

Through-Bond- und Through-Space-Wechselwirkungen bei den Photodimeren von Acenaphthylen

Rolf Gleiter* und Klaus Gubernator

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

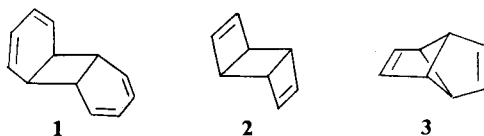
Eingegangen am 22. März 1982

Die He(I)-Photoelektronen(PE)-Spektren von 2,3-Dihydro-1,3-methano-1*H*-phenalen (**4**), Tetrahydrocyclobut[*a*]acenaphthylen (**5**) sowie α - und β -Heptacyclen (**6** und **7**) wurden aufgenommen. Die Zuordnung der ersten Banden erfolgte mit Hilfe eines ZDO-Modells und semiempirischer (MINDO/3)-Rechnungen. Für das *syn*-Dimere des Acenaphthylens (**7**) ergibt sich ein Resonanzintegral für die Wechselwirkung der beiden π -Systeme von $\beta \approx -0.15$ eV.

Through Bond and Through Space Interactions in the Photodimers of Acenaphthylene

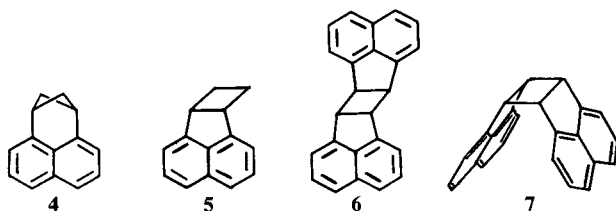
The He(I) photoelectron (PE) spectra of 2,3-dihydro-1,3-methano-1*H*-phenalene (**4**), tetrahydrocyclobut[*a*]acenaphthylene (**5**) as well as α - and β -heptacyclene (**6** and **7**) have been recorded. The interpretation of the first bands is based on a ZDO model and semiempirical (MINDO/3) calculations. In case of the *syn*-dimer of acenaphthylene (**7**) it results a resonance integral between the two naphthalene moieties of $\beta \approx -0.15$ eV.

Eine ganze Anzahl Untersuchungen der letzten Jahre hat gezeigt, daß gespannte Ringsysteme (Cyclopropan und Cyclobutan) stark mit π -Systemen in Wechselwirkung treten können¹⁾. Besonders interessant sind symmetrisch überbrückte Cyclobutanringe, wie z. B. *anti*-Tricyclo[6.4.0.0^{2,7}]dodecatetraen (**1**)²⁾, *anti*-Tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octadien (**2**)³⁾ sowie Tricyclo[3.3.0.0^{2,6}]octadien (**3**)⁴⁾. Die Methode der Wahl, um Wechselwirkungseffekte zwischen π - und σ -System zu untersuchen, ist die Photoelektronenspektroskopie⁵⁾. Besonders geeignet für solche spektroskopischen Untersuchungen sind symmetrische Systeme mit definierter starrer Konformation. Dies bedingt meist scharfe Banden, die sich deutlich von den stark überlappenden σ -Banden abheben.



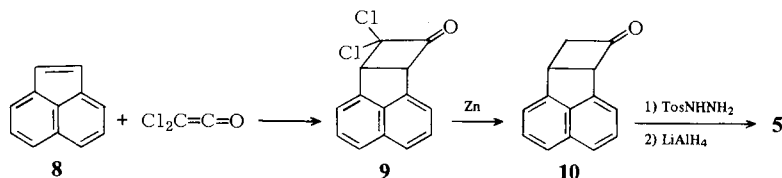
Wir berichten in dieser Arbeit über Systeme, bei denen ein Cyclobutanring mit der 1,8-Position des Naphthalins verknüpft ist. Es handelt sich um 2,3-Dihydro-1,3-methano-1*H*-phenalen (**4**), Tetrahydrocyclobut[*a*]acenaphthylen (**5**) sowie α - und β -Heptacyclen (**6** und **7**). Die Fragen, die uns interessierten, waren die Wechselwirkung zwischen Naphthalin- und Cyclobutan-System und die through-space- und through-

bond-Wechselwirkung in 6 und 7. Letztere Frage ist auch im Hinblick auf photochemische Untersuchungen an diesen Systemen von Interesse.



