epsilon = \epsilon(e_s) - \epsilon(e_a)$ and $\epsilon(\pi)$. To give an explanation for the different photochemical behaviour of **4**, **7**, and **18**, the excited states of **7** and **18** have been explored by means of a CNDO/2-CI-procedure.

¹⁾ 14. Mitteil. in der Reihe: Kleine Ringe; 13. Mitteil.: H.-D. Martin, C. Heller und J. Werp, Chem. Ber. 107, 1393 (1974). Diese Arbeit ist zugleich die 68. Mitteil. der Reihe: Anwendungen der Photoelektronenspektroskopie; 67. Mitteil.: G. Bieri und E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta, im Druck.

²⁾ Ständige Adresse.

Die Wechselwirkung zweier 1,5- π -Bindungen in einem achtegliedrigen Ring wird von der Konformation bzw. Konfiguration beeinflusst. **1**³⁾ und **2** stellen zwei Grenzfälle dar, die sich durch das Auftreten von through-bond- und through-space-Effekten (Typ I) bzw. reiner through-bond-Wechselwirkung (Typ II) unterscheiden. Weitere Beispiele für Typ I stellen Cyclooctatetraen (**3**)³⁾ und das Tricyclooctadien **4** dar^{4,5)}, während **5** und **6** Typ II repräsentieren^{4,6)}. Die Analyse der Photoelektronenspektren des Paares **4/5** war durch das Vorhandensein hochliegender Walsh-Orbitale erschwert. Die Abwesenheit einer Vierringbindung in **6** trennt die π -Niveaus weit stärker von den σ -Orbitalen als es in **5** der Fall ist. Ein entsprechend einfaches Spektrum ließ die *endo*-Verbindung **7** erwarten, die ein Modell für Typ I darstellt.



Wir berichten hier über die Photoelektronenspektren der Kohlenwasserstoffe **7**, **8**, **9** sowie der Isopropylidenderivate **10**, **11**, **12** und der Cyclopropanverbindungen **13** und **14**.

Tab. 1. Vertikale Ionisationspotentiale ($IP_{j,v}$) in eV^{a,b)}

Verbindung	IP_1	IP_2	IP_3	IP_4	IP_5
7	9.03	9.36	10.46	(10.90)	
8	8.92	10.00	10.46		
9	9.65	10.13			
10	8.33	8.94	9.52	10.15	(10.71)
11	8.39	8.94	9.84	10.36	
12	8.30				
13	8.83	9.35	10.15		
14	9.20	9.92			

a) Fehler: ± 0.03 eV.

b) Werte in Klammern sind möglicherweise mit einem größeren Fehler behaftet, da sie im Spektrum nur unsicher bestimmt werden können.

In Tab. 1 sind die gemessenen vertikalen Ionisationspotentiale (IP) dieser Verbindungen angeführt. Im folgenden wird von *Koopmans'* Näherung Gebrauch gemacht, d. h. die Lage

³⁾ C. Batich, P. Bischof und E. Heilbronner, *J. Electron Spectrosc.* **1**, 333 (1972/73).

⁴⁾ R. Gleiter, E. Heilbronner, M. Hekman und H.-D. Martin, *Chem. Ber.* **106**, 28 (1973).

⁵⁾ Die exakte Konformation von A ist unbekannt, aber es scheint ein Beispiel für Typ I zu sein: R. Gleiter, E. Heilbronner, L. A. Paquette, G. L. Thompson und R. E. Wingard, *Tetrahedron* **29**, 565 (1973).



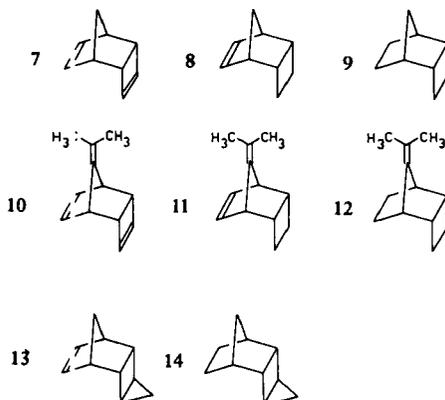
⁶⁾ F. Brogli, W. Eberbach, E. Haselbach, E. Heilbronner, V. Hornung und D. M. Lemal, *Helv. Chim. Acta* **56**, 1933 (1973).

des Maximums einer Photoelektronenbande ($IP_{j,v}$) entspricht der Energie ϵ_j des Orbitals Ψ_j^v , aus dem das Photoelektron im Ionisationsprozeß entfernt wird:

$$\epsilon_j = -IP_{j,v}.$$

Homokonjugation in 7

Das Spektrum von 7 weist zwei tiefliegende PE-Banden auf, die nur um 0.33 eV voneinander getrennt sind (Tab. 1). Es ist naheliegend, daraus auf zwei π -Ionisationsprozesse zu schließen. Im Gegensatz dazu beträgt der Abstand der ersten beiden Ionisationspotentiale von 6 1.2 eV⁶⁾. Diese Differenz von 0.9 eV läßt in 7 einander entgegenwirkende Effekte vermuten.



