

Photoelektronenspektren organischer Verbindungen, VIII¹⁾**7,8-Dimethylenbicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien und verwandte Verbindungen**

Hans-Ulrich Pfeffer^{*)}, Martin Klessinger^{*)}*, Gerhard Erker^{**)} und Wolfgang R. Roth^{**)}

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster^{*)},
D-4400 Münster, Orléans-Ring 23,
und Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum^{**)},
D-4630 Bochum-Querenburg, Universitätsstr. 150

Eingegangen am 27. Februar 1975

Die Photoelektronenspektren von vicinalen Dimethylderivaten des Cyclohexans und Cyclohexens, die durch eine Gruppe mit π -, Walsh- oder n-Orbitalen überbrückt sind (3–13), werden auf der Grundlage eines LCMO-Modells im Rahmen der HMO-Näherung diskutiert. Die homoconjugative Wechselwirkung zwischen dem semicyclischen Diensystem und einer weiteren Gruppe ist gering; ausgeprägtere Effekte treten auf, wenn wie im Falle des 7,8-Dimethylenbicyclo[2.2.2]octa-2,5-diens (3) oder des 5,6-Dimethylen-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-2-ens (12) eine Wechselwirkung mit zwei weiteren Gruppen möglich ist.

Photoelectron Spectra of Organic Compounds, VIII¹⁾**7,8-Dimethylenbicyclo[2.2.2]octa-2,5-diene and Related Compounds**

The photoelectron spectra of vicinal dimethylene derivatives of cyclohexane and cyclohexene bridged by a group with π -, Walsh, or n-orbitals (3–13) are discussed on the basis of a LCMO model within the HMO approximation. The homoconjugative interaction between the semicyclic diene and one other group is only slight; more pronounced effects are observed if an interaction with two other groups is possible, as in the case of 7,8-dimethylenbicyclo[2.2.2]octa-2,5-diene (3) or 5,6-dimethylene-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-2-ene (12).

Bicyclische Verbindungen mit vicinalen Dimethylengruppierungen sind geeignete Vorstufen für die Darstellung von Butatrienen²⁾ und kondensierten Cyclobutenen³⁾. Als stark gespannte Systeme sind Verbindungen mit semicyclischen Methylendoppelbindungen aber auch hinsichtlich ihrer Struktur von Interesse⁴⁾. So zeigen die Eigenschaften der Methylengruppe eine starke Abhängigkeit von der Ringgröße, wie etwa aus den Hydrisierwärmern⁵⁾, den Schwingungsfrequenzen⁶⁾, den Ionisierungsenergien⁷⁾ oder den ¹³C-

¹⁾ VII. Mitteil.: M. Klessinger, P. Asmus und U. Kraatz, *Tetrahedron* 31, 517 (1975).

²⁾ W. R. Roth, H. Humbert, G. Wegener, G. Erker und H.-D. Exner, *Chem. Ber.* 108, 1655 (1975).

³⁾ J. A. Elix, M. V. Sargent und F. Sondheimer, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 180 (1967); J. M. Garrett und G. J. Fonken, *Tetrahedron Lett.* 1969, 191.

⁴⁾ D. N. Butler und R. A. Snow, *Can. J. Chem.* 50, 795 (1972); 52, 447 (1974).

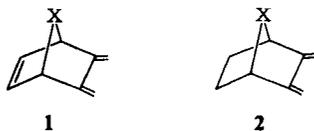
⁵⁾ K. B. Wiberg und R. A. Fenoglio, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 3395 (1968).

⁶⁾ B. Schrader, *Angew. Chem.* 85, 925 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 12, 884 (1973).

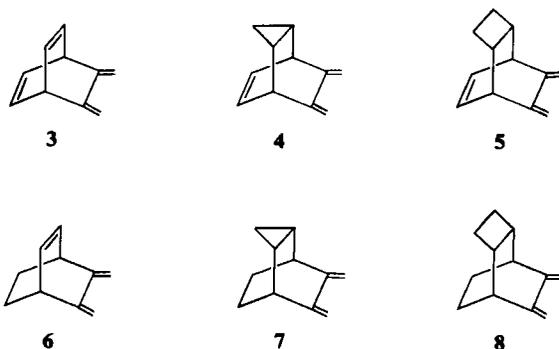
⁷⁾ D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker und C. R. Brundle, *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, Wiley-Interscience, London 1970.

^{13}C -Kopplungskonstanten⁸⁾ hervorgeht. In den vicinalen Dimethylenverbindungen tritt zusätzlich eine sterische Wechselwirkung zwischen den Methylengruppierungen auf, die der für die Konjugation des Diensystems günstigen koplanaren Anordnung entgegenwirkt. So zeigen die PE-Spektren von vicinalen Dimethylderivaten des Norbornans und ähnlicher Systeme eine Abhängigkeit der konjugativen Wechselwirkung von der Beweglichkeit des Ringgerüsts⁹⁾.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Photoelektronen (PE)-Spektren von vicinalen Dimethylderivaten des Cyclohexens (1) und des Cyclohexans (2), die durch eine Gruppierung X überbrückt sind, die durch π -Orbitale, Walsh-Orbitale oder n-Orbitale mit dem semicyclischen Diensystem in Wechselwirkung treten kann. Das Ausmaß dieser Wechselwirkung läßt sich im Rahmen der durch die Annahme der Gültigkeit von Koopmans' Theorem¹⁰⁾ gegebenen Näherung aus dem PE-Spektrum ermitteln. Auf diese Weise sollen einerseits die bisherigen Vorstellungen über Wechselwirkungen von Walsh-Orbitalen und π -Orbitalen in bicyclischen Systemen¹¹⁾ im Rahmen des LCMO-Modells¹²⁾ überprüft werden, andererseits soll die Möglichkeit der Stabilisierung bzw. Destabilisierung des semicyclischen Diensystems durch die unterschiedlichen Brücken X untersucht werden.



