

## Zur Konformation von Tetravinyl- und Trivinylmethan – Vergleich der PE-Spektren von Tetravinylmethan mit *trans,trans,trans*-1,2,3,4-Tetravinylcyclobutan

Rolf Gleiter<sup>\*a</sup>, Rudolf Haider<sup>a</sup>, Peter Bischof<sup>a</sup> und Hans-Jörg Lindner<sup>b</sup>

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg<sup>a</sup>,  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg, und

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Hochschule Darmstadt<sup>b</sup>,  
Petersenstr. 22, D-6100 Darmstadt

Eingegangen am 2. März 1983

---

Die Konformation von Tetravinylmethan (**1**) und Trivinylmethan (**3**) wird mit Hilfe einer  $\pi$ -SCF-Kraftfeldrechnung und der MINDO/3-Methode berechnet. Beide Methoden sagen für **1** eine Konformation der Punktgruppe  $S_4$  und für **3** der Punktgruppe  $C_3$  voraus. Basierend auf diesen Konformationen werden die He(I)-Photoelektronen(PE)-Spektren von **1** und **3** diskutiert. Der Vergleich zwischen dem PE-Spektrum von **1** und dem von *all-trans*-1,2,3,4-Tetravinylcyclobutan (**2**) ergibt eine ähnliche Wechselwirkung der Vinylgruppen bei **2**.

### On the Conformation of Tetravinyl- and Trivinylmethane – Comparison between the PE Spectra of Tetravinylmethane and *trans,trans,trans*-1,2,3,4-Tetravinylcyclobutane

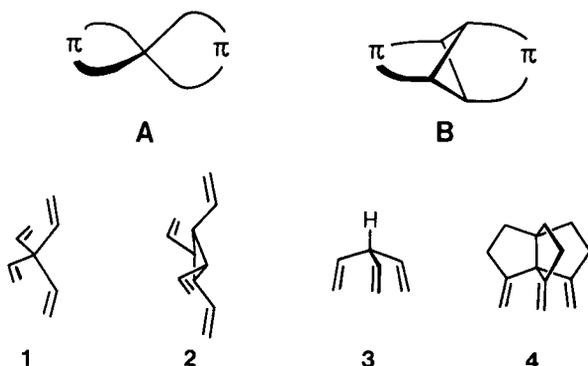
The conformations of tetravinylmethane (**1**) and trivinylmethane (**3**) have been calculated using a  $\pi$ -SCF force field and the MINDO/3 method. Both methods predict for **1** a conformation of  $S_4$  symmetry and for **3** a conformation of  $C_3$  symmetry to be most stable. Based on these predictions we discuss the He(I) photoelectron (PE) spectra of **1** and **3**. The comparison between the PE spectrum of **1** and that of *all-trans*-1,2,3,4-tetravinylcyclobutane (**2**) reveals a similar interaction between the vinyl groups in **2** compared with **1**.

---

Nach unseren Modellrechnungen<sup>1)</sup> soll die räumliche (through space) Wechselwirkung in Spiroverbindungen (z. B. **A**) vergleichbar sein mit der through-bond-Wechselwirkung in tricyclischen Systemen (z. B. **B**). Geeignete Verbindungen, um diese Aussagen zu überprüfen, scheinen Tetravinylmethan (**1**) (sofern es in einer Konformation vorliegt, die Spirokonjugation gewährleistet) und *all-trans*-1,2,3,4-Tetravinylcyclobutan (**2**).

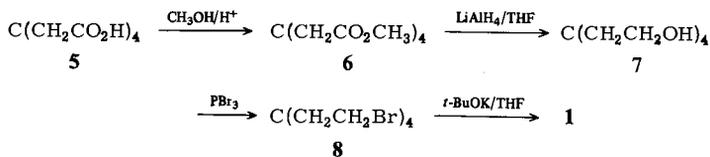
In dieser Arbeit berichten wir über unsere Untersuchungen zur Konformation von **1** und Trivinylmethan (**3**) sowie über die He(I)-Photoelektronen(PE)-Spektren von **1** und **3** und über den Vergleich zwischen den PE-Spektren von **1** und **2**.

