

Das Photoelektronenspektrum von 1,2-Diäthylspiro[2.4]hepta-1,4,6-trien. Beispiel für eine π - σ^* -Wechselwirkung

Peter Bischof und Rolf Gleiter*

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

Heinz Dürr, Bernhard Ruge und Peter Herbst

Fachbereich 14, Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

Eingegangen am 29. August 1975

Das Photoelektronen(PE)-Spektrum von 1,2-Diäthylspiro[2.4]hepta-1,4,6-trien (**1b**) wird diskutiert. Die Zuordnung der ersten vier Banden erfolgt aufgrund eines Vergleichs mit den PE-Spektren von 1,2-Diäthylspiro[2.4]hepta-4,6-dien (**2b**) und Tetramethylcyclopropen (**3**) sowie von semiempirischen Rechnungen. Der Befund, daß das erste Ionisationspotential von **1b** niedriger ist als das von **2b** wird durch ein Überwiegen einer $\pi(b_2)$ - $\sigma^*(b_2)$ -Wechselwirkung erklärt. Die Spirokongjugation wird durch diese Wechselwirkung überkompensiert.

The Photoelectron Spectrum of 1,2-Diethylspiro[2.4]hepta-1,4,6-triene. An Example for a π - σ^* Interaction

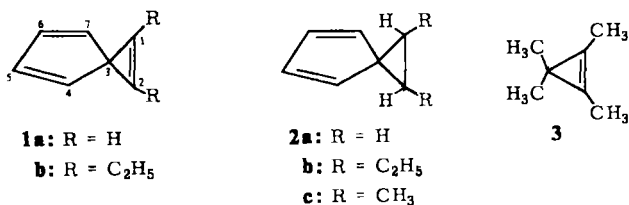
The photoelectron (PE) spectrum of 1,2-diethylspiro[2.4]hepta-1,4,6-triene (**1b**) is discussed. The assignment of the first four bands in the PE spectrum of **1b** is met by a comparison with the PE spectra of 1,2-diethylspiro[2.4]hepta-4,6-diene (**2b**) and tetramethylcyclopropene (**3**) as well as semiempirical calculations. The result that the first ionization potential of **1b** is smaller than that of **2b** is attributed to a dominance of a $\pi(b_2)$ - $\sigma^*(b_2)$ interaction. This interaction overrides the spiroconjugation.

Qualitative Betrachtungen¹⁾ zeigen, daß bei 1,2-Spirenen, z. B. Spiro[2.4]hepta-1,4,6-trien (**1a**), das höchste besetzte MO, $\pi(a_2)$, durch Spirokongjugation mit dem $\pi^*(a_2)$ -Orbital in Wechselwirkung tritt. Diese Wechselwirkung sollte das HOMO in **1a** gegenüber dem HOMO des entsprechenden Homofulvens, z. B. Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (**2a**), absenken.

Aus diesem Grunde haben wir die Photoelektronen(PE)-Spektren von 1,2-Diäthylspiro[2.4]hepta-1,4,6-trien (**1b**)²⁾ und 1,2-Diäthylspiro[2.4]hepta-4,6-dien (**2b**)²⁾ miteinander verglichen.

¹⁾ H. E. Simmons und F. Fukunaga, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 5208 (1967); R. Hoffmann, A. Imamura und G. D. Zeiss, ebenda **89**, 5215 (1967).

²⁾ B. Ruge, Dissertation, Univ. Saarbrücken 1974; H. Dürr, B. Ruge und H. Schmitz, Angew. Chem. **85**, 616 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 577 (1973).



In Abb. 1 ist das PE-Spektrum von **1b** abgebildet. Die gemessenen Ionisationspotentiale sind in Tab. 1 angegeben.