Obwohl das π -Ionisationspotential von 15 (π_b) nicht gemessen wurde, läßt sich ein vernünftiger Wert dafür durch Mittelung der bekannten Daten für 16⁶⁾ und 17⁴⁾ erhalten, d. h. 9.12 eV. Bei der Diskussion des Spektrums von 6 wurde der Basisenergie der π_+ - und π_- -

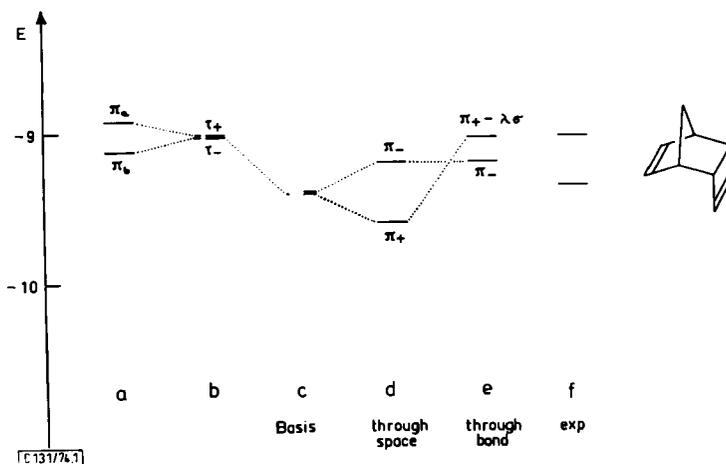


Abb. 1. Korrelationsdiagramm für die Orbitalsequenz in 7. Energien in eV. $|\lambda| < 1$. Zu den einzelnen Kolonnen siehe Text

Kombination der Wert $A = -9.23$ eV zugeordnet⁶). Diese Energie liegt um 0.38 eV tiefer als das Mittel der Ionisationspotentiale der beiden Monoene, die sich von **6** ableiten. Deshalb werden auch die Basisenergien von **7** (Abb. 1, Kolonne c) um 0.38 eV stabilisiert sein gegenüber $(IP_1(\mathbf{8}) + IP_1(\mathbf{15}))/2$, also

$$A(\pi_+) = A(\pi_-) = -9.40 \text{ eV} \quad (1)$$

Ein Vergleich mit den Basisenergien der Diene **4** bzw. **5** ($A(\pi) = -9.6$ eV⁴) zeigt den destabilisierenden Einfluß des vergrößerten σ -Gerüsts an.

Die Größenordnung der intramolekularen Wechselwirkungen in **7** abzuschätzen, bereitet keine Schwierigkeiten, da verlässliche Werte in der Literatur bereits vorliegen. Der through-space-Effekt wird durch den Parameter $B_{ab} = \langle \pi_a | \hat{g} | \pi_b \rangle = -0.2$ eV beschrieben, welcher für **4** abgeleitet wurde^{4,7}). Damit erhält man die Kombinationen π_+ bzw. π_- bei -9.60 eV bzw. -9.20 eV (Abb. 1, Kolonne d). Der through-bond-Effekt, der unverfälscht am Dien **6** untersucht werden kann, läßt sich durch einen formalen Parameter B darstellen, in welchem das Mischen von π_+ bzw. π_- mit σ - und σ^* -Orbitalen zum Ausdruck kommt. Im Fall von **6** erhält man den Wert $B = 0.56$ eV⁶). Die Stabilisierung von π_- durch ein geeignetes σ^* -Orbital spielt nach unseren Erfahrungen zwar in **5** und **6**, nicht aber in **4** eine Rolle. Die endgültigen π -Orbitalenergien sind demnach

$$\begin{aligned} \epsilon(\pi_+) &= -9.04 \text{ eV} \\ \epsilon(\pi_-) &= -9.20 \text{ eV,} \end{aligned}$$

welche in den Kolonnen e und f der Abb. 1 mit den experimentellen Werten verglichen werden. Die Übereinstimmung ist gut und zeigt, daß das hier angewandte naive Modell innerhalb der Reihe der Diene **4**, **5**, **6** und **7** zu keinen Widersprüchen führt.

EHT- und CNDO/2-Rechnungen⁸) bestätigen diese einfachen Vorstellungen, indem auch sie für **7** zwei π -Orbitale im Abstand von 0.29 eV (EHT) bzw. 0.77 eV (CNDO/2) voraussagen. Ferner liefert das CNDO/2-Modell in Übereinstimmung mit Abb. 1 die Sequenz $\pi_+ > \pi_-$ der pseudosymmetrischen π -Orbitale, während die EHT-Rechnung weitgehend auf die π -Bindungen lokalisierte (jedoch in C_s symmetriegerichte) Orbitale ergibt und für die erste angeregte $\pi-\pi^*$ -Konfiguration eine bindende Beziehung zwischen den Doppelbindungen herstellt, in Einklang mit dem experimentellen photochemischen Verhalten von **7**⁹). Hypostrophen (**18**) hingegen, mit einer berechneten und beobachteten Sequenz $\pi_{ss} > \pi_{sa}$ ¹⁰), ließ sich bislang photochemisch nicht in das Pentaprisman überführen¹¹).

⁷) In **3** ist das Verhältnis der Überlappungsintegrale zwischen benachbarten und gegenüberliegenden π -Bindungen $S_{1,2}/S_{1,3} = 0.074/0.04$ ³). Mit $B_\alpha = \langle \pi_1 | \hat{g} | \pi_2 \rangle = -0.68$ eV, das hier als reiner through-space-Effekt interpretiert wird, erhält man $B_y^{\text{th.sp.}} = \langle \pi_1 | \hat{g} | \pi_3 \rangle \approx -0.3$ eV für die Wechselwirkung durch den Raum zwischen gegenüberliegenden π -Bindungen in **3**. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit $B_y^{\text{th.sp.}} = -0.2$ eV von **4**⁴).