Zur Interpretation des PE-Spektrums von **1** wurde  $D_{2d}$ -Symmetrie angenommen<sup>2)</sup>. Die neueren Strukturuntersuchungen an Tetravinylsilan<sup>3)</sup> und Tetravinylstannan<sup>4)</sup> zeigen aber für diese Verbindungen  $S_4$ -Symmetrie, deshalb lag es nahe, auch für **1** niedrigere Symmetrien als  $D_{2d}$  mit in die Diskussion einzubeziehen.



### Synthese von 1 und 3

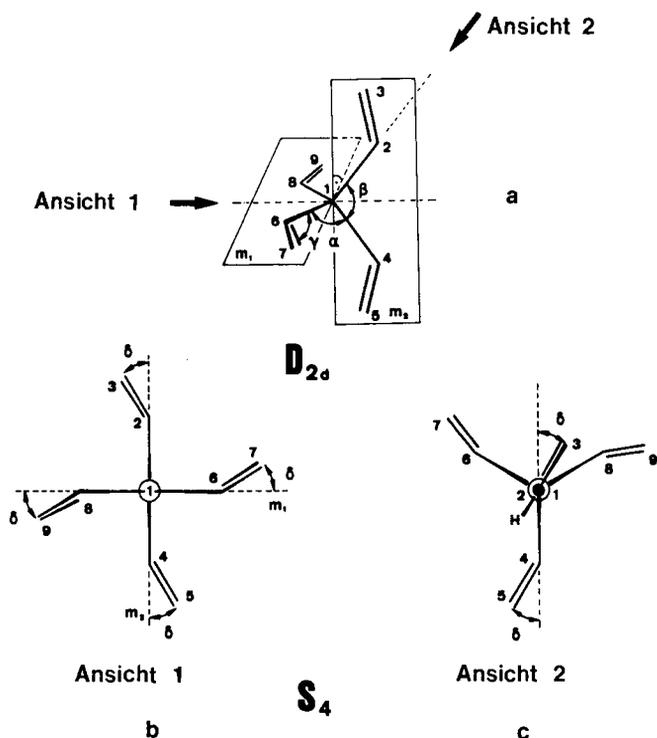
Trivinylmethan (**3**) wurde nach *Berger* und Mitarbb.<sup>5)</sup> dargestellt. Für die Synthese von Tetravinylmethan (**1**), die ebenfalls von *Berger* und Mitarbb.<sup>5)</sup> beschrieben wurde, schlugen wir einen alternativen Weg ein:



Ausgehend von der Methantetraessigsäure (**5**)<sup>6)</sup> wurde der Tetramethylester **6**<sup>7)</sup> dargestellt und mit Lithiumalanat zum Tetraalkohol **7**<sup>8)</sup> reduziert. Das Tetrabromid **8**<sup>8)</sup> wurde mit Kalium-*tert*-butylat zu Tetravinylmethan (**1**) umgesetzt.

### Berechnungen zur Konformation von 1 und 3

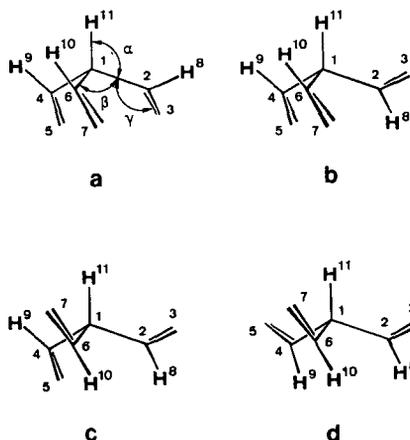
Zur Berechnung wurde ein  $\pi$ -SCF-Kraftfeld<sup>9)</sup> und die MINDO/3-Methode<sup>10,11)</sup> verwendet. Eine Optimierung der Energie als Funktion der Bindungsparameter ergibt für **1** eine Konformation der Punktgruppe  $S_4$  (**1b**), s. Abb. 1. Zur Diskussion der möglichen Konformationen von **1** sind in Abb. 1 die Numerierung der Atome und einige Bindungswinkel definiert. In Abb. 1b und 1c sind zwei verschiedene Newman-Projektionen gezeichnet, einmal (Abb. 1b) mit Blick von der Seite der Ebene  $m_1$  (vgl. Abb. 1a) entlang der vierzähligen Drehspiegelachse  $S_4$  und einmal entlang einer C–C-Einfachbindung (Abb. 1c). Die Rechenergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Beide Rechenmethoden sagen voraus, daß die  $D_{2d}$ -Konformation (**1a**) energiereicher ist als die  $S_4$ -Konformation (**1b**). Nach MINDO/3 sind die Energieunterschiede zwischen beiden minimal, während nach der Kraftfeldmethode **1b** um 2.5 kcal/mol stabiler sein sollte. Die Konformation **1b** leitet sich aus **1a** durch Herausdrehen der Vinylgruppen aus den Ebenen  $m_1$  und  $m_2$  (Abb. 1a) in dem in Abb. 1b angegebenen Sinn her. Das Herausdrehen vermindert die H···H-Wechselwirkung an den Atomen 2,4,6 und 8 und vermeidet die ekliptische Anordnung von einer C–H- mit einer C–C-Einfachbindung (vgl. Abb. 1c).