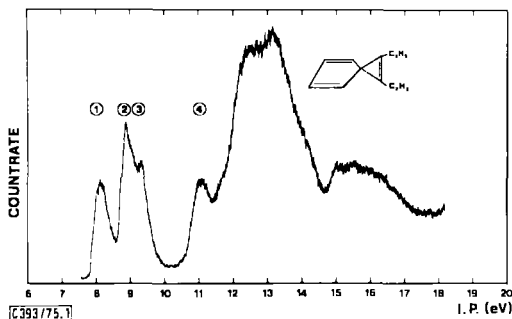


Abb. 1. PE-Spektrum von 1,2-Diäthylspiro[2.4]hepta-1,4,6-trien (**1b**)

Tab. 1. Vertikale Ionisationspotentiale $I_{v,j}$ und ihre Zuordnung zu Molekülorbitalen Ψ_j . Alle Werte in eV

Verbindung	Bande	$I_{v,j}$	Orbital	$-\epsilon_j(\text{MINDO}/3)^{a)}$
1b	①	7.87	$a_2(\pi)$	8.41
	②	8.63	$b_2(\pi)$	8.65
	③	9.08	$b_1(\pi-W)$	8.78
	④	10.85	$a_1(W)$	10.00
2b	①	8.20	$a_2(\pi)$	8.62
	②	9.10	$b_1(\pi-W)$	9.17
	③	10.0	$a_1(W)$	9.63
3	①	8.52	$b_2(\pi)$	8.77
	②	9.20	$b_1(W)$	8.93
	③	10.77	$a_1(W)$	10.00

^{a)} Bei **1** und **2** wurden in der Rechnung anstelle der C₂H₅-Substituenten CH₃-Substituenten angenommen.

Für die Interpretation des PE-Spektrums von **1b** wird die Gültigkeit von Koopmans' Theorem³⁾ vorausgesetzt:

$$-\epsilon_j = I_{v,j}$$

³⁾ T. Koopmans, Physica 1, 104 (1934).

In Abb. 2 sind die ersten Banden der PE-Spektren von **2a**⁴⁾ mit 1,2-Diäthylspiro[2.4]-hepta-4,6-dien (**2b**) (s. Tab. 1) und **1b** verglichen⁵⁾. Nach der Störungstheorie 1. Ordnung⁶⁾ erwarten wir beim Vergleich von **2a** mit **2b**, daß sich die Lage der 1. Bande nicht ändert. Für Bande ② und ③ des PE-Spektrums von **2b** (vgl. Tab. 1) nehmen wir an, daß sie, im Vergleich zu den entsprechenden Banden von **2a**, nach niedrigem Ionisationspotential verschoben werden. Diese Verschiebung sollte durch den induktiven Effekt der Äthylgruppen verursacht werden. Wie Abb. 2 zeigt, werden diese Annahmen bestätigt.

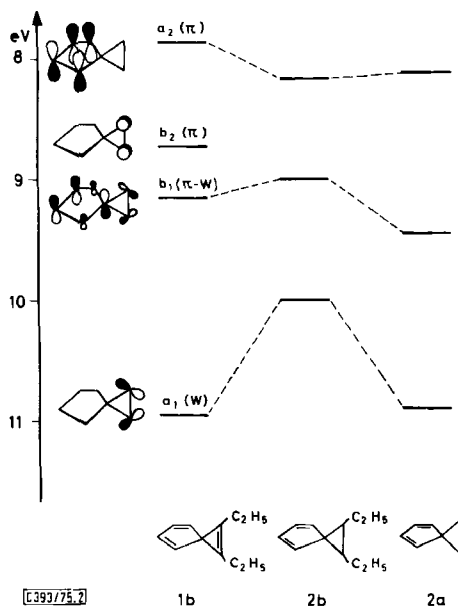


Abb. 2. Vergleich und Zuordnung der PE-Spektren von **1b**, **2b** und **2a**

Beim Vergleich der PE-Spektren von **2b** und **1b** sollte infolge der oben erwähnten Spirokonjugation^{7,8)} und des induktiven Effekts der zusätzlichen Doppelbindung⁹⁾ eine Erhöhung des 1. Ionisationspotentials eintreten.

