

## Untersuchungen zur Konformation und elektronischen Struktur von Cyclooctadieninen

Herbert Meier\*<sup>a</sup>, Peter König<sup>a</sup>, Thomas Molz<sup>a</sup>, Rolf Gleiter<sup>b</sup> und Wolfgang Schäfer<sup>b</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität Mainz<sup>a</sup>,  
J.-J.-Becher-Weg 18–20, D-6500 Mainz, und  
Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg<sup>b</sup>,  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

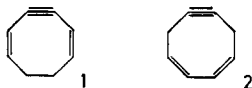
Eingegangen am 27. Dezember 1983

Die mit semiempirischer Quantenmechanik vorhergesagten Konformationen und elektronischen Strukturen der Cyclooctadienine **1** und **2** werden experimentell an Hand von <sup>1</sup>H-NMR- und PE-Spektren verifiziert. Dabei wird Bezug genommen auf eine Reihe von anderen, verwandten Cycloalkinen **3–5** und Cycloalkenen **6–11**. Während die hohe geometrische Ringspannung entscheidenden Einfluß auf **1** und **2** hat, ist eine Homoaromatizität, die auf sechs nahezu eben angeordneten  $\pi$ -Elektronen-Zentren beruht, nicht signifikant.

### Investigations on the Conformation and the Electronic Structure of Cyclooctadienyne

Conformations and electronic structures of the cyclooctadienyne **1** and **2**, predicted by semiempirical quantum mechanics, are verified experimentally with the aid of <sup>1</sup>H NMR and PE spectra. The results are correlated with those of other cycloalkynes **3–5** and cycloalkenes **6–11**. In contrast to the decisive influence of the high geometrical ring strain in **1** and **2**, homoaromaticity based on six almost planar  $\pi$ -electron centres is not significant.

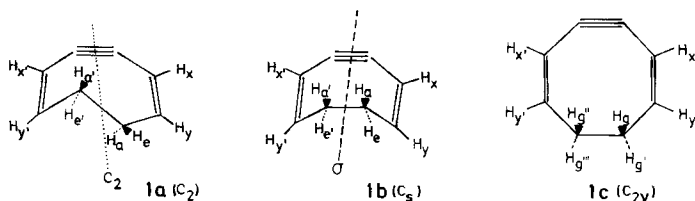
Von den vier strukturisomeren Cyclooctadieninen<sup>1)</sup> sind die zwei symmetrischen Verbindungen **1** und **2** in Substanz isolierbar<sup>2–4)</sup> und ausreichend stabil für eingehende NMR- und PES-Messungen.



Durch die Dreifachbindung wird in beiden Systemen eine hohe Ringspannung induziert und es stellt sich die Frage nach der jeweils energieärmsten Konformation. Eine mögliche koplanare Anordnung der sechs  $\pi$ -Elektronenzentren erweitert diese Problematik um das Thema Homoaromatizität.

### Konformationsuntersuchungen mit Hilfe der <sup>1</sup>H-Resonanz

1,5-Cyclooctadien-3-in (**1**) besitzt nach der MNDO-Vorhersage<sup>1)</sup> eine  $C_2$ -Konformation **1a**. Die ebenfalls denkbare  $C_s$ -Konformation **1b** ist erheblich energiereicher.



In beiden Fällen erwartet man in der Protonen-Resonanz ein AA'EE'XX'YY'-Spinmuster. Die vicinalen Kopplungen der pseudoaxialen und pseudoäquatorialen Protonen sollten sich jedoch für **1a** und **1b** drastisch unterscheiden.

Während bei **1a**  ${}^3J_{aa} < {}^3J_{ee}$  gilt, sagen die Karplus-Beziehung oder modifizierte Karplus-Gleichungen<sup>5)</sup> für **1b**  ${}^3J_{aa} = {}^3J_{ee}$  voraus, da bei  $C_s$ -Symmetrie notwendigerweise die Torsionswinkel Null sind. Als dritte Möglichkeit ist schließlich die total ebene  $C_{2v}$ -Konformation **1c** zu betrachten. Nach der MNDO-Rechnung liegt sie energetisch zwischen **1a** und **1b**. Da sie ein XX'YY'GG'G''G'''-Spinsystem darstellt, ist schon anhand der Anzahl der chemisch nicht äquivalenten Protonen eine Differenzierung zu **1a/b** zu treffen. Erfolgt in **1a** oder **1b** eine im Sinn der NMR-Zeitskala schnelle Ringinversion, dann resultiert ebenfalls ein XX'YY'GG'G''G'''-System. Im Gegensatz zu **1c** muß es sich jedoch in diesem Fall um ein temperaturabhängiges dynamisches Phänomen handeln.