⁸) R. Hoffmann, J. Chem. Phys. **39**, 1397 (1963); J. A. Pople und G. A. Segal, ebenda **44**, 3289 (1966).

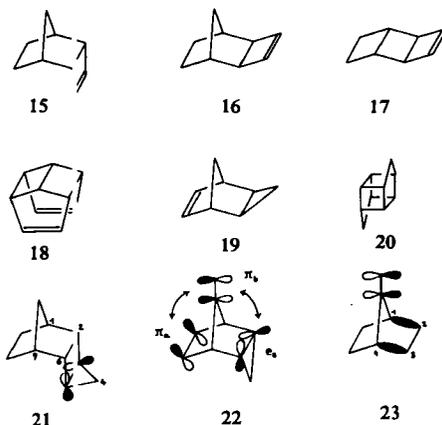
⁹) C. M. Anderson, J. B. Bremner, I. W. McCay und R. N. Warrener, Tetrahedron Lett. **1968**, 1255; S. Masamune, H. Cuts und M. G. Hogben, ebenda **1966**, 1017; R. D. Miller und D. Dolce, ebenda **1972**, 4541; J. C. Barborak und R. Pettit, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 3080 (1967); L. A. Paquette und J. C. Stowell, ebenda **92**, 2584 (1970).

¹⁰) W. Schmidt und B. T. Wilkins, Tetrahedron **28**, 5649 (1972).

¹¹) Siehe Fußnote 9 in Lit.¹⁰).

Homokonjugation in 13

Dreiringe sind unter bestimmten sterischen Voraussetzungen zur homokonjugativen Wechselwirkung mit τ -Bindungen befähigt¹²⁾. Der entsprechende Parameter in 19 wurde zu $B = -0.3$ eV bestimmt. Deshalb war eine direkte Kopplung zwischen e_s und π in 13 zu erwarten. Hinsichtlich einer möglichen Photoreaktion $13 \rightarrow 20$ ist das Resultat von Interesse¹³⁾.



Die erste Bande im PE-Spektrum von 14 ($IP_1 = 9.20$ eV) ist zweifellos der Ionisation aus dem symmetrischen Orbital 21 zuzuordnen, welches überwiegend in der zentralen C—C-Bindung des Bicyclo[2.1.0]pentan-Skeletts von 14 lokalisiert ist. Um festzustellen, wie dieses Orbital in 13 gestört wird, muß noch die unbeeinflusste Lage des π -Orbitals bekannt sein. Diese aber läßt sich aus 8 ablesen ($IP_1 = 8.92$ eV). Da nichtkonjugierte Dreiringe die π -Basisenergien praktisch nicht erniedrigen, andererseits die Stabilisierung von Walsh-Orbitalen durch eine π -Bindung (auch nichtkonjugiert) etwa 0.1 eV beträgt, erhält man:

$$\begin{aligned} A(\pi) &= -8.92 \text{ eV} \\ A(e_s) &= -9.30 \text{ eV} \end{aligned} \quad (2)$$

Mit den Daten aus Tab. 1 errechnet sich daraus $B = \langle \pi | \hat{H} | e_s \rangle = -0.18$ eV. Dabei wird das negative Vorzeichen für B gewählt, da nach einer EHT-Rechnung die Kombination mit dem Knoten zwischen π und e_s die höhere Energie besitzt, d. h. die kaum meßbare Wechselwirkung ist through-space-kontrolliert. Hält man sich vor Augen, daß der Winkel zwischen dem Walsh-Orbital 21 und dem σ -Orbital der 1,2- bzw. 6,7-Bindung für die wechselseitige Überlappung ungünstiger ist als bei dem π -Orbital in 7, so läßt sich der geringere Einfluß der through-bond-Kopplung in 13 verstehen.

12) 12a) P. Bischof, E. Heilbronner, H. Prinzbach und H.-D. Martin, *Helv. Chim. Acta* **54**, 1072 (1971). — 12b) P. Bückmann und M. Klessinger, *Angew. Chem.* **84**, 543 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 524 (1972), *Chem. Ber.* **107**, 1108 (1974).

13) Photoexperimente werden z. Zt. durchgeführt: H. Prinzbach und G. Sedelmeier, persönliche Mitteil.

Der fast verschwindende Parameter B , der für **13** gefunden wird, ist deutlich kleiner als derjenige von **19**, was u. a. auf den größeren räumlichen Abstand in **13** zurückzuführen ist (etwa 2.75 Å gegenüber 2.46 Å¹⁴).

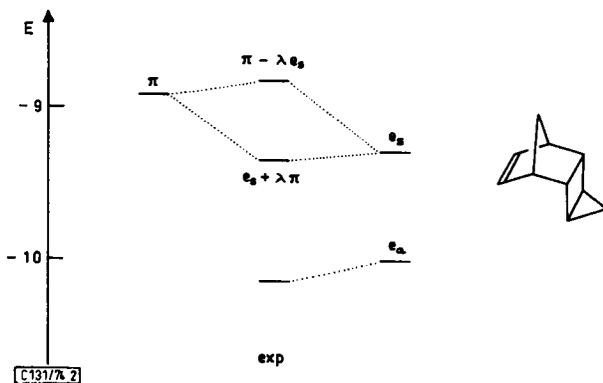


Abb. 2. Homokonjugation in **13**. Energien in eV.
 $0 < \lambda < 1$. Zu den Basisenergien π , e_s , e_a siehe Text

Homokonjugation in **10**

Der Einfluß, den sp^2 -Zentren (z. B. π_b in **22**) in der 7-Position des Norbornan-gerüsts auf andere ungesättigte Funktionen (π_a oder e_s in **22**) im Molekül ausüben können, ist durch zahlreiche Arbeiten belegt¹⁵). Weniger Beachtung hingegen hat die Wechselwirkung mit den 1,2- bzw. 3,4- σ -Bindungen gefunden (siehe **23**)¹⁶). In den σ -gekoppelten π -Orbitalen von 7 sollten sich derartige Effekte jedoch bemerkbar machen, wenn, wie in **10**, eine Isopropylidengruppe eingebaut wird.

