

# Das He(I)-Photoelektronenspektrum von 1,2,6,7-Cyclodecatetraen. Hinweis auf eine starke transannulare Wechselwirkung

Michael C. Böhm und Rolf Gleiter\*

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt,  
Petersenstr. 22, D-6100 Darmstadt

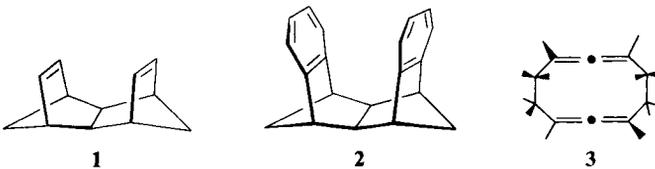
Eingegangen am 29. Mai 1978

## The He(I) Photoelectron Spectrum of 1,2,6,7-Cyclodecatetraene.

### Evidence for a Strong Transannular Interaction

The photoelectron spectrum (He(I)) of 1,2,6,7-cyclodecatetraene (**3**) is discussed. The first four bands in the PE spectrum of **3** are assigned by comparison with calculated orbital energies according to MINDO/3. The interaction between both allenic units can be described by the interaction parameters  $\beta = -0.58$  eV and  $\beta' = -0.07$  eV.

Zum Verständnis der Reaktivität mittlerer Ringe, die Doppelbindungen besitzen, spielen transannulare Wechselwirkungen eine große Rolle<sup>1)</sup>. Eine ideale Methode, um solche Effekte zu studieren, ist die Photoelektronen(PE)-Spektroskopie. Vor kurzem konnte eine relativ große transannulare Wechselwirkung der Doppelbindungssysteme in **1**<sup>2)</sup> und **2**<sup>3)</sup> mit Hilfe der PE-Spektroskopie nachgewiesen werden. Beide Systeme zeigen einen Abstand von 300–400 pm zwischen den  $\pi$ -Bindungen<sup>3)</sup>. Dies legt nahe, das PE-Spektrum des 1,2,6,7-Cyclodecatetraens (**3**) zu untersuchen, denn bei dieser Verbindung wurde ein mittlerer Abstand von 315 pm zwischen den beiden Allen-einheiten gefunden<sup>4)</sup>.



Das Photoelektronenspektrum von **3** (Abb. 1) weist drei Peaks unterhalb von 10 eV auf, deren Intensitäten sich wie 1:2:1 verhalten. Die ersten vertikalen Ionisationspotentiale,  $I_{v,j}$ , sind in Tab.1 mit den berechneten Orbitalenergien,  $\epsilon_j$ , verglichen. Als Rechenmethode wurde die MINDO/3 Methode<sup>5)</sup> benutzt. Der Vergleich in Tab. 1 setzt die Gültigkeit von *Koopmans* Theorem voraus ( $-\epsilon_j = I_{v,j}$ )<sup>6)</sup>.

<sup>1)</sup> L. N. Ferguson und J. C. Nuadi, J. Chem. Educ. **42**, 529 (1965); B. T. Golding in *Alicyclic Compounds*, Ed. W. Parker, S. 75ff; Butterworths, London 1973; M. S. Baird, ebenda, S. 222ff., und dort zit. Lit.

<sup>2)</sup> H. Prinzbach, G. Sedlmeier und H.-D. Martin, *Angew. Chem.* **89**, 111 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 103 (1977); H. D. Martin und R. Schwesinger, *Chem. Ber.* **107**, 3143 (1974).

<sup>3)</sup> H. Prinzbach, G. Sedlmeier, C. Krüger, R. Goddard, H.-D. Martin und R. Gleiter, *Angew. Chem.* **90**, 297 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 271 (1978).

<sup>4)</sup> H. Irngartinger und H.-U. Jäger, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3595.

<sup>5)</sup> R. C. Bingham, M. J. S. Dewar und D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1285 (1975).

<sup>6)</sup> T. Koopmans, *Physica* **1**, 104 (1934).

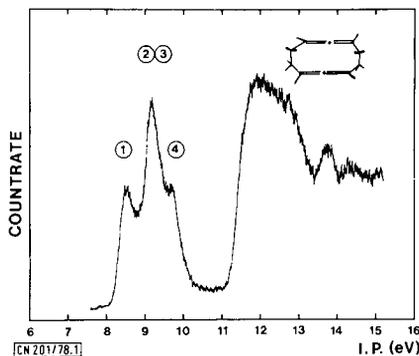


Abb. 1. PE-Spektrum des 1,2,6,7-Cyclodecatetraens (3)