Abb. 1. Definition der Bindungswinkel  $\alpha$ – $\delta$  bei Tetravinylmethan (1)Tab. 1. Berechnete C–C-Bindungsängen (Å), Bindungswinkel (°) und Bindungsenthalpien  $\Delta H_f$  (kcal/mol) von 1 nach der  $\pi$ -SCF-Kraftfeld- und der MINDO/3-Methode. Bezeichnungen s. Abb. 1

Punktgruppe	$\Delta H_f$	$\alpha$	$\beta$	$\pi$ -SCF-Resultate			C <sup>1</sup> –C <sup>2</sup>	C <sup>2</sup> –C <sup>3</sup>
				$\gamma$	$\delta$			
$D_{2d}$	72.0	109	110	121	0	1.530	1.339	
$S_4$	69.5	107	111	121	51	1.530	1.339	
MINDO/3-Resultate								
$D_{2d}$	97.88	109	111	134	0	1.538	1.329	
$S_4$	97.47	109	110	134	24	1.537	1.329	

Die  $\pi$ -SCF-Kraftfeldmethode<sup>9)</sup> sagt für 3 vier Konformationen (3a–d, Abb. 2) mit vergleichbarer Energie voraus. Nach MINDO/3 sollten die Konformationen 3a und d gegenüber 3b und c bevorzugt sein. Die vier Konformationen sind in Tab. 2 beschrieben.

Die Konformeren 3a und d besitzen  $C_3$ -Symmetrie und unterscheiden sich im wesentlichen durch den Interplanarwinkel  $\delta$  zwischen den Ebenen  $H^{11}$ –C<sup>1</sup>–C<sup>2</sup> und C<sup>1</sup>–C<sup>2</sup>–H<sup>8</sup>, der im Falle von 3a 27° (Kraftfeld) beträgt und bei 3d zu 174° vorausgesagt wird. Die H-Atome H<sup>8</sup>, H<sup>9</sup> und H<sup>10</sup> sind bei 3a *syn* und bei 3d *anti* zu H<sup>11</sup> angeordnet. Die Konformeren 3b und c leiten sich von 3a durch Variation des Winkels  $\delta$  ab. Im

Abb. 2. Definition der Bindungswinkel  $\alpha$ – $\delta$  und Konformationen **a**–**d** von Trivinylmethan (**3**)Tab. 2. Berechnete C–C-Bindungslängen (Å), Bindungswinkel (°) und Bindungsenthalpien ( $\Delta H_f$ , kcal/mol) von **3a**–**d** nach der  $\pi$ -SCF- und MINDO/3-Methode. Bezeichnungen s. Abb. 2

	<b>3a</b> ( $C_3$ )		<b>3b</b>		<b>3c</b>		<b>3d</b> ( $C_3$ )	
	$\pi$ -SCF	MINDO/ 3	$\pi$ -SCF	MINDO/ 3 <sup>a)</sup>	$\pi$ -SCF	MINDO/ 3 <sup>a)</sup>	$\pi$ -SCF	MINDO/ 3
$\alpha$	(11,1,2) (11,1,4) (11,1,6)	107	103	107 108 108	109 109 110		109.5	103
$\beta$	(2,1,6) (2,1,4) (4,1,6)	112	115	111 112 110	110 110 109		109.5	115
$\gamma$	(1,2,3) (1,4,5) (1,6,7)	124	135	120 124 123	121 122 122		122	135
$\delta$	(11,1,2,8) (11,1,4,9) (11,1,6,10)	27	49	114 17 8	115 5 176		174	150
$C^1 - C^2$		1.53	1.51	1.53	1.53		1.53	1.51
$C^2 - C^3$		1.34	1.33	1.34	1.34		1.34	1.33
$\Delta H_f$		49.88	56.86	49.98	75.20	49.69	72.60	50.05

<sup>a)</sup> **3b** und **c** sind keine Minima auf der MINDO/3-Potentialfläche von **3**.