Synthese von 4–7

Die Synthese von 4 erfolgte durch Bestrahlen von 1,8-Divinyl-naphthalin⁶⁾. Verbindung 5 wurde aus 8 über 9, 10 dargestellt.



Das Dichlorketenaddukt (9)⁷⁾ an Acenaphthylen (8) wurde mit Zn in Eisessig zu 10⁸⁾ reduziert. Anschließende Reduktion des Tosylhydrazons von 10 mit LiAlH₄ lieferte 5. Die Verbindungen 6 und 7 sind die bekannten Photodimeren des Acenaphthylens⁹⁾.

PE-Spektren von 4–7

Tab. 1. Vergleich zwischen den gemessenen vertikalen Ionisationspotentialen, $I_{v,j}$ und den berechneten Orbitalenergien, ϵ_j , von 4–7. Alle Werte in eV

Verbindung	Bande	$I_{v,j}$	Zuordnung	$-\epsilon_j$ (ZDO)	$-\epsilon_j$ (MINDO/3)
4 (C _{2v})	①	7.70	3a ₂ (π)	7.71	8.01
	②	8.63	6b ₂ (π)	8.58	8.77
	③	9.30	5b ₂ (π)	9.31	9.43
5 (C _s)	①	7.60	15a'' (π)	7.72	7.97
	②	8.57	19a' (π)	8.58	8.72
	③	9.52	18a' (π)	9.57	9.75
6 (C _{2h})	①	7.48	13a _u (π)	7.58	7.89
	②	7.90	12b _g (π)	7.85	8.19
	③	8.63	16a _g (π)	8.58	8.75
	④	8.63	15b _u (π)	8.58	8.76
	⑤	9.30	15a _g (π)	9.43	9.30
	⑥	9.71	14b _u (π)	9.70	9.86
7 (C _{2v})	①	7.58	13b ₂ (π)	7.70	7.89
	②	7.58	12a ₂ (π)	7.72	7.99
	③	8.54	15b ₁ (π)	8.43	8.62
	④	8.78	16a ₁ (π)	8.73	8.75
	⑤	9.46	15a ₁ (π)	9.55	9.38
	⑥	9.46	14b ₁ (π)	9.57	9.51

Die PE-Spektren von 4–7 (Abb. 1) zeigen unterhalb 10 eV scharfe Banden. In Tab. 1 sind die vertikalen Ionisationspotentiale $I_{v,j}$ angegeben. Bei allen Verbindungen zeigt die erste Bande eine Schwingungsfineinstruktur von ca. 0.16 eV ($\tilde{\nu} \approx 1300 \text{ cm}^{-1}$).

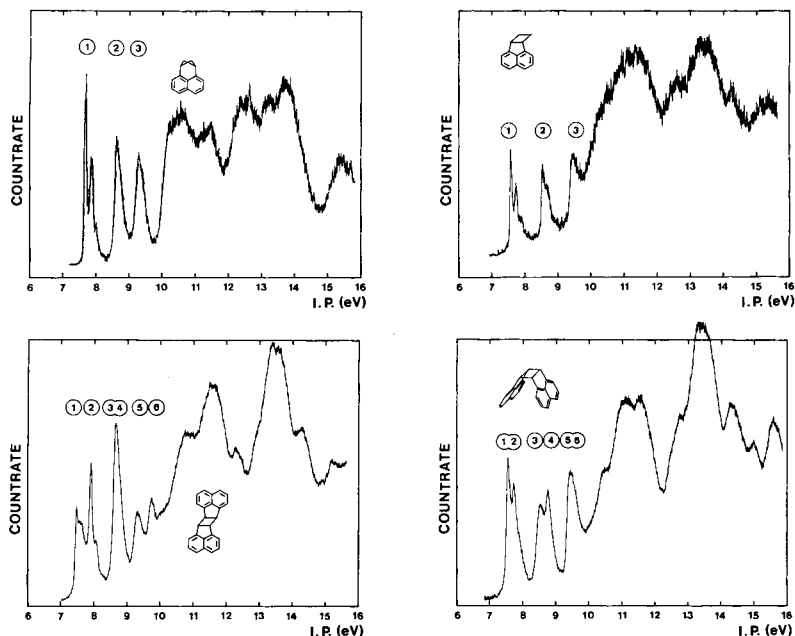


Abb. 1. PE-Spektren von 4–7

Interpretation der PE-Spektren

Zur Interpretation der PE-Spektren wird *Koopmans'* Theorem ($-\epsilon_j = I_{v,j}$)¹⁰ vorausgesetzt. Dies besagt, daß der negative Wert der berechneten Orbitalenergie ($-\epsilon_j$) gleich dem vertikalen Ionisationspotential gesetzt werden kann. Die Orbitalenergien werden nach einem einfachen ZDO-Modell im Rahmen der *Hückel*-Näherung und mit Hilfe der MINDO/3-Methode¹¹) berechnet.