Die Kohlenwasserstoffe 4–8 wurden entsprechend den Angaben von Alder et al.¹³⁾ für 6 durch Hofmann-Eliminierung aus den Aminen dargestellt, die durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid der aus den Diels-Alder-Addukten mit Fumarsäuredichlorid gewonnenen Amide erhalten wurden (vgl. auch l. c.⁴⁾); die Kohlenwasserstoffe fallen so mit großer Reinheit an.



⁸⁾ H. Günther und W. Herrig, Chem. Ber. **106**, 3938 (1973).

⁹⁾ P. Asmus und M. Klessinger, Tetrahedron **30**, 2477 (1974).

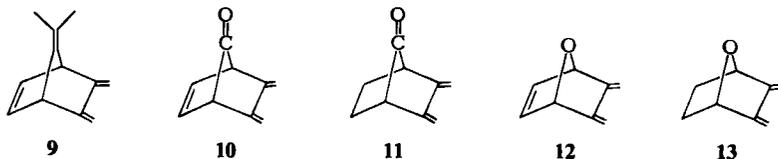
¹⁰⁾ T. Koopmans, Physica **1**, 104 (1934).

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

¹²⁾ P. Bruckmann und M. Klessinger, J. Electron Spectrosc. **2**, 341 (1973).

¹³⁾ K. Alder, S. Hartung und O. Netz, Chem. Ber. **90**, 1 (1957).

Die Kohlenwasserstoffe **3** und **9** wurden nach *Butler* und *Snow*⁴⁾ hergestellt, **11** nach *Tanida*¹⁴⁾ und **12** entsprechend i. c.²⁾. **13** war durch Abwandlung der Synthese von **12** zugänglich, und über die Darstellung von **10** wird gesondert berichtet¹⁵⁾.



Die PE-Spektren von 7,8-Dimethylenbicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien (**3**) und verwandten Verbindungen

Die für das Bicyclooctadien-Derivat **3** und dessen Derivate **4**, **5** sowie für das Bicycloocten-Derivat **6** und dessen Derivate **7**, **8** gemessenen vertikalen Ionisierungsenergien sind in Tab. 1 und 2 zusammengestellt. Die Zuordnung sei am Beispiel des 7,8-Dimethylenbicyclo[2.2.2]octa-2,5-diens (**3**) erläutert.

Tab. 1. 7,8-Dimethylenbicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien und Derivate; vertikale Ionisierungsenergien $I_v(i)$ mit Zuordnung zu den entsprechenden MO's φ_i ^{a)} (alle Werte in eV, Schwingungsfineinstruktur in cm^{-1} in Klammern)

| | $I_v(\pi_{2a}')$ | $I_v(\pi)$ | $I_v(\omega_a)$ | $I_v(\omega_{2a})$ | $I_v(\pi_2')$ | $I_v(\sigma)$ |
|--|------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------|---------------|
| 7,8-Dimethylenbicyclo[2.2.2]-octa-2,5-dien (3) | 8.33 (1450) | 8.85 ^{b)} | 9.46 ^{b)} | — | 10.81 | 11.35 |
| 8,9-Dimethylen- <i>endo</i> -tricyclo[3.2.2.0 ^{2,4}]non-6-en (4) | 8.37 (1290) | 9.30 | 9.50 | 10.19 | 10.72 | 11.50 |
| 9,10-Dimethylen- <i>endo</i> -tricyclo[4.2.2.0 ^{2,5}]dec-7-en (5) | 8.40 (1250) | 9.17 (1000) | 9.94 | (10.4) | (10.8) | 11.42 |

^{a)} π' und π bezeichnen die semicyclischen bzw. cyclischen π -MO's, ω_a und ω_{2a} die e_s - bzw. e_A -Walsh-MO's des Cyclopropan- bzw. Cyclobutanringes und σ den Beginn der Ionisierung aus σ -MO's.

^{b)} Bei **3** sind das 2. und 3. IP den beiden Kombinationen π_{2a} und π , der cyclischen Doppelbindungen zuzuordnen.

Tab. 2. 5,6-Dimethylenbicyclo[2.2.2]oct-2-en und Derivate; vertikale Ionisierungsenergien $I_v(i)$ mit Zuordnung zu den entsprechenden MO's φ_i (vgl. Erläuterungen zu Tab. 1)

| | $I_v(\pi_{2a}')$ | $I_v(\omega_a)$ bzw. $I_v(\pi)$ | $I_v(\omega_{2a})$ | $I_v(\pi_2')$ | $I_v(\sigma)$ |
|---|------------------|------------------------------------|--------------------|---------------|---------------|
| 5,6-Dimethylenbicyclo[2.2.2]-oct-2-en (6) ^{a)} | 8.33 (1445) | 9.06 | — | 10.38 | 10.71 |
| 6,7-Dimethylen- <i>exo</i> -tricyclo[3.2.2.0 ^{2,4}]nonan (7) | 8.38 (1330) | 9.38 | 10.00 | 10.52 | 11.66 |
| 7,8-Dimethylen- <i>exo</i> -tricyclo[4.2.2.0 ^{2,5}]decan (8) | 8.27 (1290) | 9.65 | 9.95 | 10.27 | 10.92 |

^{a)} Vgl. i. c.⁹⁾.

¹⁴⁾ T. Tsuji, H. Ishitobi und H. Tanida, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3083.

¹⁵⁾ W. R. Roth, G. Erker und M. Biermann, in Vorbereitung.