Da die Isopropylidengruppe die beiden π -Orbitalenergien von 7 (π_+ , π_- bzw. π_a , π_b) um 0.1 eV destabilisiert^{15c}), andererseits die Einführung einer Cyclobutendoppelbindung in **11** die Energie des exocyclischen π_c -Orbitals um δ_γ ³), also etwa 0.1 eV, absenkt, ergeben sich die Basisenergien für **10** zu:

$$\begin{aligned} A(\pi_+) &= -9.03 + 0.1 = -8.93 \text{ eV} \\ A(\pi_-) &= -9.36 + 0.1 = -9.26 \text{ eV} \\ A(\pi_c) &= -8.39 - 0.1 = -8.49 \text{ eV} \end{aligned} \quad (3)$$

Die Abweichungen δE der an **10** gemessenen Orbitalenergien von diesen Werten (3) sind demnach auf Wechselwirkungen von π_c mit dem π - und σ -Anteil des Norbornan-gerüsts in **10** zurückzuführen:

$$\begin{aligned} \delta E(\pi_+) &= -0.01 \text{ eV} \\ \delta E(\pi_-) &= -0.26 \text{ eV} \\ \delta E(\pi_c) &= +0.16 \text{ eV} \end{aligned} \quad (4)$$

Die Tatsache, daß das von π_c energetisch weiter entfernte Orbital π_- stärker abgesenkt wird als π_+ , läßt sich durch Beteiligung der 1,2- und 5,6- σ -Orbitale verstehen. Legen wir das qualitative Modell von **7** zugrunde, so mischt π_c σ - und π -bindend mit

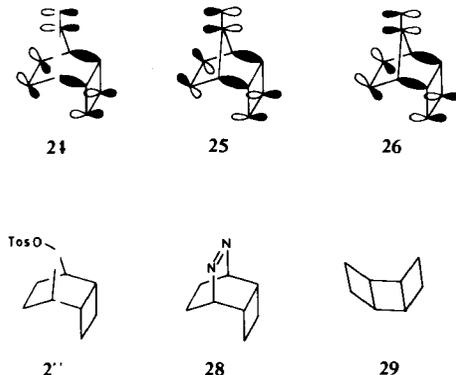
¹⁴) A. C. McDonald und J. Trotter, Acta Crystallogr. **18**, 243 (1965).

¹⁵) ^{15a}) H. Tanida, T. Tsuji und T. Irie, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 1953 (1967). — ^{15b}) M. A. Battiste, C. L. Deyrup, R. E. Pincock und J. Haywood-Farmer, ebenda **89**, 1954 (1967). —

^{15c}) E. Heilbronner und H.-D. Martin, Helv. Chim. Acta **55**, 1490 (1972). — ^{15d}) R. Hoffmann, Tetrahedron Lett. **1965**, 3819.

¹⁶) R. Hoffmann, P. D. Mollère und E. Heilbronner, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 4860 (1973).

π_- (siehe 24), π_- hingegen σ - und π -antibindend mit π_c (siehe 26). π_+ andererseits zeigt π -bindende und σ -antibindende Wechselwirkung mit π_c (siehe 25), wodurch sich die Orbitalenergie praktisch nicht ändert (Abb. 3).



EHT-Rechnungen stützen diese qualitativen Betrachtungen beträchtlich. Die π -Orbitalenergien betragen danach für 7: -12.27 , -12.56 eV, für 10: -12.18 , -12.28 , -12.73 eV. IP_1 (7) und IP_2 (10) sind somit nahezu identisch, in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten.

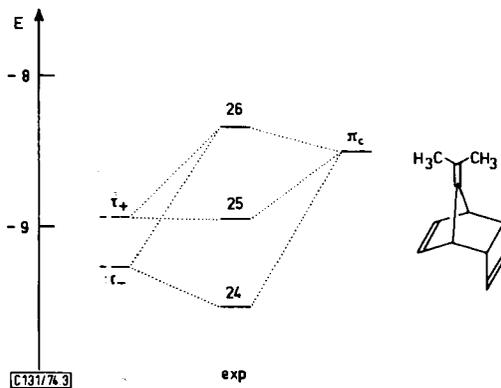


Abb. 3. Korrelationsdiagramm für die Orbitalsequenz in 10. Zu den Basisenergien π_+ , π_- , π_c siehe (3) und Text. Die drei höchsten besetzten Orbitale von 10 sind in 24, 25 und 26 dargestellt. Energien in eV

Eine weitere Stütze für die in Abb. 1 und 3 vorgeschlagene Sequenz bietet der Vergleich der Systeme 29/9 und 4/7. Die beiden höchsten besetzten σ -Orbitale von 29 (b_2 bzw. a_2^{17}) erfahren beim Übergang $29 \rightarrow 9$ eine Stabilisierung um 0.47 bzw. 0.22 eV ($b_2 \rightarrow a'$, $a_2 \rightarrow a''$). Bemerkenswerterweise werden das dritte und vierte Orbital von 4 beim Übergang nach 7 um fast die gleichen Beträge abgesenkt, während die beiden höchsten besetzten Orbitale von 4 und 7 praktisch die gleiche Energie besitzen. Dies läßt mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Sequenz $\pi > \pi > \sigma > \sigma$ sowohl in 4 als auch in 7 schließen (Abb. 4).