Zur Berechnung der Orbitalenergie nach dem ZDO-Modell müssen zunächst die Energien und Wellenfunktionen der einzelnen Fragmente festgelegt werden. In Abb. 2 sind die höchsten besetzten Molekülorbitale (MO's) von Naphthalin (π -MO's) und von Cyclobutan sowohl in der Darstellung nach *Walsh*¹²) (Φ_1, Φ_2, Φ_3) als auch in der äquivalenten Darstellung nach *Salem*¹³) ($\Phi'_1, \Phi'_2, \Phi'_3$) gezeigt. Im Falle von 4, wo π -System und Cyclobutanring die sog. „bisektierte“ Konformation besitzen, ist es vorteilhaft, die Darstellung nach *Walsh* zu verwenden. Bei den anderen drei Beispielen (5–7), bei denen die p-Orbitale des π -Systems parallel zu den C–C-Bindungen des Cyclobutans stehen, ist die *Salemsche* Darstellung vorzuziehen.

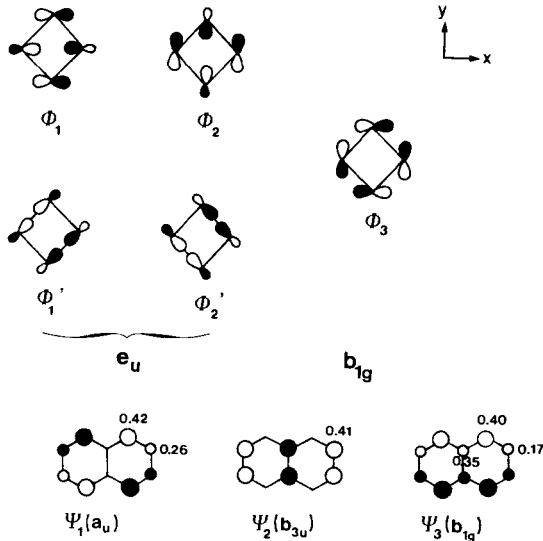
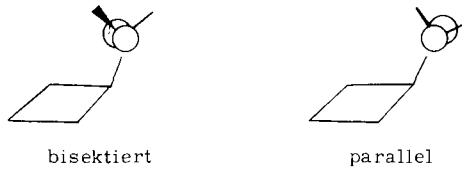


Abb. 2. Höchste besetzte Molekülorbitale von Cyclobutan (Darstellung nach *Walsh* und *Salem*) und Naphthalin. Die Größen der AO-Koeffizienten bei den MO's des Naphthalins sind angegeben



Basisorbitalenergien

Die Basisenergien der höchsten besetzten Orbitale des Cyclobutanrings werden ausgehend vom PE-Spektrum des Cyclobutans¹⁴⁾ abgeschätzt. Frühere Untersuchungen an vinylsubstituierten Cyclobutanen^{15,16)} ergaben eine Anhebung pro Vinylgruppe um 0.1 eV. Darauf basiert unsere Annahme, die Basisenergie des Cyclobutans pro verknüpftem sp^2 -Zentrum um 0.1 eV anzuheben. Danach errechnen sich folgende Basisorbitalenergien:

Für 4 und 5:

$$\varepsilon(\Phi_1) = \varepsilon(\Phi_2) = -10.8 \text{ eV}; \quad \varepsilon(\Phi_3) = -12.3 \text{ eV}$$

Für 6 und 7:

$$\varepsilon(\Phi_1) = \varepsilon(\Phi_2) = -10.6 \text{ eV}; \quad \varepsilon(\Phi_3) = -12.1 \text{ eV}$$

