

Zur Frage der Homokonjugation in Triquinacen und 2a,4a,8a,8b-Tetrahydrocyclopent[cd]azulen. Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen

Peter Bischof ^{*)}, Dieter Bosse ^{**)}, Rolf Gleiter ^{*)}*, Michael J. Kukla ^{***)}, Armin de Meijere ^{**)} und Leo A. Paquette ^{***)}

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt ^{*)},
D-6100 Darmstadt, Petersenstr. 15,

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen ^{**)}, und

Department of Chemistry, The Ohio State University, Columbus, Ohio, USA ^{***)}

Eingegangen am 3. Oktober 1974

Die Photoelektronenspektren von Dihydrotriquinacen (3) und 2a,4a,8a,8b-Tetrahydrocyclopent[cd]azulen (4) wurden untersucht. Das Wechselwirkungsintegral, das die Homokonjugation zwischen den isolierten Doppelbindungen in 3 und 4 beschreibt, beträgt $\beta' > -0.35$ eV. Das Wechselwirkungsintegral zwischen dem a'' -Orbital des Butadienteils und der a'' -Kombination der isolierten Doppelbindungen in 4 läßt sich mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie nicht bestimmen.

On the Homoconjugation in Triquinacene and 2a,4a,8a,8b-Tetrahydrocyclopent[cd]azulene. Photoelectronspectroscopic Investigations

The photoelectron spectra of dihydrotriquinacene (3) and 2a,4a,8a,8b-tetrahydrocyclopent[cd]azulene (4) have been investigated. The resonance integral which is a measure for the homoconjugation between the isolated double bonds in 3 and 4 was found to be $\beta' > -0.35$ eV. The interaction integral between the a'' orbital of the butadiene moiety and the a'' linear combination of the isolated double bonds in 4 can not be determined by means of photoelectron spectroscopy.

Winsteins Konzept der Homokonjugation ¹⁾ hat sich als sehr brauchbar bei der qualitativen Beschreibung von solchen π -Systemen erwiesen, bei denen die π -Bindungen durch sp^3 -hybridisierte Zentren voneinander getrennt sind. Dieses Konzept hat zur Synthese zahlreicher neuer Verbindungen und zu Versuchen geführt, die Homokonjugation nachzuweisen.

Das klassische Beispiel eines neutralen Systems, das Homokonjugation zeigen kann, ist das *cis,cis,cis*-1,4,7-Cyclononatrien (1) ^{2,3)}. Anhand des Photoelektronenspektrums (PES) von 1 wurde gezeigt ⁴⁾, daß sich die PE-Spektroskopie gut zum Nachweis der Homokonjugation eignet, sofern Koopmans' Theorem ⁵⁾ gilt und die Energien der einzelnen π -Basisorbitale nahezu gleich sind ⁴⁾.

¹⁾ S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 6524 (1959); Quart. Rev. **23**, 141 (1969).

²⁾ P. Radlick und S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 344 (1963); K. G. Untch, ebenda **85**, 345 (1963).

³⁾ W. R. Roth, Liebigs Ann. Chem. **671**, 10 (1964).

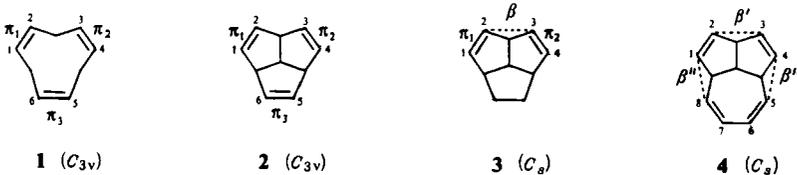
⁴⁾ P. Bischof, R. Gleiter und E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta **53**, 1425 (1970).

⁵⁾ T. Koopmans, Physica **1**, 104 (1934); W. G. Richards, J. Mass. Spectrom. Ion Phys. **2**, 419 (1969).