¹⁷⁾ Siehe Formelbilder 11 und 12 in Lit. 4).

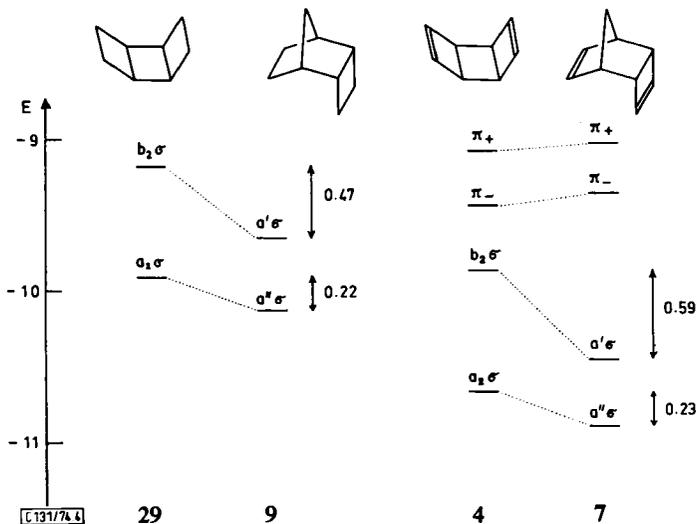


Abb. 4. Vergleich der experimentellen Orbitalenergien (in eV) von **29** mit **9** bzw. **4** mit **7**

Es ist sinnvoll, die Ergebnisse in folgenden vier Punkten zusammenzufassen:

a) Eine zu **4** analoge Analyse des PE-Spektrums von **7** (Abb. 1) weist den beiden höchsten besetzten Orbitalen überwiegenden π -Charakter zu und macht die Sequenz $\pi_+ > \pi_-$ wahrscheinlich.

b) Diese Zuordnung deckt sich mit dem Spektrum der Isopropylidenverbindung **10**. Die Tatsache, daß das erste Ionisationspotential von **7** praktisch mit dem zweiten Ionisationspotential von **10** übereinstimmt, stützt ebenfalls die Sequenz $\pi_+ > \pi_-$ für **7** (Abb. 3). Das Prinzip, Orbitalsequenzen durch Einbau weiterer funktioneller Gruppen experimentell zu bestimmen^{15c)}, bewährt sich also auch im Fall von **7**.

c) Der Vergleich der gesättigten Tricyclen **29** und **9** und der Diene **4** und **7** weist ebenfalls darauf hin, daß die Sequenz in den beiden letzteren Verbindungen die gleiche ist, und daß die π -Aufspaltung praktisch unverändert etwa 0.3 eV beträgt (Abb. 4)¹⁸⁾.

d) Das Dien **7** unterscheidet sich somit ebenso deutlich von seinem Stereoisomeren **6**⁶⁾, wie es auch schon bei den beiden Dimeren des Cyclobutadiens **4** und **5** beobachtet wurde⁴⁾.

Homokonjugation mit Cyclobutanen

Die Fähigkeit des Cyclobutanrings zur Nachbargruppenbeteiligung mit ungesättigten Zentren ist deutlich geringer als die des Cyclopropanrings. Die bislang vorliegenden Ergebnisse stützen sich auf Messungen der Solvolysengeschwindigkeit z. B. von **27**

¹⁸⁾ Eine π -Aufspaltung von gleicher Größenordnung wird auch in dem strukturell verwandten Dien **B** beobachtet ($IP_{1,v} \approx 8.6$ eV, $IP_{2,v} \approx 8.8$ eV, $IP_{3,v} = 10.28$ eV), welches keine vier-



gliedrigen Ringe aufweist und deshalb keinen Zweifel an der Natur der beiden höchsten besetzten Orbitale läßt: E. Heilbronner, persönliche Mitteilung.

bzw. der Thermolysegeschwindigkeit von **28**¹⁹⁾. Da die Photoelektronenspektroskopie mit Erfolg zur semiquantitativen Untersuchung der Wechselwirkung bei Cyclopropanen eingesetzt wurde^{12,15c)}, können auch die in dieser Arbeit vorliegenden Resultate mit derartigen Messungen verglichen werden.

Im folgenden wird eine rein phänomenologische Betrachtung bevorzugt. Durch eine Gegenüberstellung analoger Dreiring- und Vierringverbindungen werden die Unterschiede sofort deutlich. Als nützlich semiquantitatives Maß einer homokonjugativen Wechselwirkung kann die Differenz

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon(e_s) - \varepsilon(e_a)$$

angegeben werden. Hierbei ist $\varepsilon(e_s)$ bzw. $\varepsilon(e_a)$ die gemessene Orbitalenergie des symmetrischen bzw. antisymmetrischen Walsh-Orbitals des drei- oder viergliedrigen Ringes.