Beim Naphthalinfragment muß der induktive Effekt einer Alkylsubstitution in 1,8-Stellung berücksichtigt werden. Dazu vergleichen wir die Lage der 2. Bande im Naphthalin ($\varepsilon(2b_{3u}) = 8.88 \text{ eV}$) mit der 2. Bande des 1,8-Dimethylnaphthalins ($\varepsilon(b_2) = 8.60 \text{ eV}$)¹⁷⁾. Der Energieunterschied von 0.3 eV ist auf den induktiven Effekt zurückzuführen, da die entsprechende Wellenfunktion (Ψ_2 in Abb. 2) einen Knoten in Position 1

und 8 besitzt. Damit ergeben sich die Basisenergien für ein 1,8-disubstituiertes Naphthalin zu:

$$\varepsilon(\Psi_1) = -7.85 \text{ eV}, \varepsilon(\Psi_2) = -8.58 \text{ eV}, \varepsilon(\Psi_3) = -9.70 \text{ eV}.$$

Diese Abschätzung wird dadurch bestätigt, daß die 2. Bande bei **4** und **5** bzw. die Banden \odot und \ominus bei **6, 7**, die einer Ionisation aus Ψ_2 entsprechen, Werte um 8.6 eV ergeben.

Wie früher¹⁵⁾ benutzen wir für Verbindungen mit bisektierter Konformation ein Resonanzintegral

$$\beta = \langle p_\pi | H | p_W \rangle = -1.9 \text{ eV} \quad (1)$$

und für die Verbindungen mit der parallelen Konformation einen Wert von

$$\beta' = \langle p_\pi | H | p_S \rangle = -1.5 \text{ eV} \quad (2)$$

Dabei sind p_π , p_W und p_S die Atomorbitale an den verknüpften Zentren des π -Systems (p_π) bzw. dem Vierring in der Darstellung nach *Walsh* (p_W) oder *Salem* (p_S) (vgl. Abb. 2). Der niedrigere Wert für β' ergibt sich, wie an anderer Stelle ausführlich begründet²⁾, aus dem Winkel von ca. 30°, den die 2p-Atomorbitale der beiden Fragmente zueinander haben und aus der Annahme, daß der s-Anteil der Basisorbitale im Fall der *Salem*-Darstellung für Φ'_1 und Φ'_2 (vgl. Abb. 2) vernachlässigt werden kann.

Tab. 2. Nichtdiagonalelemente $H_{\mu\nu}$ für **4–7**

	Naphthalin	Cyclobutan	$H_{\mu\nu}$
4	Ψ_1	Φ_3	-0.81
	Ψ_3	Φ_1	-0.76
5	Ψ_1	Φ'_1	-0.64
	Ψ_3	Φ_3	-0.60
6, 7	Ψ_1	Φ'_1	-0.90
	Ψ_3	Φ_3	-0.85

In Tab. 2 sind die nach (1) und (2) berechneten Nichtdiagonalelemente, $H_{\mu\nu}$, angegeben. Im Falle von **4–6** ergibt die Diagonalisierung der 2×2 -Matrix die in Tab. 1 aufgeführten Orbitalenergien. Im Fall von **6** sagt das ZDO-Modell eine Aufspaltung der Banden \odot und \ominus sowie \odot und \ominus von ca. 0.3 eV durch eine „through-bond“-Wechselwirkung¹⁸⁾ voraus. Experimentell ergibt sich ein Wert von 0.4 eV (Tab. 1). Beim *syn*-Isomeren **7** kommt zur „through-bond“-Wechselwirkung noch die „through-space“-Wechselwirkung der beiden Naphthalinfragmente hinzu. Aus der Energiedifferenz zwischen der 3. und 4. Bande des PE-Spektrums von **7** (0.24 eV) läßt sich ein Wert zwischen 0.1 und 0.2 eV für das entsprechende Resonanzintegral $\beta_{\mu\nu}$ abschätzen. Diese Größenordnung wird erwartet, wenn man den Wert bei einem mittleren Abstand der beiden Naphthalinringe in **7** von 4.4 Å¹⁹⁾ mit den bis jetzt gefundenen Werten für Resonanzintegrale für die through-space-Wechselwirkung bei Cyclophanen²⁰⁾, Diacetylenen²¹⁾ und Doppelbindungssystemen²²⁾ in Abhängigkeit vom Abstand vergleicht. Die in Tab. 1 berechneten Werte wurden für $\beta = -0.15 \text{ eV}$ erhalten.

Schlußbemerkungen

In Abb. 3 sind die ersten Banden der PE-Spektren von 4–7 miteinander verglichen. Der Hauptunterschied in den Spektren zwischen 4 und 5 kommt durch die verschieden starke Wechselwirkung zwischen Cyclobutan- und Naphthalin-Teil zustande, was sich am deutlichsten in der Lage der dritten Bande dokumentiert.