Fall von **3b** wird eine, im Fall von **3c** werden zwei Vinylgruppen um  $\delta = 114^\circ$  bzw.  $115^\circ$  und  $176^\circ$  verdreht.

Beide Rechnungen weisen auf ein flaches Minimum, bezogen auf eine Variation von  $\delta$  um **3a** bzw. **d** hin.

## PE-Spektroskopische Untersuchungen

Die PE-Spektren von **1** und **3** (Abb. 3) zeigen einen breiten ersten Peak mit einem Schwerpunkt bei 9.76 (**1**) bzw. 9.81 eV (**3**), der deutlich von den restlichen Banden abgesetzt ist. Ein Vergleich mit den Schwerpunkten der beiden ersten Banden von 1,4-Pentadien (9.95 eV)<sup>12)</sup> und 3,3-Dimethyl-1,4-pentadien (9.75 eV)<sup>2)</sup>, die beide Ioni-

sationsvorgängen aus  $\pi$ -Orbitalen zugeordnet werden, legt nahe, auch die breiten Peaks bei 9.76 eV (1) bzw. 9.81 eV (3) Ionisationen aus den vier bzw. drei  $\pi$ -Niveaus zuzuordnen. Für diese Annahme spricht, daß beim ersten Peak im PE-Spektrum von 1 vier Banden und beim ersten Peak von 3 drei Banden zu erkennen sind.

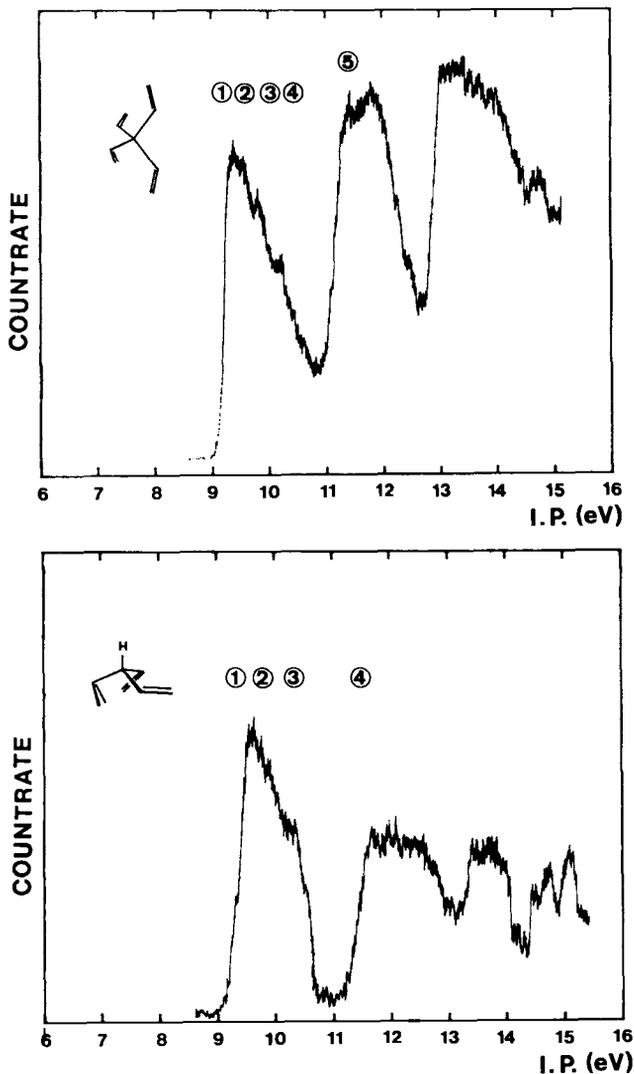


Abb. 3. He(I)-PE-Spektren von 1 und 3

In Tab. 3 sind die gemessenen vertikalen Ionisationspotentiale  $I_{v,j}$  den berechneten Orbitalenergien  $\varepsilon_j$  von 1 (Konformationen 1a und b) gegenübergestellt. Die Orbitalenergien unterscheiden sich nur wenig. Dies wird erwartet, denn beide Konformationen unterscheiden sich nicht signifikant. Setzt man die Gültigkeit von Koopmans' Theorem ( $-\varepsilon_j = I_{v,j}$ )<sup>13</sup> voraus, so findet man mit beiden Modellen eine gute Übereinstimmung