In allen zur Diskussion stehenden Verbindungen ist aus Symmetriegründen lediglich e_s zur Wechselwirkung befähigt, während induktive Störungen sich annähernd gleichartig auf e_s und e_a auswirken. Falls man also $\Delta\varepsilon$ in bezug auf eine Referenzverbindung reduziert findet, weist dies auf Homokonjugation hin. Andererseits kann auch bei invariantem $\Delta\varepsilon$ durch eine Destabilisierung der π -Orbitale auf eine vorliegende Wechselwirkung geschlossen werden.

In Abb. 5 sind die beiden *endo*-Tricyclen **31** und **11** einander gegenübergestellt.

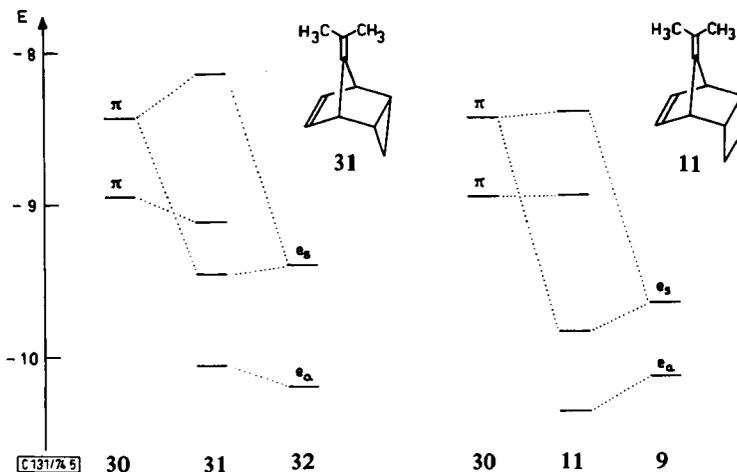
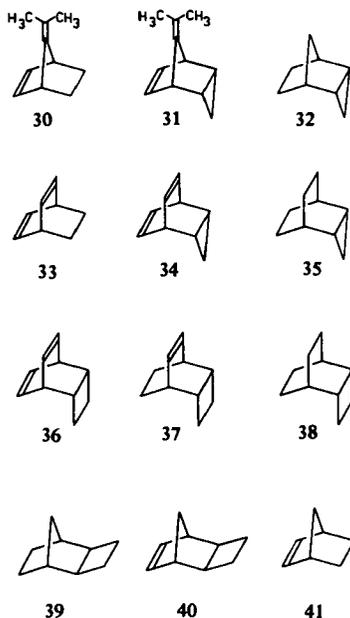


Abb. 5. Vergleich der homokonjugativen Wechselwirkung eines *endo*-ständigen Cyclopropan-^{15c)} bzw. Cyclobutanringes mit der exocyclischen Doppelbindung in der 7-Position des Norbornangerüsts. Die Niveaus entsprechen den experimentellen Ionisationspotentialen in eV

Eine geringere Destabilisierung des π -Niveaus bei **11** im Vergleich zu **31** und die gleichbleibende Differenz $\Delta\varepsilon$ im Fall von **9/11** gegenüber der Reduzierung von $\Delta\varepsilon$ bei **31/32** stellen die deutlichsten Unterschiede dar. Damit ist das geringere Vermögen des

¹⁹⁾ L. A. Paquette und M. J. Erstein, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 6717 (1973), und dort angegebene Literaturhinweise.

Cyclobutanringes zu homokonjugativer Wechselwirkung, sofern es die in **11** bzw. **27** dargestellte Topologie betrifft, auch photoelektronenspektroskopisch nachgewiesen. Die Gründe liegen zweifellos in dem gegenüber Cyclopropanen beträchtlich veränderten Charakter der Cyclobutanvalenzorbitale²⁰⁾.



Ähnliche Ergebnisse wurden von *Bruckmann* und *Klessinger*^{12b)} für die Bicyclo[2.2.2]octan-Systeme **33**–**38** erhalten (Abb. 6). Die Beobachtungen, die hinsichtlich $\Delta\varepsilon$ und $\varepsilon(\pi)$ gemacht werden können, decken sich völlig mit denen der Abb. 5.

Die stereoelektronischen Voraussetzungen für eine effektive Homokonjugation des Cyclobutanringes lassen sich am Beispiel der Tricyclen **8** und **40** demonstrieren. Ähnlich den entsprechenden Cyclopropanverbindungen^{12a)} läßt sich in **40** das Mischen von σ_s und π nachweisen, während ein praktisch unverändertes $\Delta\varepsilon$ und $\varepsilon(\pi)$ in **8** (gegenüber **9** bzw. **41**) die Abwesenheit eines solchen Effektes andeuten (Abb. 7). Das *exo*-Tricyclononon **40** scheint bisher überhaupt die einzige Verbindung zu sein, in welcher Homokonjugation mit einem Cyclobutanring sowohl an $\Delta\varepsilon$ als auch an $\varepsilon(\pi)$ deutlich zu erkennen ist. In den Beispielen der Abb. 5 und Abb. 6 ist dieser Effekt merklich geringer ausgeprägt.

In Tab. 2 sind die Differenzen $\Delta\varepsilon$ für die hier diskutierten Verbindungen angegeben. In den drei Gruppen fällt eine deutliche Reduzierung von $\Delta\varepsilon$ nur bei dem Paar **39/40** auf. In allen andern Fällen zeigt diese Observable schwache oder keine homokonjugativen Effekte an.