Für die Banden ② bis ④ erwarten und erhalten wir ähnliche Werte wie beim PE-Spektrum des Tetramethylcyclopropens (**3**). Die entsprechenden Ionisationspotentiale sind in Tab. 1 aufgeführt. Diese Werte unterstützen die in Abb. 2 und Tab. 1 gemachte Zuordnung des PE-Spektrums von **1b**.

⁴⁾ R. Gleiter, E. Heilbronner und A. de Meijere, *Helv. Chim. Acta* **54**, 1029 (1971).

⁵⁾ Die Ionisationspotentiale für 1,2-Dimethylspiro[2.4]heptadien (**2c**) sind: Bande ① b₂(π): 8.2 eV, Bande ② b₁(Walsh): 9.1 eV und Bande ③ a₁(Walsh): 10.1 eV.

⁶⁾ E. Heilbronner und H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Bd. 1, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1968.

⁷⁾ C. Batich, E. Heilbronner, E. Rommel, M. F. Semmelhack und J. S. Foos, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 7662 (1974); A. Schweig, U. Weidner, R. K. Hill und D. A. Cullison, ebenda **95**, 5426 (1973), und dort zit. Lit.

⁸⁾ A. Tajiri und T. Nakajima, *Tetrahedron* **27**, 6089 (1971).

⁹⁾ C. Batich, P. Bischof und E. Heilbronner, *J. Electron Spectrosc.* **1**, 333 (1972/73).

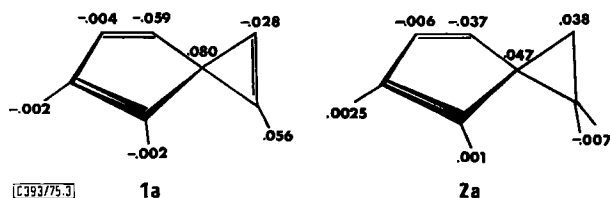
Während die Ionisationspotentiale $I_{v,2}$ bis $I_{v,4}$ in **1b** unseren Erwartungen entsprechen, überrascht die gemessene Erniedrigung des 1. Ionisationspotentials um 0.33 eV gegenüber **2b**. Es lag nahe, zur Erklärung dieser Beobachtung die Nichtgültigkeit von Koopmans' Theorem heranzuziehen¹⁰⁾. Diese Erklärung kann aber höchstens zu einem Teil richtig sein, denn die Erniedrigung der Orbitalenergie des HOMO wird beim Vergleich **1a/2a** sehr gut durch eine MINDO/3¹¹⁾-Rechnung wiedergegeben¹²⁾ (**1a**: $\varepsilon(\pi(a_2)) = -8.46$ eV; **2a**: $\varepsilon(\pi(a_2)) = -8.62$ eV). Die berechneten Geometrien von **1a** und **2a** sind in Tab. 2 aufgeführt. Man erkennt, daß die Geometrien der beiden Fünfringe von **1a** und **2a** übereinstimmen. Geometrische Faktoren sind deshalb für die Verschiebung des HOMO's nicht verantwortlich. Außerdem ist anzunehmen, daß die Nichtgültigkeit von Koopmans' Theorem auf $\pi(a_2)$ von **1a**, **1b**, **2a** und **2b** etwa denselben Effekt haben sollte.

Tab. 2. Berechnete Geometrie von **1a** und **2a** mit MINDO/3

	1a ber.	2a ber.	2a exp. ^{a)}
$r(C^1 - C^2)$	1.33	1.47	1.51
$r(C^1 - C^3)$	1.54	1.53	1.51
$r(C^3 - C^4)$	1.52	1.52	1.51
$r(C^4 - C^5)$	1.36	1.36	1.34
$r(C^5 - C^6)$	1.47	1.47	1.46
$\angle C^1 - C^3 - C^2$	51.2°	57.5°	60.0°
$\angle C^4 - C^3 - C^7$	101.5°	101.2°	102.6°

^{a)} J. F. Chiang und C. F. Wilcox, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 2885 (1973).