Die semicyclischen π -Orbitale π_1 und π_2 können ähnlich wie die π -Orbitale im 2,3-Dimethylenbicyclo[2.2.2]octan⁹⁾ miteinander in Wechselwirkung treten und ergeben die Orbitale $\pi'_{as} = 1/\sqrt{2}(\pi_1 - \pi_2)$ und $\pi'_s = 1/\sqrt{2}(\pi_1 + \pi_2)$, deren Energien sich um etwa 2.0 eV unterscheiden sollten; ebenso folgt aus den PE-Daten für das Bicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien¹⁶⁾, daß die Energien der sich durch die Wechselwirkung der cyclischen Doppelbindungen π_3 und π_4 ergebenden Orbitale $\pi_{as} = 1/\sqrt{2}(\pi_3 - \pi_4)$ und $\pi_s = 1/\sqrt{2}(\pi_3 + \pi_4)$ sich um etwa 0.6 eV unterscheiden sollten. Schließlich können die Orbitale π_{as} und π'_s miteinander in Wechselwirkung treten, da sie das gleiche Symmetrieverhalten bezüglich der beiden Spiegelebenen des Moleküls aufweisen (b_2 in C_{2v}); diese Wechselwirkung ist allerdings nur gering, da es sich um eine homokonjugative Wechselwirkung (vergleichbar derjenigen im Bicyclooctadien) handelt und außerdem die Energien der beteiligten Orbitale sich um 1.5 eV unterscheiden. In Abb. 1 sind diese Verhältnisse dargestellt; das so erhaltene Orbitalenergieschema stimmt qualitativ recht gut mit dem experimentellen PE-Spektrum überein. Gestützt wird diese Zuordnung durch das PE-Spektrum des Dimethylenbicyclooctens **6**, das bereits früher diskutiert wurde⁹⁾: $I_v = 9.06$ eV entspricht dem π -Orbital der cyclischen Doppelbindung, das beim Bicycloocten bei der gleichen Energie gefunden wird; Stabilisierung durch sp^2 -Zentren im Ring und Destabilisierung durch homokonjugative Wechselwirkung mit dem Orbital π'_s des semicyclischen Dien-systems heben sich also gerade gegenseitig auf.

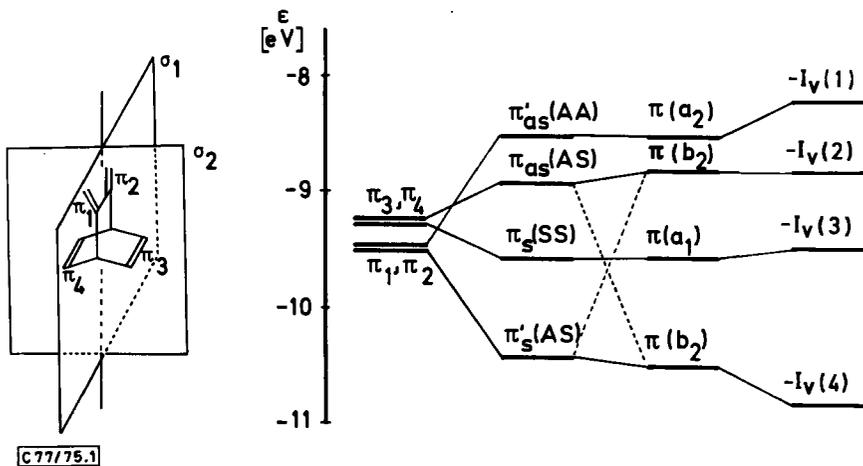


Abb. 1. Korrelationsdiagramm der π -MO's von 7,8-Dimethylenbicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien (3). Von links nach rechts: Basisenergien; Wechselwirkung der cyclischen bzw. semicyclischen π -MO's untereinander (das Symmetrieverhalten bezüglich σ_1 und σ_2 ist durch S und A angedeutet); Wechselwirkung aller π -MO's (Klassifikation nach C_{2v}); Ionisierungsenegien aus dem PE-Spektrum

Bei der Konstruktion des Diagramms der Abb. 1 wurde ebenso wie bei den weiter unten diskutierten LCMO-Rechnungen davon ausgegangen, daß in Übereinstimmung mit den Daten für das Bicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien¹⁶⁾ und das 2,3-Dimethylenbicyclo[2.2.2]octan⁹⁾ die semicyclischen π -Bindungen in der Regel um 0.2–0.4 eV energetisch stabiler

¹⁶⁾ P. Bischof, J. A. Hashmall, E. Heilbronner und V. Hornung, Helv. Chim. Acta **52**, 1745 (1969).

sind als die cyclischen π -Bindungen; für die Walsh-Orbitale des Cyclopropan und des Cyclobutans wurden die Werte für die induktive Stabilisierung durch zusätzliche sp^2 -Zentren aus früheren Untersuchungen übernommen¹⁰⁾. Unter der für das LCMO-Modell typischen Voraussetzung eines von der Wechselwirkung unabhängigen Mittelwertes aller π -Orbitalenergien ergeben sich dann die in Tab. 4 angegebenen Basisenergien H_{ij} . Für homokonjugative Wechselwirkungen wurde zur Abschätzung von H_{ij} der Wert des Resonanzintegrals $\beta' = -0.30$ eV vom Bicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien¹⁶⁾ übernommen, während für die konjugative Wechselwirkung im semicyclischen Diensystem Werte zwischen $\beta = -2.0$ und -2.3 eV verwendet wurden^{9,17)} (vgl. Diskussionsteil).

Der Übergang von **6** zu **7** läßt die Orbitalreihenfolge im wesentlichen unverändert: an die Stelle des cyclischen π -MO's treten die Walsh-Orbitale ω_s und ω_{ns} des Cyclopropan, wobei mit $I_v(\omega_s) = 9.38$ eV und $I_v(\omega_{ns}) = 10.0$ eV die zugehörigen Ionisationsenergien annähernd die gleichen Werte besitzen wie im Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-6-en¹⁰⁾, das anstelle des semicyclischen Diensystems eine cyclische Doppelbindung enthält. Ebenso werden in **8** für die Walsh-Orbitale des Cyclobutanringes Ionisierungsenergien gefunden, die denen des Tricyclo[4.2.2.0^{2,5}]dec-7-ens¹⁰⁾ recht gut entsprechen.