für die ersten drei Banden. Dagegen sagt die MINDO/3-Methode eine zu hohe Ionisierungsenergie für  $5b_2$  ( $\pi$ ) bzw.  $5b$  ( $\pi$ ) und eine zu niedere Ionisierungsenergie für das höchste besetzte  $\sigma$ -Niveau ( $1b_1$  bzw.  $6b$ ) voraus.

Tab. 3. Vergleich zwischen berechneten Orbitalenergien ( $-\epsilon_j$ )(MINDO/3) der Konformationen **1a–c** und gemessenen vertikalen Ionisationspotentialen ( $I_{v,j}$ ) von **1**. Alle Werte in eV

Bande	$I_{v,j}$	Zuordnung	$-\epsilon_j(\mathbf{1a})$	$-\epsilon_j(\mathbf{1b})$
①	9.4	e ( $\pi$ )	9.47 (6e)	9.52 (6e)
②	9.6	$a_2$ ( $\pi$ )		
③	9.8	e ( $\pi$ )	9.76 ( $1a_2$ )	9.90 (6a)
④	10.2	$b_2$ ( $\pi$ )	10.89 ( $5b_2$ )	10.93 ( $5b$ )
⑤	11.4	$b_1$ ( $\sigma$ )	10.07 ( $1b_1$ )	9.91 ( $6b$ )

Die in Tab. 3 angegebene Zuordnung ist unsicher, da es sehr schwierig ist, bei der starken Überlappung der Banden die zusätzliche Aufspaltung durch den Jahn-Teller-Effekt bei Ionisationen aus e-Niveaus zu berücksichtigen. Der angenommene Wert von 0.4 eV beruht auf Untersuchungen an  $C(CH_3)_4$ <sup>14)</sup>. Die in Tab. 3 angegebene Zuordnung für die ersten Ionisierungsenergien von **1** stimmt mit der von Schweig und Mitarbb.<sup>2)</sup> vorgeschlagenen überein.

In Tab. 4 sind die gemessenen vertikalen Ionisierungsenergien von **3** mit den berechneten Orbitalenergien für **3a–d** verglichen. Die MINDO/3-Methode sagt für alle Konformationen drei  $\pi$ -MO's voraus, deren Energieunterschied relativ gering ist (0.3–0.6 eV). Diese geringe Aufspaltung beruht auf einer kleinen räumlichen Wechselwirkung der drei  $\pi$ -Teilsysteme. Wie aus Tab. 4 ersichtlich, ist die Orbitalreihenfolge in **3a** gegenüber **3d** vertauscht, wenn wir nur die drei höchsten besetzten  $\pi$ -Orbitale betrachten. Bei **3b** und **c** finden wir zwei dicht beieinanderliegende  $\pi$ -Niveaus als HOMO's. Die Orbitalreihenfolge ist bei diesen beiden Verbindungen mit der in **3d** vergleichbar. Infolge der Jahn-Teller-Aufspaltung der e-Niveaus im Radikal-Kation ist anhand des PE-Spektrums keine eindeutige Zuordnung möglich.

Tab. 4. Vergleich zwischen berechneten Orbitalenergien ( $-\epsilon_j$ ) (MINDO/3) und gemessenen vertikalen Ionisationspotentialen ( $I_{v,j}$ ) von **3**. Alle Werte in eV

Bande	$I_{v,j}$	$-\epsilon_j(\mathbf{3a})$	$-\epsilon_j(\mathbf{3b})$	$-\epsilon_j(\mathbf{3c})$	$-\epsilon_j(\mathbf{3d})$
①	9.5	9.57 $7a(\pi)$	9.40 ( $\pi$ )	9.36 ( $\pi$ )	9.66
②	9.7	9.89	9.50 ( $\pi$ )	9.54 ( $\pi$ )	9.66
③	10.2	9.89	9.99 ( $\pi$ )	9.92 ( $\pi$ )	9.92
④	11.5	11.01 $5e(\sigma)$	10.84 ( $\sigma$ )	10.88 ( $\sigma$ )	10.77 $5e(\sigma)$