In Abb. 3 sind die berechneten Ladungen für **1a** und **2a** aufgetragen. Daraus ist ersichtlich, daß der Ladungstransfer vom C-Atom 3 zu den Zentren 4 und 7 bei **1a** nahezu doppelt so groß ist wie bei **2a**. Diese größere Elektronendichte an den Zentren 4 und 7 des Fünfrings bewirkt eine Erhöhung der Energie des $\pi(a_2)$ MO's, da dieses große Koeffizienten an diesen Zentren besitzt.

Abb. 3. Nach MINDO/3 berechnete Nettoladungen für **1a** und **2a**

Eine Analyse des Rechenergebnisses zeigt, daß ein Ladungstransfer vom $\pi(b_2)$ -Orbital zum $\sigma^*(b_2)$ -Orbital dominiert (Abb. 4). Diese direkte Wechselwirkung ist wesentlich größer als die ebenfalls vorhandene Spirokongjugation, die einen Ladungstransfer vom $\pi(a_2)$ zum $\pi^*(a_2)$ bewirken sollte.

¹⁰⁾ F. Brogli, P. A. Clark, E. Heilbronner und M. Neuenschwander, Angew. Chem. **85**, 414 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 422 (1973).

¹¹⁾ R. C. Bingham, M. J. S. Dewar und D. H. Lo, J. Amer. Chem. Soc. **97**, 1285 (1975).

¹²⁾ R. C. Bingham, M. J. S. Dewar und D. H. Lo, J. Amer. Chem. Soc. **97**, 1294 (1975).

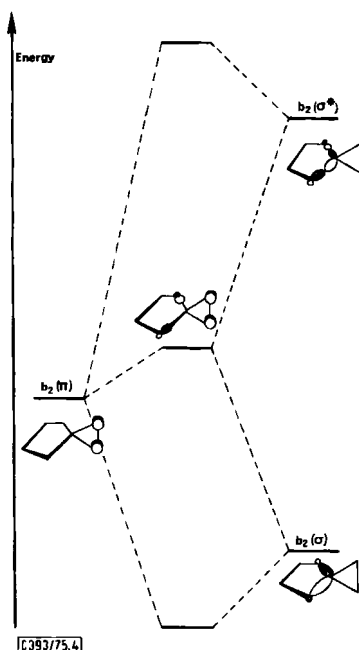


Abb. 4. Korrelationsdiagramm zur Erklärung des Ladungstrfers zwischen Dreiring und Fünfring bei **1a** (beachte, daß das HOMO von **1a** ($a_2(\pi)$) nicht eingezeichnet ist)

Mit dieser Deutung, daß beim Cyclopropen der Ladungstrfer vom $\pi(b_2)$ -Orbital in das $\sigma^*(b_2)$ -Orbital dominiert, stimmen theoretische Untersuchungen^{12,13)} überein. Danach soll der Vektor des Dipolmoments im Cyclopropen von der Doppelbindung zur CH_2 -Gruppe gerichtet sein.

Ein analoger Ladungstrfer vom $\sigma(b_2)$ -Orbital der C–H- σ -Bindungen des Dreiringes in das $\sigma^*(b_2)$ -Orbital des Fünfringes ist nach unseren Rechenergebnissen bei **2a** wirksam. Dies könnte die aus NMR-spektroskopischen Untersuchungen gefolgerten Ladungsverschiebungen^{14,15)} und das niedrigere 1. Ionisationspotential von **2a** (8.14 eV)⁴⁾ gegenüber Fulven (8.55 eV)⁴⁾ erklären.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Otto-Röhm-Stiftung für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Die Herstellung von **1b** erfolgte nach der in Lit.²⁾ angegebenen Vorschrift.