²⁰⁾ *L. Salem*, Chem. Brit. **5**, 449 (1969); *R. Hoffmann* und *R. B. Davidson*, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 5699 (1971); *P. Bischof*, *E. Haselbach* und *E. Heilbronner*, Angew. Chem. **82**, 952 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 953 (1970); *A. Veillard* und *G. Del Re*, Theor. Chim. Acta **2**, 55 (1964).

Tab. 2. $\Delta\varepsilon = \varepsilon(e_s) - \varepsilon(e_a)$ in eV

Verbindung	7	8	9	10	11	36	37	38	39	40
$\Delta\varepsilon$	0.44	0.46	0.48	0.55	0.52	0.50	0.40	0.45	0.70	0.40

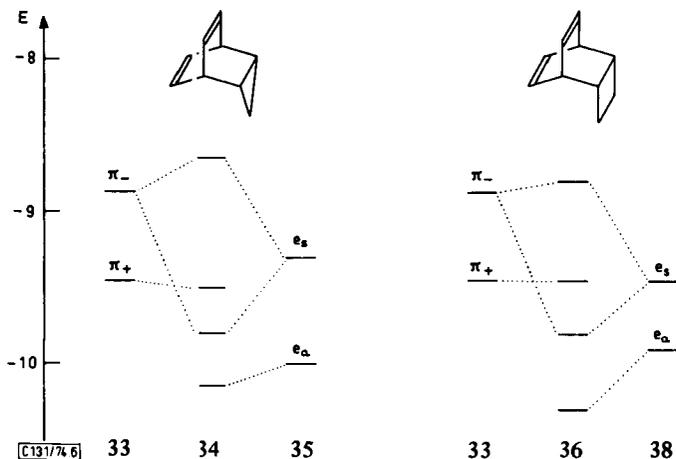


Abb. 6. Vergleich der homokonjugativen Wechselwirkung von Cyclopropan- und Cyclobutanringen im Bicyclo[2.2.2]octan-System. Experimentelle Werte in eV nach *Bruckmann* und *Klessinger*^{12b)}

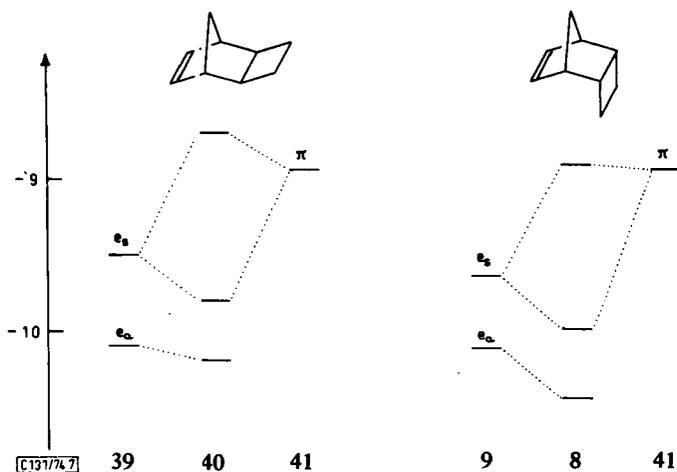


Abb. 7. Homokonjugation im *endo*- und *exo*-Tricyclononen **8** bzw. **40**⁶⁾. Die Niveaus entsprechen den experimentellen Ionisationspotentialen in eV

Angeregte Zustände und Photochemie von **7** und **18**

Das photochemische Verhalten von *syn*-konfigurierten Dienen, wie **1**, **4**, **7** und **18**, wird noch nicht in allen Einzelheiten verstanden.

Während **4** und **18** sich bislang offenbar nicht photocyclisieren lassen^{11, 21)}, zeigt **7** „normale“⁹⁾, **1** hingegen gekreuzte²²⁾ intramolekulare Photocycloadditionen. Für das Ausbleiben einer Cubanbildung bei **4** hatten wir⁴⁾ und *Iwamura et al.*²¹⁾ elektronische Faktoren, allerdings unterschiedlicher Art, zur Begründung vorgeschlagen. Trotzdem bleibt die Frage bestehen, warum die strukturell ähnlichen Diene vom Typ **7** bei direkter und sensibilisierter Bestrahlung die Homocubane ergeben⁹⁾, obwohl nach den photoelektronenspektroskopischen Untersuchungen sowohl in **4** und **18** als auch in **7** das höchste besetzte π -Orbital die π_+ -Kombination darstellt.

Um einen Einblick in die Natur der angeregten Zustände von **7** und **18**, welche unterschiedliches Verhalten bei Belichtung zeigen, zu gewinnen, haben wir diese beiden Molekeln mit einem CNDO/2-CI-Modell⁸⁾ untersucht.

Es wurde die Parameterisierung von *Clark und Ragle*²³⁾ verwendet. Sie vermag die Ionisationspotentiale von Äthylen und Benzol sehr gut zu reproduzieren. Für die Einzentrenterme $U_{\mu\mu}$, welche durch

$$U_{\mu\mu} = -1/2(I_{\mu} + A_{\mu}) - (Z_A - 1/2)\gamma_{AA}$$

gegeben sind, werden folgende Werte angenommen:

$$U_{1s1s}(\text{H}) = -13.06 \text{ eV}$$

$$U_{2s2s}(\text{C}) = -67.6 \text{ eV}$$

$$U_{2p2p}(\text{C}) = -61.7 \text{ eV}$$

Die Bindungsparameter β_A° , welche für die Berechnung der Resonanzintegrale

$$\beta_{\mu\nu} = 1/2(\beta_A^{\circ} + \beta_B^{\circ})S_{\mu\nu}$$

benötigt werden, sind:

$$\beta_{\text{H}}^{\circ} = -9.0 \text{ eV} \quad \beta_{\text{C}}^{\circ} = -11.15 \text{ eV.}$$

Für das CI-Verfahren werden nur einfach angeregte Konfigurationen verwendet, die die vorgegebene Grenze von 8.0 eV nicht überschreiten. Der Abstand zwischen den Doppelbindungen wurde bei **7** zu 2.73 Å, bei **18** zu 2.72 Å gewählt.