Die Basisorbitale in **1** sind drei bindende (π_1 , π_2 und π_3) und drei antibindende (π_1^* , π_2^* , π_3^*) Linearkombinationen aus den 2p-Atomorbitalen [z. B. $\pi_1 = 1/\sqrt{2}(\varphi_1 + \varphi_2)$ und $\pi_1^* = 1/\sqrt{2}(\varphi_1 - \varphi_2)$]. Die entsprechenden Orbitalenergien sind $\varepsilon_j = \alpha + \beta$ und $\varepsilon_j^* = \alpha - \beta$. Dabei ist $\alpha = \langle \varphi_\mu | H | \varphi_\mu \rangle$ und $\beta = \langle \varphi_\mu | H | \varphi_\nu \rangle$ mit $\mu, \nu = 1, 2; 3, 4$ und $5, 6$. Die Wechselwirkung zwischen den Basisorbitalen wird durch das Resonanzintegral $\beta_{\zeta,\lambda} = \langle \varphi_\zeta | H | \varphi_\lambda \rangle = \langle \varphi_1 | H | \varphi_6 \rangle = \langle \varphi_4 | H | \varphi_5 \rangle = \langle \varphi_2 | H | \varphi_3 \rangle = m \cdot \beta$ beschrieben. Dabei nimmt m Werte zwischen 0 und 1 an. Für $m = 0$ sind die Basisorbitale isoliert (keine Wechselwirkung) und für $m = 1$ ist die Wechselwirkung dieselbe wie bei direkter Verknüpfung der entsprechenden Zentren.

Das ZDO-Modell, auf dem diese Beschreibung beruht, setzt voraus, daß π - σ -Wechselwirkungen entweder nur eine untergeordnete Rolle spielen bzw. daß auftretende π - σ -Wechselwirkungen für alle π -Orbitale gleich sind.

Auch beim Triquinacen (2a,4a,6a,6b-Tetrahydrocyclopenta[cd]pentalen) (**2**), einem überbrückten *all-cis*-1,4,7-Cyclonatrien, wurde unter der Annahme von *Koopmans'* Theorem⁵⁾ die Homokonjugation PE-spektroskopisch nachgewiesen⁶⁾. Während bei **1** die Energiedifferenz der π -Niveaus $\Delta = |\varepsilon(\varepsilon(\pi)) - \varepsilon(a_1(\pi))| = 0.90 - 0.97$ eV beträgt, entsprechend einem Wechselwirkungsintegral $\beta_{\zeta,\lambda} = \langle \varphi_1 | H | \varphi_6 \rangle = \langle \varphi_4 | H | \varphi_5 \rangle = \langle \varphi_2 | H | \varphi_3 \rangle = -0.68$ eV, wurde Δ bei **2** zu $0.35 - 0.40$ eV angegeben⁵⁾.



Formal errechnet sich daraus das Wechselwirkungsintegral für **2** zu $\beta_{2,3} = \beta_{4,5} = \beta_{1,6} = -0.25$ bis -0.27 eV. Der Unterschied zwischen den Δ -Werten von **1** und **2** bei etwa gleichem Überlappungsintegral $\langle \varphi_\zeta | \varphi_\lambda \rangle$ wurde aufgrund von semiempirischen Rechnungen⁶⁾ an **2** durch eine größere Wechselwirkung zwischen $a_1(\pi)$ und $a_1(\sigma)$ im Vergleich zu $\varepsilon(\pi) - \varepsilon(\sigma)$ erklärt (vgl. auch Abb. 2). Dieser Unterschied führt dazu, daß das oben angegebene Wechselwirkungsintegral für **2** nur einen unteren Grenzwert darstellt. Bei **1** sind dagegen die σ - π -Wechselwirkungen zwischen den Orbitalen der irreduziblen Darstellungen A_1 und E vergleichbar.

Im Gegensatz zum PE-Spektrum von **1**, das unterhalb von 10 eV zwei Banden enthält, zeigt das PE-Spektrum von **2** nur *eine* wenig strukturierte breite Bande in diesem Bereich (vgl. Abb. 1). *Frost* und Mitarbb.⁶⁾ ordnen dieser Bande zwei Übergänge zu, was zu dem oben erwähnten Wechselwirkungsintegral $\beta_{\zeta,\lambda} = -0.25$ bis -0.27 eV führt. Eine zweite Möglichkeit der Zuordnung des PE-Spektrums von **2** ergibt sich, wenn man die 1. Bande nur dem Ionisationsvorgang aus einem $\varepsilon(\pi)$ -Orbital zuordnet und dem 2. Orbital ($a_1(\pi)$) ein Ionisationspotential von 10.4 eV zuschreibt. Bei dieser Zuordnung ergäbe sich für **2** eine ähnliche Aufspaltung Δ wie bei **1** (ca. 0.9 eV).