Bei der Deutung der PE-Spektren von **4** und **5** kann man davon ausgehen, daß durch Einführung der cyclischen Doppelbindung die Walsh-Orbitale in ähnlicher Weise stabilisiert werden wie beim Übergang vom entsprechenden Bicycloocten- zum Bicyclooctadien-Derivat¹⁰⁾. Mit diesen Annahmen ergeben sich die in Tab. 4 aufgeführten Basisenergien, die im Falle des Cyclopropanderivates **4** zu einer guten Übereinstimmung zwischen berechnetem und gemessenem Spektrum führen, so daß die Zuordnung als gesichert angesehen werden kann. Beim Cyclobutanderivat **5** liegen die Verhältnisse insofern ungünstiger, als sich hier infolge starker Bandenüberlagerungen nicht alle Ionisierungsenergien sicher aus dem PE-Spektrum ablesen lassen.

7-Isopropyliden-5,6-dimethylen-2-norbornen (**9**) und verwandte Verbindungen

Die Ionisierungsenergien von **9**, den Carbonylverbindungen **10** und **11** sowie der Verbindungen **12** und **13** mit einem Äthersauerstoff in der Brücke sind in Tab. 3 zusammengestellt. Ausgehend von Basisenergien für die vier Doppelbindungen, wie sie sich aus den

Tab. 3. 7-Isopropyliden-5,6-dimethylen-2-norbornen (**9**) und Derivate; vertikale Ionisierungsenergien $I_v(i)$ mit Zuordnung zu den entsprechenden MO's φ_i (vgl. Erläuterungen zu Tab. 1)

| | $I_v(\pi_{ns})$ | $I_v(\pi_s)$ | $I_v(\pi)$ | $I_v(n_O)$ | $I_v(\pi_s)$ | $I_v(\sigma)$ |
|--|-----------------|--------------|------------|------------|----------------|---------------|
| 7-Isopropyliden-5,6-dimethylenbicyclo[2.2.1]hept-2-en (9) | 8.40 | (8.40) | 9.10 | — | 10.47 | 11.48 |
| 5,6-Dimethylenbicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-on (10) | 8.57 (880) | ? | 9.58 | 10.00 | 10.97 | 11.97 |
| 2,3-Dimethylenbicyclo[2.2.1]heptan-7-on (11) | 8.64 | ? | — | 9.58 | 10.79 | 11.56 |
| 5,6-Dimethylen-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-2-en (12) | 8.87 | — | 9.50 | 9.80 | 10.98 | 12.07 |
| 2,3-Dimethylen-7-oxabicyclo[2.2.1]heptan (13) | 8.79 (1370) | — | — | 9.67 | 10.62 (800) | 11.43 |

¹⁷⁾ M. Beetz, G. Bieri, H. Bock und E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta **56**, 1028 (1973).

Daten für das 7-Isopropylidennorbornan¹⁸⁾ ($I_v = 8.49$ eV), das 2,3-Dimethylnorbornan⁹⁾ ($I_v = 8.41$ und 10.20 eV) und das Norbornen¹⁶⁾ ($I_v = 8.97$) abschätzen lassen, gelangt man unter Verwendung des Wertes $\beta' = -0.4$ eV für die homokonjugative Wechselwirkung im Norbornan-System^{16, 18)} zu dem in Abb. 2 angegebenen Orbitalenergieschema, das sich sehr gut mit dem experimentellen PE-Spektrum korrelieren läßt. Demnach entspricht die erste Bande zwei Ionisationspotentialen, was man auch aus der Intensität dieser Bande folgern kann. Die quantitativen Daten der Tab. 5 bestätigen diese Zuordnung.

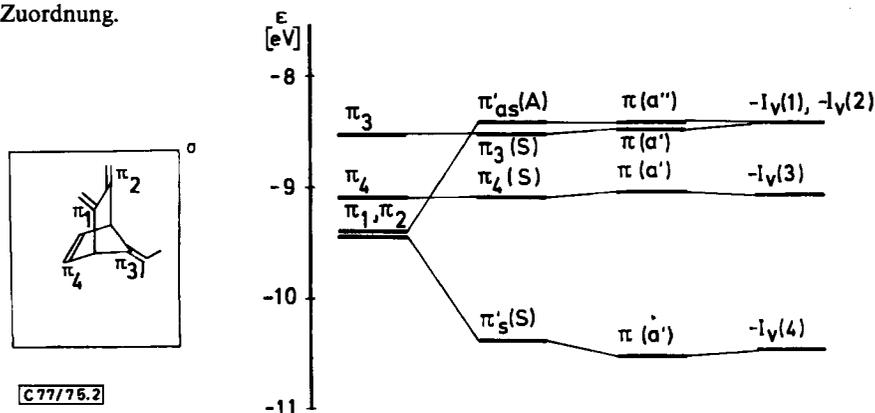


Abb. 2. Korrelationsdiagramm der π -MO's von 7-Isopropyliden-5,6-dimethylbicyclo[2.2.1]-hept-2-en (9). Von links nach rechts: Basisenergien; Wechselwirkung innerhalb des semicyclischen Diensystems (S und A kennzeichnen das Symmetrieverhalten bezüglich σ); Wechselwirkung aller π -MO's (Klassifikation nach C_2); Ionisierungsenergien aus dem PE-Spektrum

Die Zuordnung der PE-Banden der Äther 12 und 13 ergibt sich auf ganz ähnliche Weise: In 13 ist das Diensystem infolge des induktiven Effektes des Sauerstoffs um etwa 0.4 eV gegenüber dem Dimethylnorbornan stabilisiert, $I_v = 9.67$ eV muß demzufolge der Ionisation aus dem n_O -Orbital der einsamen Elektronen am Sauerstoff entsprechen. In 12 wird eine ähnliche induktive Stabilisierung der Doppelbindungsorbitale beobachtet; zusätzlich tritt hier eine Wechselwirkung zwischen dem n_O -Orbital und dem π -Orbital der cyclischen Doppelbindung auf, die nahezu entartet sind, so daß $I_v = 9.50$ und $I_v = 9.80$ eV der negativen und positiven Kombination dieser Orbitale entsprechen sollte.