Abb. 4 zeigt ein Korrelationsdiagramm zwischen den  $\pi$ -MO's von **3a** und denen eines Trivinylmethans mit  $C_3$ -Symmetrie. (Die  $C_3$ -Konformation erhält man durch Ersatz einer Vinylgruppe in **1a** durch ein H. Die  $C_3$ -Konformation ist nach MINDO/3 um 4.6 kcal/mol energiereicher als die  $C_2$ -Konformation.) In **3a** ist die Wechselwirkung zwischen den  $\pi$ -Orbitalen infolge der Verdrehung der Vinylgruppen sehr klein, was eine kleine Aufspaltung zwischen  $7a$  und  $6e$  bedingt. In der  $C_3$ -Konformation dagegen ist

Spirokonjugation vorhanden, die zu einer Stabilisierung des Orbitals  $7a$  und zu einer Destabilisierung von  $6e$  führt. Wir finden für die  $C_5$ -Konformation eine ähnliche Aufspaltung der  $\pi$ -MO's wie für  $3b$  und  $c$  (vgl. Tab. 4).

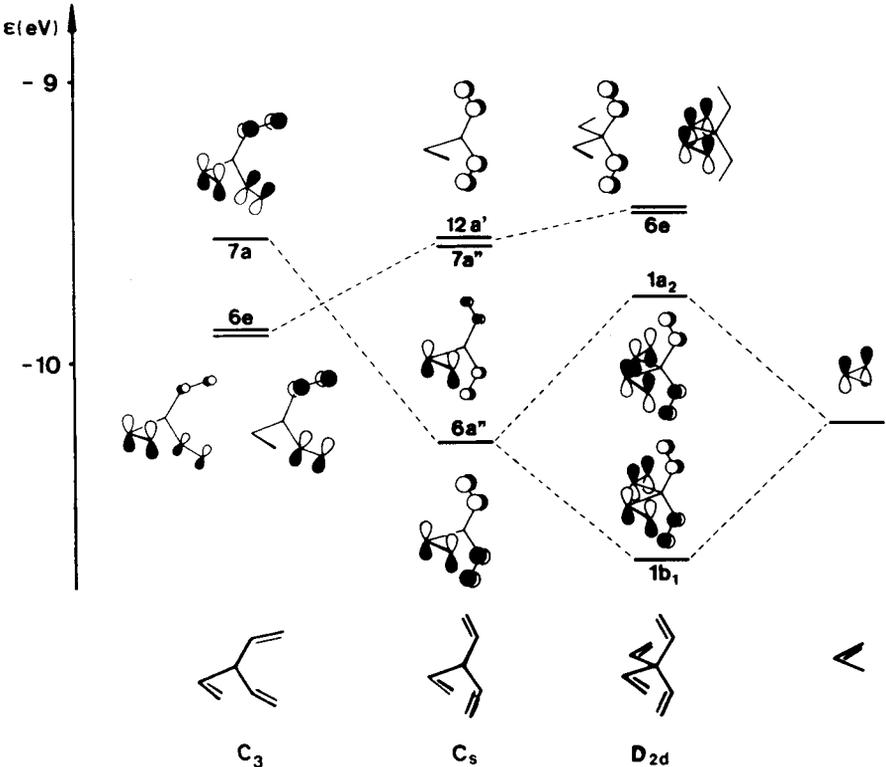


Abb. 4. Korrelationsdiagramm zwischen den  $\pi$ -MO's von **3** mit  $C_3$ - bzw.  $C_5$ -Symmetrie (links). Wechselwirkungsdiagramm zwischen den besetzten  $\pi$ -MO's von **3** in einer angenommenen  $C_5$ -Symmetrie und dem  $\pi$ -MO einer Doppelbindung zur Konstruktion der MO's von **1a** (rechts)

Auf der rechten Seite von Abb. 4 zeigen wir ein Wechselwirkungsdiagramm zwischen den besetzten  $\pi$ -Orbitalen in **3** mit  $C_5$ -Symmetrie und einer Vinylgruppe. Es resultiert das MO-Schema von **1a**. Dieses Wechselwirkungsdiagramm zeigt, daß bei **3** ( $C_5$ ) nur ein  $\pi$ -Orbital ( $6a''$ ) mit dem  $\pi$ -Orbital der Vinylgruppe in Wechselwirkung tritt. Die anderen beiden ( $12a'$  und  $7a''$ ) ändern ihre Lage kaum und korrelieren aus Symmetriegründen mit  $6e$  von **1a**.