In Tab. 3 sind die Resultate für die drei ersten Singulett- bzw. Triplett-Übergänge von **7** und **18** angeführt.

Hierbei bedeuten e_a und e_s die Walsh-Orbitale des Cyclobutanringes in **7**, π_+ bzw. π_- die zwischen den Doppelbindungen in **7** und **18** bindenden bzw. antibindenden π -Kombinationen. Diese begrenzte CI-Behandlung zeigt, daß die Konfigurationswechselwirkung bei **7** natürlich eine größere Rolle spielt als bei **18** (reduzierte Symmetrie in **7**!). Während bei den ersten angeregten Singulett-Zuständen von **7** in diesem Modell die $\pi-\pi^*$ -Übergänge nur unwesentlich beteiligt sind, stellt der Triplett-Zustand bei 4.70 eV eine Mischung aus gleichen Teilen ($\pi_+ \rightarrow \pi_+^*$)- und ($\pi_+ \rightarrow \pi_-^*$)-Konfiguration dar. Bei **18** hingegen zeigen der Singulett-Zustand bei 5.95 eV und der Triplett-Zustand bei 5.44 eV überwiegenden ($\pi_+ \rightarrow \pi_-^*$)-Charakter. Über den $1\pi-\pi^*$ -Übergang von **7** können mit dieser CI-Basis keine Aussagen gemacht werden.

²¹⁾ *H. Iwamura, H. Kihara, K. Morio und T. L. Kunii*, Bull. Chem. Soc. Japan **46**, 3248 (1973).

²²⁾ *I. Haller und R. Srinivasan*, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 5084 (1966); *G. M. Whitesides, G. L. Goe und A. C. Cope*, ebenda **91**, 2608 (1969).

²³⁾ *P. A. Clark und J. L. Ragle*, J. Chem. Phys. **46**, 4235 (1967).

Tab. 3. Berechnete erste drei Singulett- und Triplett-Übergänge für 7 und 18

	Singulett				Triplett			
	eV	nm	Charakter	%	eV	nm	Charakter	%
7	4.71	262	$\pi_a \rightarrow \pi^*$	34	4.56	271	$e_a \rightarrow \pi^*$	34
			$\pi_a \rightarrow \pi^*_+$	53			$e_a \rightarrow \pi^*_+$	53
	5.88	211	$\pi_a \rightarrow \pi^*$	29	4.70	263	$\pi_+ \rightarrow \pi^*$	46
			$\pi_a \rightarrow \pi^*_+$	21			$\pi_+ \rightarrow \pi^*_+$	47
	6.33	196	$\pi_s \rightarrow \pi^*$	23	5.70	217	$e_a \rightarrow \pi^*$	29
			$\pi_s \rightarrow \pi^*_+$	38			$e_a \rightarrow \pi^*_+$	18
$\tau_+ \rightarrow \pi^*$			15					
18	5.78	214	$\tau \rightarrow \sigma^*$	92	5.44	228	$\pi_+ \rightarrow \pi^*$	84
	5.95	208	$\tau_+ \rightarrow \pi^*$	71	5.56	222	$\pi_+ \rightarrow \pi^*_+$	49
							$\sigma \rightarrow \pi^*$	23
	6.06	204	$\tau_+ \rightarrow \sigma^*$	98	5.81	213	$\pi_+ \rightarrow \sigma^*$	98

Die Chancen für eine intramolekulare Photocycloaddition sollten demnach aus dem ${}^3\pi-\pi^*$ -Zustand von 7 größer sein als aus dem ${}^1\pi-\pi^*$ - oder ${}^3\pi-\pi^*$ -Zustand von 18.

H.-D. M. dankt den Herren Prof. Dr. E. Heilbronner und Prof. Dr. H. Prinzbach sehr herzlich für die Förderung dieser Arbeiten, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung und dem Rechenzentrum der Universität Freiburg für die gewährte Rechenzeit.

Experimenteller Teil

Die PE-Spektren wurden mit einem PS-15 Photoelektronenspektrometer der Perkin Elmer Ltd. (Beaconsfield, England) aufgenommen. Die Verbindungen 7, 8, 9, 10, 13 und die partiell hydrierten Kohlenwasserstoffe 11, 12, 14 wurden nach Literaturvorschriften hergestellt²⁴⁾.

²⁴⁾ R. R. Sauers, S. B. Schloberg und P. E. Pfeffer, *J. Org. Chem.* **33**, 2175 (1967); G. F. Emerson, L. Watts und R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 131 (1965); E. K. G. Schmidt, L. Brener und R. Pettit, ebenda **92**, 3240 (1970); J. E. Baldwin und R. K. Pinschmidt, ebenda **92**, 5247 (1970); J. G. Kuderna, J. W. Sims, J. F. Wikstrom und S. B. Soloway, ebenda **81**, 382 (1959); E. J. Corey, W. L. Mock und D. J. Pasto, *Tetrahedron Lett.* **1961**, 347.