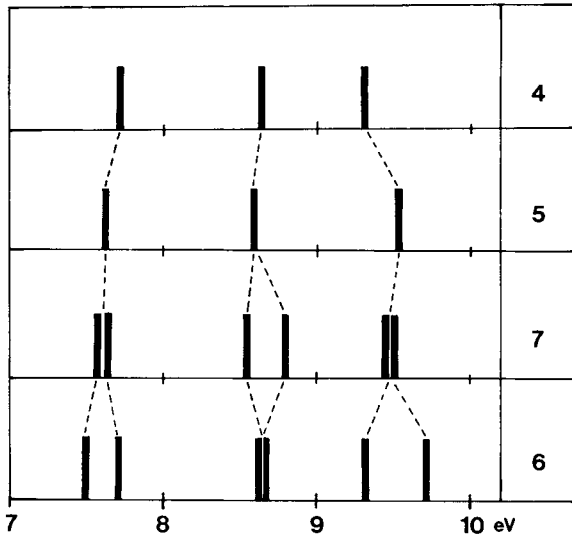


Abb. 3. Vergleich der ersten PE-Banden zwischen 4, 5 und 6, 7

Die geringe Aufspaltung der Banden ① und ② bzw. ⑤ und ⑥ im Vergleich zur deutlichen Aufspaltung bei den Banden ③ und ④ bei 7 läßt sich am besten durch das Zusammenwirken von through-bond- und through-space-Effekt verstehen. Aus Symmetriegründen kann bei den MO's, die den Banden ③ und ④ entsprechen, nur ein through-space-Effekt wirksam sein. Bei den anderen MO's dagegen halten sich through-space- und gegenläufiger through-bond-Effekt etwa die Waage. Dieses Bild wird noch durch das PE-Spektrum von 6 bestätigt. Hier, wo nur der through-bond-Effekt wirksam sein sollte, finden wir die erwartete Aufspaltung der Banden ①, ② und ⑤, ⑥. Bei den Orbitalen, die den Banden ③ und ④ entsprechen, ist wiederum aus Symmetriegründen keine Wechselwirkung mit dem π -System des Cyclobutanrings möglich.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, für finanzielle Unterstützung. Herrn Jürgen Schwab danken wir für seine Mitarbeit bei der Synthese der Verbindungen.

Experimenteller Teil

Die Verbindung 4 wurde nach Meinwald und Young dargestellt⁶⁾. Die Darstellung von 6 und 7 erfolgte ebenfalls nach Literaturvorschriften⁹⁾.

6b, 7, 8a-Tetrahydrocyclobut[acenaphthylen (5): Das nach Tsunetsuga und Mitarbb.⁷⁾ gewonnene Dichlorketenaddukt **9** wird mit Zinkstaub in Eisessig zum bekannten Keton **10** reduziert⁸⁾. Dieses bildet in siedendem Ethanol mit einem Überschuß Tosylhydrazin leicht das Tosylhydrazon, Schmp. 195 °C. Dieses wird mit LiAlH₄ in THF zu **5** reduziert, welches in jeder Hinsicht mit dem von Meinwald und Young⁶⁾ gewonnenen Produkt identisch ist.

Die Photoelektronenspektren wurden mit einem PS 18-Spektrometer der Firma Perkin-Elmer (He(I) Lichtquelle) aufgenommen nach Eichung mit Ar und Xe. Die Auflösung betrug 20 meV bei der ²P_{3/2}-Ar-Linie.