Die Zuordnung bei den Carbonylderivaten 10 und 11 ist nicht ganz so eindeutig, da einerseits sich die Lage des n_O -Orbitals in 10 und 11 stärker unterscheidet als etwa bei 12 und 13, und da andererseits bei 10 offenbar sowohl das π -Orbital der cyclischen Doppelbindung gegenüber dem Wert im Dimethylnorbornen⁹⁾ ($I_v = 9.02$ eV) als auch das n_O -Orbital der Carbonylgruppe gegenüber dem Wert im Norbornen-7-on^{19, 20)} ($I_v = 9.25$ eV) stärker als aufgrund der Stabilisierung infolge des induktiven Effektes der Carbonylgruppe zu erwarten nach höheren Ionisierungsenergien verschoben ist. Dies könnte etwa darauf zurückgeführt werden, daß die Wechselwirkung zwischen dem n_O -Orbital und der antisymmetrischen Kombination der semicyclischen π -Orbitale stärker ist, als hier angenommen. Andererseits kann aber zumindest auch teilweise eine Wechselwirkung

¹⁸⁾ E. Heilbronner und H.-D. Martin, *Helv. Chim. Acta* **55**, 1490 (1972).

¹⁹⁾ G. Hentrich, E. Gunkel und M. Klessinger, *J. Mol. Struct.* **21**, 231 (1974).

²⁰⁾ D. Chadwick, D. C. Frost und L. Weiler, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 4962 (1971).

mit energetisch tiefliegenden antibindenden MO's (π_{CO}^* und π_{CC}^*) angenommen werden¹⁹⁾. Berücksichtigt man diesen Effekt bei der Wahl der Basisenergien, so darf man das π_{CO} -Orbital im LCMO-Modell nicht nochmals in die Rechnung mit einbeziehen. Die Daten der Tab. 5 zeigen, daß unter diesen Voraussetzungen, d. h. ohne explizite Berücksichtigung des π_{CO} -Orbitals, auch für diese Verbindung eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erhalten wird.

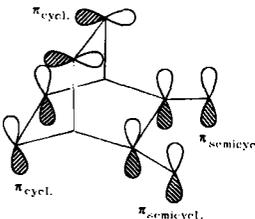
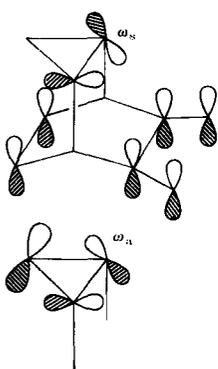
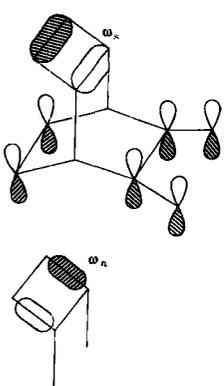
Diskussion der Ergebnisse

Die hier untersuchten Verbindungen können aus den entsprechenden Derivaten des Bicyclo[2.2.2]octa-2,5-diens¹¹⁾ bzw. des Norbornadiens¹⁸⁾ durch Ersatz einer cyclischen Doppelbindung durch ein semicyclisches Diensystem abgeleitet werden. Sie besitzen in dem π'_{as} -Orbital des semicyclischen Diensystems ein Orbital, das aus Symmetriegründen mit keinem der anderen besetzten π -Orbitale in Wechselwirkung treten kann, wohl aber mit dem antisymmetrischen Walsh-Orbital ω_{as} des Cyclopropan- bzw. Cyclobutanringes, das in den Derivaten des Bicyclooctadiens eine andere Symmetrie besitzt als alle besetzten π -Orbitale. Ein Vergleich der PE-Daten der entsprechenden Derivate des Bicyclooctadiens mit denen der Verbindung 4, 5, 7 und 8 zeigt jedoch, daß die Wechselwirkung zwischen dem Walsh-Orbital ω_{as} und dem π'_{as} -Orbital des semicyclischen Diensystems entsprechend der Energiedifferenz von nahezu 2 eV vernachlässigbar klein ist.

Da also das π'_{as} -Orbital im wesentlichen nur induktiv beeinflusst wird, äußert sich eine homokonjugative Wechselwirkung zwischen den π -Orbitalen der cycl. Doppelbindung bzw. den Walsh-Orbitalen der kleinen Ringe und dem semicyclischen Diensystem in einer gegenseitigen Abstoßung zwischen dem cyclischen π - bzw. ω_s -Orbital und dem π'_s -Orbital des Diensystems, was zu einer Vergrößerung der Aufspaltung $\Delta I(\pi') = I(\pi'_s) - I(\pi'_{as})$ führt. Diese Aufspaltung kann aber auch dadurch beeinflusst werden, daß durch ein starres Molekülgerüst die koplanare Anordnung und damit die konjugative Wechselwirkung innerhalb des Diensystems begünstigt wird⁹⁾. Beide Effekte lassen sich mit Hilfe des hier verwendeten LCMO-Modells rechnerisch trennen, wenn man β' -Werte der homokonjugativen Wechselwirkungen aus anderen Verbindungen mit ähnlicher Struktur übernimmt (s. o.). Dieses Verfahren findet seine Rechtfertigung durch die gute Übereinstimmung zwischen den in Tab. 4 angegebenen berechneten Orbitalenergien und den gemessenen Ionisierungsenergien.