Um zu überprüfen, ob der erste breite Peak (Bande ① – ③), Halbwertsbreite 1.1 eV im PE-Spektrum von **3** nicht durch das Vorliegen eines Konformerengemisches bedingt ist, verglichen wir das PE-Spektrum von **3** mit dem von 2,8,9-Trimethylen-[3.3.3]propellan (**4**)<sup>15</sup>. Bei **4** sind die Methylengruppen durch die tricyclische Struktur in einer zu **3a** sehr ähnlichen Konformation fixiert.

Das PE-Spektrum von **4** gleicht dem von **3** insofern, als hier ebenfalls ein breiter erster Peak ( $I_{v,j} = 9.29$  eV, Halbwertsbreite  $\approx 0.8$  eV) vorliegt, der deutlich von stark überlappenden Banden abgesetzt ist.

## Vergleich der PE-Spektren von 1 und 2

Wie aus Tab. 3 ersichtlich, sollten sich die Orbitalenergien von **1a** und **1b** nur sehr wenig unterscheiden. Wir sind deshalb berechtigt, die für **1** erhaltenen Ionisationspotentiale mit denen von **2** zu vergleichen, um die früher aufgestellte Hypothese<sup>1)</sup> zu überprüfen, daß die through-bond-Wechselwirkung in Verbindungen des Typs **B** etwa so groß sein sollte wie die through-space-Wechselwirkung in Verbindungen des Typs **A**.

In Abb. 5 sind unter der Annahme der Gültigkeit von Koopmans' Theorem die höchsten besetzten Orbitalenergien von **1** mit denen von **2**<sup>16)</sup> verglichen. Man findet für **1** eine Aufspaltung zwischen 6a und 6b von 0.8 eV, für **2** beträgt der Unterschied zwischen 2b<sub>1</sub> und 1a<sub>2</sub>, je nach Zuordnung der ersten beiden Banden im PE-Spektrum, 0.65 bzw. 0.9 eV.

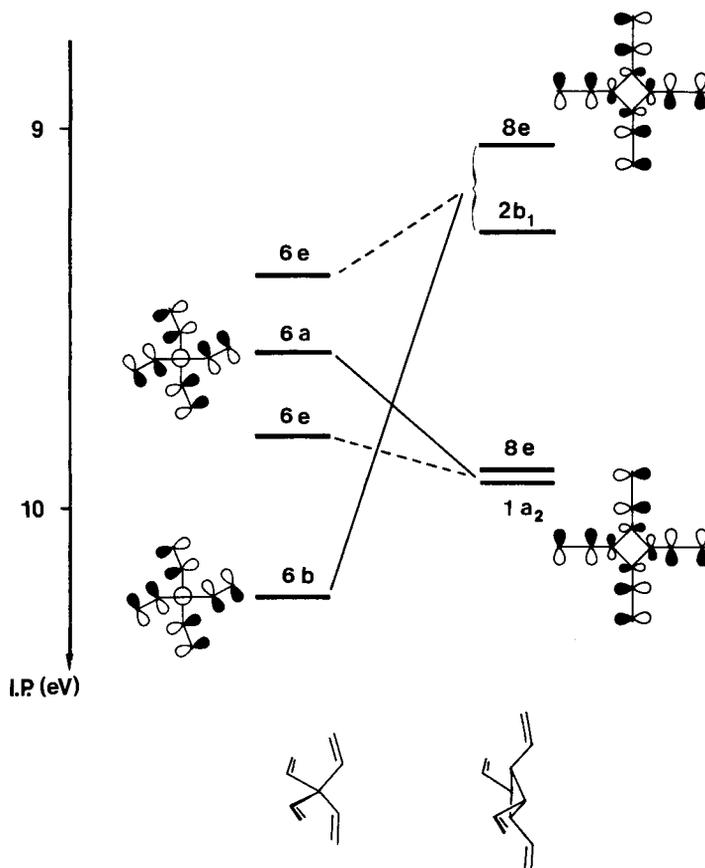


Abb. 5. Vergleich der ersten Banden der PE-Spektren von **1** ( $S_4$ ) und **2** ( $D_{2d}$ )

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen, für finanzielle Unterstützung. Für einige spektroskopische Messungen danken wir Herrn Dr. P. Kunzelmann und Frau G. Rissmann.