⁶⁾ J. C. Bünzli, D. C. Frost und L. Weiler, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1159.

Um zwischen beiden Zuordnungsmöglichkeiten zu unterscheiden, wurde das PE-Spektrum von Dihydrotriquinacen (**3**)⁷⁾ gemessen. Mit Hilfe der PE-Daten von **3** soll außerdem versucht werden, das PE-Spektrum von 2a,4a,8a,8b-Tetrahydrocyclopent[*cd*]azulen (**4**)⁸⁾ zuzuordnen. In **4** sind verschiedene Werte, β' und β'' , für die Homokonjugation zwischen den beiden isolierten Doppelbindungen einerseits und zwischen je einer Doppelbindung und der 2,3-Dieneinheit andererseits zu erwarten.

In Abb. 1 sind die PE-Spektren von **2**, **3** und **4** zusammengestellt. Die vertikalen Ionisierungsenergien von **3** und **4** sind in der Tabelle enthalten.

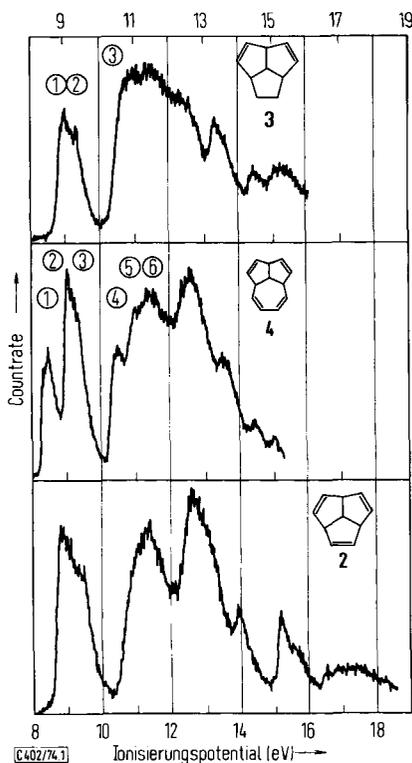


Abb.1. PE-Spektren von Dihydrotriquinacen (**3**), 2a,4a,8a,8b-Tetrahydrocyclopent[*cd*]azulen (**4**) und Triquinacen (**2**)

Tab. Vertikale Ionisationspotentiale $I_{v,j}$ und ihre Zuordnung zu Molekülorbitalen ψ_j .
Alle Werte in eV

Bande		1	2	3	4	5	6
3 (C_3)	$I_{v,j}$	9.00	9.35	10.70			
	Orbital	$a''(\pi)$	$a'(\pi)$	σ			
4 (C_3)	$I_{v,j}$	8.50	9.10	9.40	10.53	11.04	11.38
	Orbital	$a''(\pi)$	$a''(\pi)$	$a'(\pi)$	$a'(\pi)$	σ	σ

⁷⁾ R. Srinivasan, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 7542 (1970).

⁸⁾ L. A. Paquette und M. J. Kukla, unpublizierte Ergebnisse.

PE-Spektrum von 3

Auf der Grundlage von *Koopmans'* Theorem⁵⁾ ($-\varepsilon_j = I_{v,j}$) ordnen wir die Banden 1 und 2 im PE-Spektrum von **3** einer Ionisation aus je einem der beiden folgenden Molekülorbitale zu:

$$\psi(a') = \frac{1}{\sqrt{2}} (\pi_1 + \pi_2) = \frac{1}{2} (\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4) \quad (1)$$

$$\psi(a'') = \frac{1}{\sqrt{2}} (\pi_1 - \pi_2) = \frac{1}{2} (\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_4) \quad (2)$$

Die Energiedifferenz Δ zwischen den beiden Orbitalen beträgt:

$$\Delta = |\varepsilon(a'(\pi)) - \varepsilon(a''(\pi))| = 0.35 \text{ eV}$$

Sowohl eine Extended-Hückel (EH)-Rechnung⁹⁾ als auch eine CNDO/2¹⁰⁾-Rechnung ergeben, daß das π -Orbital mit A' -Symmetrie durch σ - π -Wechselwirkung stärker beeinflusst wird als das π -Orbital mit A'' -Symmetrie. Beide Rechenmethoden sagen außerdem für $I_v(a')$ ein höheres Ionisationspotential voraus.