1,2-Dimethylspiro[2.4]hepta-4,6-dien (2c) durch Photolyse von 5-Diazo-1,3-cyclopentadien in cis-2-Buten: 3.0 g 5-Diazo-1,3-cyclopentadien wurden in 50 ml cis-2-Buten gelöst und in einem verschließbaren Pyrex-Rohr (\varnothing 3 cm) bei -70°C etwa 7 h von außen mit einer Hanau 500 W-Hg-

¹³⁾ W. A. Lathan, L. Radom, P. C. Hariharan, W. J. Hehre und J. A. Pople, Topics in Current Chemistry, Bd. 40, S. 1, Springer Verlag 1973, und dort zit. Lit.

¹⁴⁾ R. A. Clark und R. A. Fiato, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 4736 (1970).

¹⁵⁾ W. W. Schoeller und J. Dahm, Tetrahedron **29**, 3237 (1973).

Hochdrucklampe bestrahlt. Lampe und Reaktionsgefäß befanden sich dabei in den Brennpunkten eines ellipsenförmigen Aluminiumreflektors. Das Reaktionsgefäß tauchte in ein Pyrex-Dewar-Gefäß (mit Methanol/Trockeneis) ein, während die Lampe von einem Pyrex-Rohr umgeben war, durch das Kühlluft geblasen wurde. Nach Entfernen des überschüssigen Butens wurde der Rückstand an Kieselgel mit Methylenchlorid chromatographiert. In der ersten Fraktion wurde neben unzeretztem 5-Diazo-1,3-cyclopentadien 1.2 g (40%) **2c** gefunden. Gaschromatographie ergab einige Tropfen reines **2c**, von dem ein NMR-Spektrum und ein PE-Spektrum aufgenommen wurde. Bedingungen der Gaschromatographie: Säule: 370 × 0.4 cm; Füllung: 10% Siliconöl DC-200 auf Chromosorb P (Typ AW, 30–60 mesh); Säulentemp.: 100°C.

NMR (CDCl₃): τ = 3.4–3.5 (m); 3.4–3.7 (m), 3.8–3.9 (m) (ABCD-Spektrum); 7.5–7.8 (m), 8.64 (d, *J* = 6.2 Hz) im Verhältnis 1 : 2 : 1 : 2 : 6. – MS: *m/e* = 120 (M⁺); 105 (100%); 91 (C₇H₇); 79; 77. – IR (CDCl₃): 783 (s), 818 (m), 872 (m), 1040 (s), 1126 (s), 1250 (w), 1390 (m), 1460 (m), 1475 (m), 2950 (s), 3070 (w) cm⁻¹.

1,2-Diäthylspiro[2.4]hepta-4,6-dien (**2b**): 3.0 g (32.6 mmol) 5-Diazo-1,3-cyclopentadien, gelöst in 21 ml *trans*-3-Hexen und 70 ml Frigen 318, wurden bei –30°C 70 min bestrahlt. Als Reaktionsgefäß diente eine Zwangsumlaufapparatur aus Quarz (Normag) mit CuSO₄-Filter (λ > 340 nm). Dabei wurden 78% der theoret. Stickstoffmenge freigesetzt. Die Lösungsmittel wurden bei 0°C i. Vak. abgezogen. Das zurückbleibende braune Öl, 3.6 g (enthält 50% an **2b**; 60% d. Th.), wurde gaschromatographisch aufgetrennt (1 m 15% Fraktonitril 90°C).

NMR (CDCl₃): τ = 3.3–3.5 (m), 3.6–3.8 (m) (AA'BB'-Spektrum); 7.9–8.3 (m); 8.2–8.6 (m); 9.1 (t, *J* = 6.2 Hz) im Verhältnis 2 : 2 : 2 : 4 : 6.

Die PE-Spektren wurden mit einem Photoelektronenspektrometer PS 18 der Firma Perkin-Elmer Ltd. (Beaconsfield) aufgenommen.

[393/75]