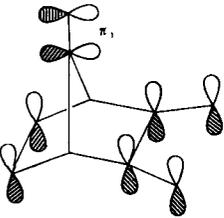
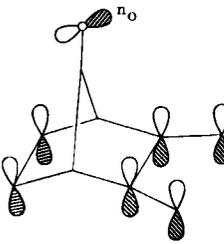
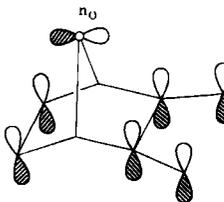
Aus diesen Daten kann man entnehmen, daß in Bestätigung früherer Ergebnisse⁹⁾ das semicyclische Diensystem durch cyclische Doppelbindungen ebenso wie durch einen Cyclopropan- oder Cyclobutanring nur sehr geringfügig stabilisiert wird. Durch die zweite cyclische Doppelbindung im Dimethylenbicyclooctadien 3 wird diese Wechselwirkung verstärkt, was sich in einer Stabilisierung des π'_s -Orbitals des Diensystems um etwa 0.1 eV ausdrückt. Die homokonjugative Wechselwirkung ist hier also infolge der günstigen Anordnung besonders effektiv, obwohl der energetische Abstand der entscheidenden Orbitale π_{as} und π'_s größer ist (vgl. Abb. 1) als bei der entsprechenden Verbindung 6 mit nur einer cyclischen Doppelbindung. Daneben vermindert sich bei Einführung der zweiten Doppelbindung aber auch die Beweglichkeit des Molekülgerüsts und zwingt somit die Methylengruppen stärker in eine koplanare Anordnung. Das äußert sich in einem dem Betrage nach um 0.3 eV größeren β -Wert für das semicyclische Diensystem, der hier mit $\beta = -2.30$ eV nahezu den für offenkettige *trans*-Diene üblichen Wert von $\beta = -2.50$ eV¹⁷⁾ erreicht.

Tab. 4. LCMO-Rechnungen für 7,8-Dimethylenbicyclooctadien **3** und Derivate; Basisenergien H_{ii} , Wechselwirkungsenergien H_{ij} und berechnete Orbital-Energien ε_i in eV

| | | Matrixelemente $H_{ij}^{a)}$ | | Orbitalenergien ε_i | | | |
|--|---|--|--|---|---|--|----------|
| | | 3 | 6 | 3 | 6 | | |
|  | $H_{11} = H_{22} = \varepsilon(\pi_{\text{semicycl.}}) = -9.51$ $H_{33} = H_{44} = \varepsilon(\pi_{\text{cycl.}}) = -9.21$ $H_{12} = \frac{1}{2}\beta = -1.15$ $H_{13} = H_{23} = H_{14}$ $= H_{24} = \frac{1}{2}\beta' = -0.15$ $H_{34} = -\beta' = 0.3$ | -9.35 -9.08 -1.0 | $\varepsilon_1 = -8.36$ $\varepsilon_2 = -8.86$ $\varepsilon_3 = -9.51$ $\varepsilon_4 = -10.71$ | -8.35 -9.05 $-$ -10.38 | | | |
| | | | 4 | 7 | 4 | 7 | |
| |  | $H_{11} = H_{22} = \varepsilon(\pi_{\text{semicycl.}}) = -9.51$ $H_{33} = \varepsilon(\omega_s) = -9.55$ $H_{44} = \varepsilon(\omega_{ss}) = -10.15$ $H_{55} = \varepsilon(\pi_{\text{cycl.}}) = -9.35$ $H_{12} = \frac{1}{2}\beta = -1.15$ $H_{13} = H_{23} = \frac{1}{2}\beta' = -0.15$ $H_{14} = -H_{24} = \sqrt{\frac{1}{2}}\sqrt{\frac{1}{6}}\beta' = -0.09$ $H_{15} = H_{25} = \frac{1}{2}\beta' = -0.15$ $H_{35} = H_{45} = 0$ | -9.49 -9.30 -10.0 -1.05 | $\varepsilon_1 = -8.35$ $\varepsilon_2 = -9.31$ $\varepsilon_3 = -9.52$ $\varepsilon_4 = -10.16$ $\varepsilon_5 = -10.73$ | -8.43 -9.26 $-$ -10.01 -10.58 | | |
| | | | | 5 | 8 | 5 | 8 |
| | |  | $H_{11} = H_{22} = \varepsilon(\pi_{\text{semicycl.}}) = -9.51$ $H_{33} = \varepsilon(\omega_n) = -9.70$ $H_{44} = \varepsilon(\omega_{nn}) = -10.30$ $H_{55} = \varepsilon(\pi_{\text{cycl.}}) = -9.36$ $H_{12} = \frac{1}{2}\beta = -1.15$ $H_{13} = H_{23} = \sqrt{\frac{1}{2}}0.44\beta' = -0.09$ $H_{14} = -H_{24} = \sqrt{\frac{1}{2}}0.44\beta' = -0.09$ $H_{15} = H_{25} = \frac{1}{2}\beta' = -0.15$ $H_{35} = -2\sqrt{\frac{1}{2}}0.44\beta' = 0.18$ | -9.33 -9.57 -9.90 -1.0 | $\varepsilon_1 = -8.35$ $\varepsilon_2 = -9.24$ $\varepsilon_3 = -9.78$ $\varepsilon_4 = -10.31$ $\varepsilon_5 = -10.71$ | -8.32 -9.55 $-$ -9.91 -10.35 | |

^{a)} Die Basisenergien H_{ii} wurden so gewählt, daß der Schwerpunkt der π -Banden erhalten bleibt; $\beta' = -0.3$ eV wurde vom Bicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien¹⁶⁾ übernommen; β -Werte vgl. Text.