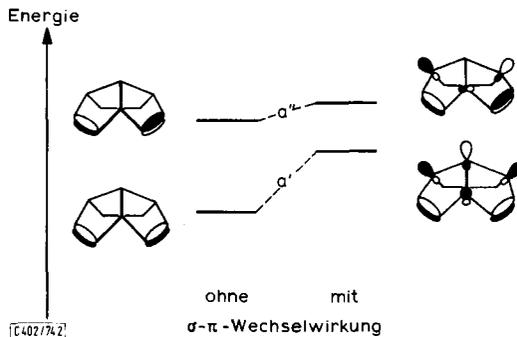


Abb. 2. Qualitatives Wechselwirkungsdiagramm zwischen den π -Orbitalen in Dihydroquinacen (**3**) und den σ -Orbitalen

Aus der Energiedifferenz $\Delta = 0.35 \text{ eV}$ errechnet sich ein Wechselwirkungsintegral $\beta_{2,3} = \langle \varphi_2 | H | \varphi_3 \rangle > -0.35 \text{ eV}$. Aufgrund der in Abb. 2 dargestellten unterschiedlichen π - σ -Wechselwirkung stellt der berechnete Wert nur eine untere Grenze dar.

Mit diesem Wert für $\beta_{2,3}$ ergibt sich für **2** die Orbitalenergiedifferenz

$$\Delta = \varepsilon(\pi) - \varepsilon(a_1(\pi)) > -0.57 \text{ eV}$$

In der Literatur⁶⁾ wurde ein Wert von $0.35 - 0.40 \text{ eV}$ angegeben. Infolge der starken Überlappung der beiden Banden, die den Ionisationsvorgängen aus einem $\varepsilon(\pi)$ - und einem $a_1(\pi)$ -Orbital entsprechen, und der zusätzlichen Verbreiterung der 1. Bande durch eine nicht aufgelöste *Jahn-Teller*-Aufspaltung ist dieses Ergebnis mit einem Meßfehler von mindestens 0.1 eV behaftet. Die von *Frost* und Mitarbb.⁶⁾ getroffene Zuordnung wird damit prinzipiell bestätigt.

⁹⁾ R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **39**, 1397 (1963); R. Hoffmann und W. N. Lipscomb, ebenda **36**, 2179, 3489 (1962); **37**, 2872 (1962).

¹⁰⁾ J. A. Pople und D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill, New York, N. Y. 1970, und dort zit. Lit.

PE-Spektrum von 4

In Abb. 3 sind die π -Banden von 4 mit denen von 3 und 1,3-Cycloheptadien (5)^{4, 11)} verglichen.

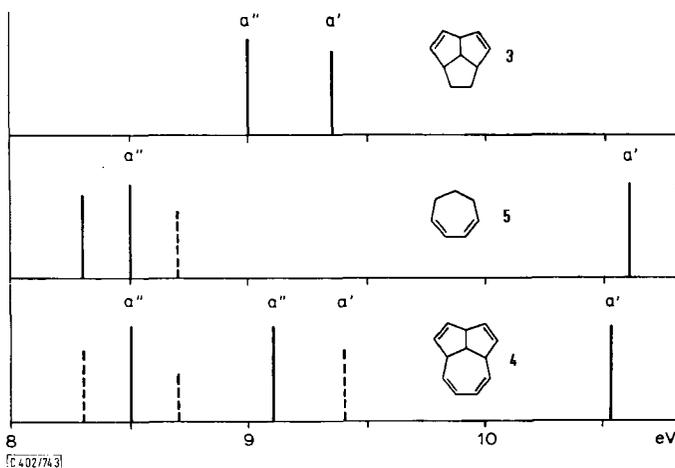


Abb. 3. Vergleich der PE-Spektren von 2a,4a,8a,8b-Tetrahydrocyclopent[cd]azulen (4) mit den PE-Spektren von Dihydroquinacenen (3) und 1,3-Cycloheptadien (5). Nur die π -Banden sind eingezeichnet. Die ausgezogenen Linien entsprechen einem deutlich sichtbaren Maximum, die gestrichelten Linien einer Schulter