- ¹⁾ R. Gleiter, Top. Curr. Chem. **86**, 199 (1978), und dort zit. Lit.
- ²⁾ R. Gleiter, K. Gubernator und W. Grimme, J. Org. Chem. **46**, 1247 (1981).
- ³⁾ R. Gleiter, E. Heilbronner, M. Hekman und H.-D. Martin, Chem. Ber. **106**, 28 (1973); J. Spanget-Larsen, R. Gleiter, L. A. Paquette, M. J. Carmody und C. W. Degenhardt, Theor. Chim. Acta **50**, 145 (1978).
- ⁴⁾ R. Gleiter und T. Kobayashi, Helv. Chim. Acta **54**, 1081 (1971).
- ⁵⁾ D. W. Turner, A. D. Baker, C. Baker und C. R. Brundle, Molecular Photoelectron Spectroscopy, Wiley Interscience, New York 1970; E. Heilbronner und J. P. Maier, in: Electron Spectroscopy, Theory, Techniques and Applications, C. R. Brundle und A. D. Baker, Edit., Academic Press, New York 1977; H. Bock und B. G. Ramsay, Angew. Chem. **85**, 773 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 743 (1973).
- ⁶⁾ J. Meinwald und J. W. Young, J. Am. Chem. Soc. **93**, 725 (1971); J. Meinwald und J. A. Kapecki, ebenda **94**, 6235 (1972).
- ⁷⁾ J. Tsunetsuga, M. Sato, M. Kanda, T. Takahashi und S. Ebine, Chem. Lett. **1977**, 885; W. Dobler und R. Gleiter, in Vorbereitung.
- ⁸⁾ R. L. Petty, M. Ikeda, G. E. Samuelson, C. J. Boriack, K. D. Onan, A. T. McPhail und J. Meinwald, J. Am. Chem. Soc. **100**, 2464 (1978); G. Ashworth, D. Berry und D. C. C. Smith, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1979**, 2995.
- ⁹⁾ K. Dziewonski und G. Rapalski, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**, 2491 (1912); **46**, 1986 (1913); I.-M. Hartmann, W. Hartmann und G. O. Schenck, Chem. Ber. **100**, 3146 (1967).
- ¹⁰⁾ T. Koopmans, Physica **1**, 104 (1934).
- ¹¹⁾ R. C. Bingham, M. J. S. Dewar und D. H. Lo, J. Am. Chem. Soc. **97**, 1285 (1975). Die Rechnungen wurden mit dem Programm MOPN, Quantum Chem. Prog. Exch. **12**, 383 (1979), ausgeführt, vgl. P. Bischof, J. Am. Chem. Soc. **98**, 6844 (1976).
- ¹²⁾ R. Hoffmann und R. B. Davidson, J. Am. Chem. Soc. **93**, 5699 (1971).
- ¹³⁾ L. Salem und J. S. Wright, J. Am. Chem. Soc. **91**, 5947 (1969); L. Salem, Chem. Ber. **5**, 449 (1969); J. S. Wright und L. Salem, Chem. Commun. **1969**, 1370.
- ¹⁴⁾ P. Bischof, E. Haselbach und E. Heilbronner, Angew. Chem. **82**, 952 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 953 (1970).
- ¹⁵⁾ P. Bischof, R. Gleiter, A. de Meijere und L. U. Meyer, Helv. Chim. Acta **57**, 1519 (1974); P. Bischof, R. Gleiter, M. J. Kukla und L. A. Paquette, J. Electron Spectrosc. **4**, 177 (1974); R. Gleiter, P. Bischof, W. E. Volz und L. A. Paquette, J. Am. Chem. Soc. **99**, 8 (1977); P. Bischof, R. Gleiter, K. Gubernator, R. Haider, H. Musso, W. Schwarz, W. Trautmann und H. Hopf, Chem. Ber. **114**, 994 (1981).
- ¹⁶⁾ P. Bruckmann und M. Klessinger, Chem. Ber. **107**, 1108 (1974); **111**, 944 (1978).
- ¹⁷⁾ E. Heilbronner, T. Hoshi, J. L. Rosenberg und K. Hafner, Nouv. J. Chim. **1**, 105 (1977).
- ¹⁸⁾ R. Hoffmann, Acc. Chem. Res. **4**, 1 (1971); R. Gleiter, Angew. Chem. **86**, 770 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 696 (1974).
- ¹⁹⁾ T. R. Wellberry, Acta Crystallogr., Sect. B **27**, 360 (1971).
- ²⁰⁾ R. Boschi und W. Schmidt, Angew. Chem. **83**, 408 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 402 (1973); B. Kovač, M. Mohraz, E. Heilbronner, V. Boekelheide und H. Hopf, J. Am. Chem. Soc. **102**, 4314 (1980); B. Kovač, M. Allan und E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta **64**, 430 (1981).
- ²¹⁾ R. Gleiter, W. Schäfer und M. Maksić, Chem. Ber. **114**, 2309 (1981), und dort zit. Lit.
- ²²⁾ M. C. Böhm und R. Gleiter, Chem. Ber. **111**, 3616 (1978); H. Prinzbach, G. Sedelmaier 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); H. Prinzbach, G. Sedelmaier, C. Krüger, R. Goddard, H.-D. Martin und R. Gleiter, Angew. Chem. **90**, 297 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 271 (1978).