Tab. Vergleich zwischen vertikalen Ionisationspotentialen,  $I_{V,j}$ , von 1,2,6,7-Cyclodecatetraen (3) und nach MINDO/3 berechneten Orbitalenergien,  $-\epsilon_j$ . Alle Werte in eV (1 eV = 96.49 kJ/mol)

Bande	$I_{V,j}$	Zuordnung	$-\epsilon_j$
①	8.55	$\pi_z^1 - \pi_z^2$	8.81
②	9.20	$\pi_x^1 - \pi_x^2$	9.16
③	9.35	$\pi_x^1 + \pi_x^2$	9.31
④	9.70	$\pi_z^1 + \pi_z^2$	9.67

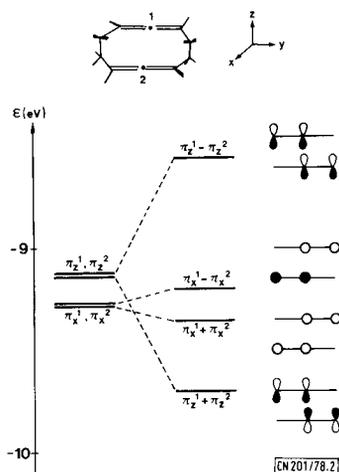


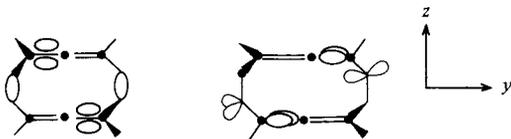
Abb. 2. Wechselwirkungsdiagramm zwischen den Alleleinheiten in 1,2,6,7-Cyclodecatetraen (3)

Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung ist sehr gut. Nach der in Tab. 1 vorgenommenen Zuordnung entspricht das erste Ionisationspotential einer Ionisation aus einem MO, das im wesentlichen durch eine antibindende Linearkombination der beiden  $\pi_z$  Komponenten der Allylorbitale zustande kommt. Die entsprechende bindende Linearkombination entspricht

Bande ④. Die Banden ③ und ② resultieren durch Ionisation aus den beiden Linearkombinationen der  $\pi_x$ -Komponenten der Allylorbitale (vgl. Abb. 2).

Infolge der starken "through space"-Wechselwirkung der  $p_z$ -Orbitale kommt es zu einer starken Wechselwirkung der  $\pi_z$ -Allylfragmente ( $\beta = -0.58$  eV).

Die vorgeschlagene Zuordnung (vgl. Tab. 1 und Abb. 2) wird durch Vergleiche mit anderen PE-Befunden unterstützt. Für die Basisorbitalenergie der  $\pi_z$ -Allylkomponenten in **3** erhalten wir  $A_\pi = -9.13$  eV, für die der  $\pi_x$ -Allylkomponenten  $A'_\pi = -9.28$  eV. Diesen Unterschied führen wir darauf zurück, daß die Wechselwirkung zwischen  $\pi_z$ -Orbitalen und C-C $\sigma$ -Bindungen größer ist als zwischen  $\pi_x$ -Orbitalen und C-H $\sigma$ -Bindungen (vgl. untenstehende Zeichnung).



Die Werte  $A_\pi$  und  $A'_\pi$  sind erwartungsgemäß etwas niedriger als der Mittelwert  $\Delta = (I_1 + I_2)/2$  des 1,3-Dimethylallens, für das  $\Delta = 9.40$  eV gefunden wird<sup>7)</sup>. Einen sehr ähnlichen Wert für den Wechselwirkungsparameter  $\beta$  findet man bei **1** ( $\beta = -0.45$  eV)<sup>2)</sup>, **2** ( $\beta = -0.5$  eV)<sup>3)</sup> und *p*-Cyclophan ( $\beta = -0.5$  bis  $-0.7$  eV)<sup>8)</sup>. Für die Wechselwirkung der beiden  $\pi_x$ -Orbitale ergibt das Experiment ein Wechselwirkungsintegral  $\beta' = -0.07$  eV.

Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Irngartinger für eine Probe von **3**. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Die Darstellung von **3** erfolgte nach der in der Lit.<sup>9)</sup> angegebenen Vorschrift. Das Photoelektronenspektrum von **3** wurde mit einem PS 18-Spektrometer der Firma Perkin-Elmer (He(I)-Lichtquelle) nach Eichung mit Argon aufgenommen.

<sup>7)</sup> F. Brogli, J. K. Crandall, E. Heilbronner, E. Kloster-Jensen und S. A. Sojka, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **2**, 455 (1973).

<sup>8)</sup> E. Heilbronner und J. P. Maier, Helv. Chim. Acta **57**, 151 (1974).

<sup>9)</sup> L. Skattebøl, Acta Chem. Scand. **17**, 1683 (1963).