Dieser Vergleich zeigt, daß sich die π -Banden des PE-Spektrums von 4 praktisch als eine Überlagerung der π -Banden der Spektren von 3 und 5 darstellen lassen. Dies bedeutet aber nicht unbedingt, daß $\beta'' = 0$ anzunehmen ist, wie im folgenden gezeigt wird.

Beschreiben wir das HOMO des Butadienteils näherungsweise als Linearkombination von 2p-Atomorbitalen

$$\psi'(a'') = 0.602(\varphi_5 - \varphi_8) + 0.372(\varphi_6 - \varphi_7) \quad (3)$$

dann erhalten wir für die Wechselwirkung zwischen $\psi'(a'')$ und $\psi(a'')$

$$\beta'' = \langle \psi'(a'') | H | \psi(a'') \rangle$$

$$\beta'' = 2 \cdot 0.602 \cdot 0.5 \cdot m \cdot \beta = 0.602 \cdot m \cdot \beta \quad (4)$$

Aus der gemessenen Aufspaltung $\Delta \approx 0.9$ eV der beiden a'' -Orbitale und dem Unterschied der Basisorbitalenergien¹¹⁾

$$\delta\epsilon \approx -8.3 + 9.0 = 0.7 \text{ eV}$$

errechnet sich

$$\beta'' = m'' \cdot \beta = \frac{1}{2} \sqrt{\Delta^2 - \delta\epsilon^2} = -0.28 \text{ eV} \quad (5)$$

Obwohl β'' fast so groß ist wie β' , läßt sich diese Wechselwirkung, wie Abb. 3 zeigt, mit Hilfe der PE-Spektroskopie nicht mehr nachweisen. Für $\beta'' = -0.28$ eV erhält man für m'' einen Wert von 0.1, wenn für β ein Wert von -2.5 eV eingesetzt¹¹⁾ wird. Auch hier stellt der erhaltene Wert nur einen unteren Grenzwert dar.

¹¹⁾ P. Bischof und E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta 53, 1677 (1970).

Die Wechselwirkung zwischen $\psi(a')$ des Butadienteils in **4** und $\psi(a')$ (1) läßt sich vernachlässigen, da die Energiedifferenz der Basisorbitale zu groß ist⁴⁾.

Das Ergebnis von Gl. (5) veranschaulicht die früher⁴⁾ getroffene Feststellung, daß sich Resonanzintegrale in homokonjugierten Verbindungen wie **1–4** mit Hilfe der PE-Spektroskopie nur dann bestimmen lassen, wenn die Energien der Basisorbitale praktisch gleich sind.

Experimenteller Teil

Die Darstellung der untersuchten Verbindungen **2** und **3** ist an anderer Stelle beschrieben^{12, 7)}. Die hier verwendete Probe von Dihydrotriquinacen (**3**)⁷⁾ erhielt man durch partielle katalytische Hydrierung (5% Palladium auf Kohle, Methanol) von Triquinacen und nachfolgende gaschromatographische Trennung der Produkte. Die Reinheit der Verbindungen wurde gaschromatographisch und anhand ihrer NMR-Spektren überprüft. Das NMR-Spektrum der verwendeten Probe von **3** stimmte mit den Literaturdaten⁷⁾ überein. Die PE-Spektren von **2–4** blieben auch bei mehrfachen Messungen unverändert.

Alle PE-Spektren wurden mit einem PS 18-Spektrometer der Firma Perkin Elmer mit He(I)-Lampe aufgenommen.

¹²⁾ T. Jacobsen, Acta Chem. Scand. **21**, 2235 (1967); A. de Meijere, D. Kaufmann und O. Schallner, Angew. Chem. **83**, 404 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 417 (1971).