Tab. 5. LCMO-Rechnungen für 7-Isopropyliden-5,6-dimethylen-2-norbornen (9) und Derivate;
 Basisenergien H_{ii} , Wechselwirkungsenergien H_{ij} und berechnete Orbitalenergien ε_i in eV

| | Matrizelemente H_{ij} ^{a)} | | Orbitalenergien ε_i | |
|---|---|---------|---------------------------------|----------|
| | 9 | | 9 | |
|  | $H_{11} = H_{22} = \varepsilon(\pi_{\text{semicycl.}}) = -9.39$ | | $\varepsilon_1 = -8.39$ | |
| | $H_{33} = \varepsilon(\pi_i) = -8.49$ | | $\varepsilon_2 = -8.40$ | |
| | $H_{44} = \varepsilon(\pi_{\text{cycl.}}) = -9.09$ | | $\varepsilon_3 = -9.11$ | |
| | $H_{12} = \frac{1}{2}\beta = -1.0$ | | $\varepsilon_4 = -10.45$ | |
| | $H_{13} = H_{23} = \frac{1}{2}\beta'' = -0.1$ | | | |
| | $H_{14} = H_{24} = \frac{1}{2}\beta' = -0.2$ | | | |
| | $H_{34} = -\beta'' = 0.2$ | | | |
| | 10 | 11 | 10 | 11 |
|  | $H_{11} = H_{22} = \varepsilon(\pi_{\text{semicycl.}}) = -9.78$ | -9.68 | $\varepsilon_1 = -8.62$ | -8.62 |
| | $H_{33} = \varepsilon(n_O) = -9.90$ | -9.65 | $\varepsilon_2 = -9.60$ | -9.60 |
| | $H_{44} = \varepsilon(\pi_{\text{cycl.}}) = -9.66$ | | $\varepsilon_3 = -9.91$ | -9.66 |
| | $H_{12} = \frac{1}{2}\beta = -1.15$ | -1.05 | $\varepsilon_4 = -10.99$ | -10.73 |
| | $H_{13} = -H_{23} = \frac{\sqrt{2}}{2}\beta''' = -0.07$ | | | |
| | $H_{14} = H_{24} = \frac{1}{2}\beta' = -0.2$ | | | |
| | 12 | 13 | 12 | 13 |
|  | $H_{11} = H_{22} = \varepsilon(\pi_{\text{semicycl.}}) = -9.90$ | -9.73 | $\varepsilon_1 = -8.90$ | -8.83 |
| | $H_{33} = \varepsilon(n_O) = -9.67$ | -9.62 | $\varepsilon_2 = -9.48$ | -9.48 |
| | $H_{44} = \varepsilon(\pi_{\text{cycl.}}) = -9.68$ | | $\varepsilon_3 = -9.80$ | -9.61 |
| | $H_{12} = \frac{1}{2}\beta = -1.0$ | -0.9 | $\varepsilon_4 = -10.97$ | -10.64 |
| | $H_{13} = H_{23} = \frac{\sqrt{2}}{2}\beta''' = -0.07$ | | | |
| | $H_{14} = H_{24} = \frac{1}{2}\beta' = -0.2$ | | | |
| | $H_{34} = -\sqrt{2}\beta''' = 0.14$ | | | |

^{a)} Die Basisenergien H_{ii} wurden so gewählt, daß der Schwerpunkt der π -Banden erhalten bleibt; $\beta' = -0.4$ eV wurde vom Norbornadien¹⁶⁾ übernommen; für die homokonjugative Wechselwirkung der cyclischen und semicyclischen Doppelbindungen mit der Isopropylidengruppe π_i wurde $\beta'' = -0.2$ eV und mit den n_O -Elektronen der Carbonylgruppe bzw. des Äthersauerstoffs $\beta''' = -0.1$ eV verwendet; β -Werte vgl. Text.

Ganz entsprechend lassen sich die Ergebnisse für die Cyclopropan- und Cyclobutanderivate 4 und 5 deuten, wo die zusätzlichen Doppelbindungen ebenfalls den β -Wert des semicyclischen Diensystems um 0.2 bzw. 0.3 eV verändern und das π'_i -Orbital um etwa 0.1 eV homokonjugativ stabilisiert wird.

In gleicher Weise beeinflußt auch die Isopropylidengruppe in 9 die Orbitalenergien des Dimethylnorbornens: der β -Wert des semicyclischen Diensystems wird dem Betrage

nach erhöht und das π'_s -Orbital durch Homokonjugation stabilisiert. Ein Ersatz der Isopropylidengruppe durch die Carbonylgruppe führt bei **10** einerseits zu einer induktiven Stabilisierung aller π -Orbitale des Systems, andererseits aber auch zu einer geringfügigen konjugativen Destabilisierung des π'_{as} -Orbitals infolge der Wechselwirkung mit dem n_O -Orbital der Carbonylgruppe, wie sie in ähnlicher Weise bei anderen ungesättigten Carbonylverbindungen beobachtet wird¹⁹⁾. Obwohl bei **11** die Bande bei 9.58 eV der Ionisation aus dem n_O -Orbital zugeordnet werden muß, entspricht bei **10** die dritte PE-Bande bei 10.0 eV diesem Orbital; diese Zuordnung, die sich weitgehend auf die Bandenform stützt, wird auch durch die LCMO-Rechnung bestätigt (vgl. Tab. 5). Überraschend ist die entsprechend $\beta = -2.3$ eV bei **10** und $\beta = -2.1$ eV bei **11** hohe konjugative Wechselwirkung im semicyclischen Diensystem, das offenbar durch eine Carbonylgruppe stärker in eine Ebene gezwungen wird als durch eine Isopropylidengruppe wie in **9**. Möglicherweise ist jedoch auch eine stärkere Wechselwirkung zwischen dem n_O -Orbital und dem antisymmetrischen π -Orbital des Diensystems für die größere Aufspaltung $\Delta I(\pi')$ verantwortlich (s. o.).