## Experimenteller Teil

Photoelektronenspektren: Spektrometer PS 18 Perkin Elmer Ltd.

*Tetravinylmethan (3,3-Diethenyl-1,4-pentadien) (1)*: Unter Stickstoff werden 56 g (0.50 mol) Kalium-*tert*-butylat und 500 ml absol. Tetrahydrofuran (THF) zum Sieden erhitzt. Dazu gibt man 8.9 g (20 mmol) **8**<sup>8)</sup> in 100 ml absol. THF und hält noch 3 h unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen (Eisbad) wird vom Rückstand abgesaugt, mit Pentan nachgewaschen und mit konz. Salzsäure (ca. 45 ml) neutralisiert. Zur Mischung werden 100 ml Pentan und 100 ml Wasser gegeben. Die organische Phase wird mit 5proz. Natronlauge gewaschen, erneut mit 100 ml Pentan versetzt und 20mal mit Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird der größte Teil des Lösungsmittels bei Normaldruck über eine Vigreux-Kolonnen abdestilliert und der Rückstand gaschromatographisch (5% SE-30 auf Chromosorb, 80°C) getrennt. Ausb. 100 mg (0.83 mmol, 4.2%). – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): H<sup>2</sup> δ = 5.845 (dd, 1H); H<sup>3</sup> 5.181 (dd, 1H); H<sup>3'</sup> 5.07 (dd, 1H); <sup>13</sup>C (75.46 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHDCl<sub>2</sub>): δ = 140.2 (d); 114.7 (t); 53.7 (s).

- 1) P. Bischof, R. Gleiter und R. Haider, *Angew. Chem.* **89**, 122 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 110 (1977); *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 1036 (1978).
- 2) A. Schweig, U. Weidner, J. G. Berger und W. Grahn, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 557.
- 3) S. Rustad und B. Beagley, *J. Mol. Struct.* **48**, 381 (1978).
- 4) L. S. Khaikin, V. P. Novikov und L. V. Vilkov, *J. Mol. Struct.* **44**, 43 (1978).
- 5) J. G. Berger, E. L. Stogryn und A. A. Zimmerman, *J. Org. Chem.* **29**, 950 (1964).
- 6) C. K. Ingold und L. C. Nickolls, *J. Chem. Soc.* **121**, 1646 (1922).
- 7) H. J. Backer, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **54**, 62 (1935).
- 8) L. M. Rice und K. R. Scott, *J. Org. Chem.* **32**, 1966 (1967).
- 9) H. J. Lindner, *Tetrahedron* **30**, 1127 (1974); PIMM 82, ein π-SCF-Kraftfeldprogramm, Techn. Hochschule Darmstadt, 1982, unveröffentlicht.
- 10) 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 Chemistry Program Exchange **12**, 383 (1979)) ausgeführt<sup>11)</sup>.
- 11) P. Bischof, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 6844 (1976).
- 12) J. C. Bünzli, A. J. Burak und D. C. Frost, *Tetrahedron* **29**, 3735 (1973).
- 13) T. Koopmans, *Physica* **1**, 104 (1934).
- 14) A. E. Jonas, G. K. Schweizer, F. A. Grimm und T. A. Carlson, *J. Electron. Spectrosc.* **1**, 29 (1972).
- 15) J. Drouin, Dissertation, Université de Paris Sud 1976; T. Prange, J. Drouin, F. Leyendecker und J. M. Conia, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 430.
- 16) R. Gleiter, R. Haider, K. Gubernator und P. Bischof, *Chem. Ber.* **116**, 2983 (1983); R. Gleiter, R. Haider, J. Spanget-Larsen und P. Bischof, *Tetrahedron Lett.* **24**, 1149 (1983).

[69/83]