Bei den Äthern **12** und **13** wird ebenfalls eine beträchtliche induktive Stabilisierung beobachtet. Die Wechselwirkung zwischen n_O -Orbital und semicyclischem Diensystem ist bei **13** nur gering, wie ein Vergleich mit den entsprechenden Daten des Dimethylen-norbormans zeigt [$\Delta I(\pi') = 1.84$ eV bei **13** und $\Delta I(\pi') = 1.79$ eV bei Dimethylen-norborman]. Dagegen ist die Wechselwirkung des n_O -Orbitals mit der cyclischen Doppelbindung infolge des geringeren energetischen Abstandes der beiden Orbitale ausgeprägt, und neben der Verstärkung der konjugativen Wechselwirkung im semicyclischen Diensystem ($\beta = -2.0$ eV im Vergleich zu $\beta = -1.8$ eV bei **13**) resultiert eine Stabilisierung des π'_s -Orbitals um etwa 0.1 eV.

Insgesamt haben diese Untersuchungen gezeigt, daß infolge der energetisch ungünstigen Lage des symmetrischen π -MO's des semicyclischen Diensystems eine effektive Stabilisierung infolge der Wechselwirkung mit benachbarten π -Systemen kaum möglich ist. Die beobachteten Wechselwirkungen lassen sich alle mit Hilfe eines einfachen LCMO-Modells und den an anderen Systemen ermittelten Wechselwirkungsparametern recht gut erfassen.

Diese geringen Unterschiede in der Wechselwirkung zwischen den ungesättigten Teilsystemen lassen auch einen geringen elektronischen Einfluß auf die Reaktivität des semicyclischen Diensystems erwarten. Diels-Alder-Reaktionen, wie sie etwa beim Dimethylen-norborman beobachtet werden²¹⁾, und electrocyclische Reaktionen, wie sie für das gleiche System beschrieben wurden²²⁾, sollten auch bei den anderen Verbindungen möglich sein, wobei Unterschiede in der Reaktivität weitgehend auf Ringspannungseffekte und ähnliches zurückgeführt werden können sollten.

Wir danken dem Landesamt für Forschung, Düsseldorf, und dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt, für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

²¹⁾ K. Alder und W. Roth, Chem. Ber. **88**, 407 (1955).

²²⁾ D. H. Aue und R. N. Reynolds, J. Org. Chem. **39**, 2315 (1974).

Experimenteller Teil

Die PE-Spektren wurden mit einem modifizierten PS 16 PE-Spektrometer der Firma Perkin-Elmer Ltd. (Beaconsfield, England) gemessen; die Eichung erfolgte mit einem Ar/Xe-Gemisch. Genauigkeit: ± 0.03 eV.

Die IR-Spektren wurden mit einem Gitterspektrometer 257 der Fa. Perkin-Elmer, die ^1H -NMR-Spektren mit einem Varian HA 100-Spektrometer mit TMS bzw. CHCl_3 (4, 7) als inneren Standard, die UV-Spektren mit einem Cary 15 Spektrometer und die Massenspektren mit einem Varian SM 1 B-Gerät aufgenommen.

Soweit erforderlich, wurden alle Substanzen gaschromatographisch unter Verwendung eines Varian Aerograph 2700 mit FID, $10' \times 3/8''$ -Säule, gepackt mit Silicon-Gummi SE-30 auf 45/60 A/W DMCS Chromosorb P und Stickstoff-Trägergasstrom 240 ml/min gereinigt.

Die Kohlenwasserstoffe 4 bis 8 wurden nach einem bewährten Verfahren dargestellt, das bereits mehrfach beschrieben wurde^{13,4)}. Als letzter Reaktionsschritt zur Einführung der semi-cyclischen Doppelbindungen wurde die Methode der Hofmann-Eliminierung gewählt. Gegebenenfalls notwendige Hydrierungen (5, 7, 8) wurden jeweils auf der Stufe des Amins durchgeführt.

9,10-Dimethylen-endo-tricyclo[4.2.2.0^{2,5}]dec-7-en (5) wurde auf diese Weise durch partielle Hydrierung des Cyclobutenringes mit Pd/C (5%) Katalysator gewonnen. Sdp. $85-86^\circ\text{C}/1$ bis 1.5 Torr. IR (Film): 3080, 3050, 2930, 2840 (CH); 1615 (CC) cm^{-1} . – UV (n-Hexan): λ_{max} (log ϵ) = 227 (sh), 243 (3.89), 251 (3.90), 260 nm (sh). – ^1H -NMR (CCl_4): δ = 1.45 ppm (mc, 2 Cyclobutyl-H), 1.95 (mc, 2 Cyclobutyl-H), 2.50 (mc, 2H, 2-, 5-H), 3.10 (mc, 2H, 1-, 6-H), 4.65 (s, 2H, = CH_2), 5.05 (s, 2H, = CH_2), 6.35 (t, 2 olef. H). – MS (70 eV): m/e = 158 (M^+).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}$ (158.2) Ber. C 91.08 H 8.92 Gef. C 91.02 H 8.82

Die Verbindungen 4, 6, 7 und 8 wurden durch Vergleich spektroskopischer Daten (IR, UV, NMR) mit Literaturwerten^{13,4)} identifiziert.

2,3-Dimethylen-7-oxabicyclo[2.2.1]heptan (13) wurde nach der für 12 beschriebenen Methode²⁾ hergestellt. Das Diels-Alder-Addukt aus Furan und Maleinsäureanhydrid wurde jedoch vor der Weiterverarbeitung katalytisch hydriert (THF/Pd). – IR (Film): 3080, 2990, 2960 (CH); 1640 (CC) cm^{-1} . – UV (Cyclohexan): λ_{max} (log ϵ): 238 (sh), 243 (3.98), 255 nm (sh). – ^1H -NMR (CCl_4): δ = 5.05 ppm (s, 2H), 4.80 (s, 2H), 4.68 (t, 2H), 1.4–1.8 (m, 4H). – MS (70 eV): m/e = 122 (M^+).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ (122.2) Ber. C 78.65 H 8.25 Gef. C 78.50 H 8.12

[77/75]