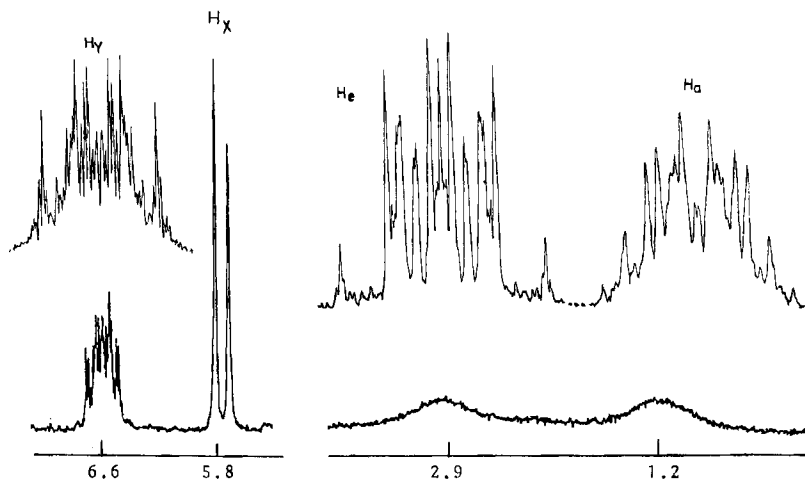


Abb. 1. 90-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 1,5-Cyclooctadien-3-in (**1**) in  $CD_2Cl_2$  bei 27°C; darüber das 500-MHz-Spektrum in  $CD_2Cl_2$  bei -30°C

Bei 27°C beobachtet man im 90-MHz-Spektrum in  $CDCl_3$  vier Signale: ein Multiplett bei  $\delta = 6.6$ , ein Dublett bei  $\delta = 5.8$  und zwei breite Banden bei  $\delta = 2.9$  und  $1.2$  für die gesättigten Protonen (Abb. 1). Das zeigt, daß sowohl die  $C_{2v}$ -Konformation **1c** wie die schnelle Ringinversion ausgeschlossen werden können. Die Verbreiterung der Hochfeldsignale legt jedoch nahe, daß man nicht allzu weit vom Koaleszenzbereich der

Ringinversion entfernt ist. Tatsächlich beträgt die Koaleszenztemperatur unter den genannten Bedingungen  $+60^{\circ}\text{C}$ . Oberhalb von  $60^{\circ}\text{C}$  findet also eine im Sinn der NMR-Zeitskala schnelle Ringinversion statt.

Zur Entscheidung ob eine  $C_2$ - oder eine  $C_s$ -Konformation vorliegt, ist eine vollständige Analyse des 8-Spinsystems erforderlich. Wir haben bei  $-30^{\circ}\text{C}$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  Hochfeldaufnahmen bei 400 und 500 MHz<sup>6)</sup> gemacht. Wie Abb. 1 zeigt, sind unter diesen Meßbedingungen die einzelnen Banden ungewöhnlich stark aufgespalten, was auf die Existenz von beträchtlichen Fernkopplungen in diesem Achtringsystem schließen läßt. Die komplette Simulation mit vier chemischen Verschiebungen und 16 unterschiedlichen Kopplungskonstanten kann durch Doppelresonanz vereinfacht werden. Dazu

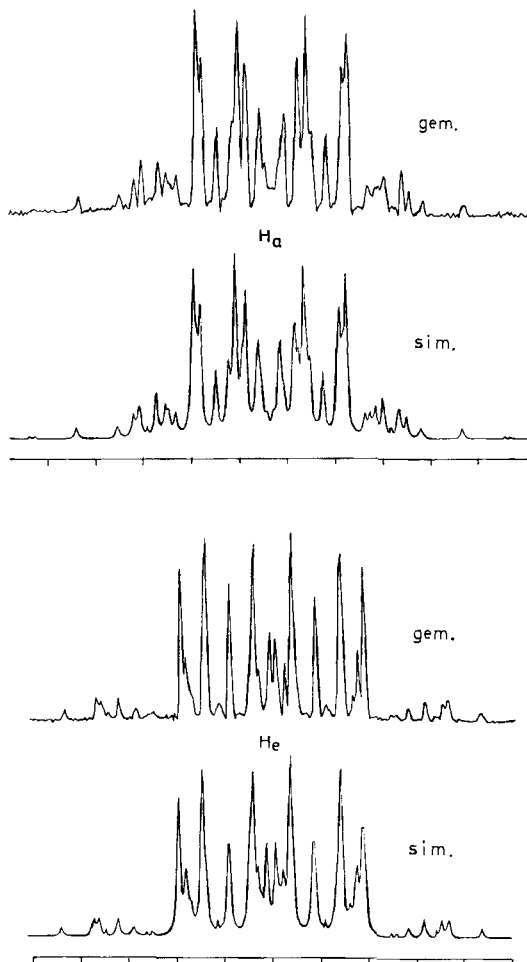


Abb. 2. Gemessene und berechnete Signale der pseudoaxialen und der pseudoäquatorialen Protonen von 1,5-Cyclooctadien-3-in (1) bei zusätzlicher Einstrahlung in die  $H_x$ -Frequenz

strahlt man in das Dublett von  $H_x$  ein. Sieben Kopplungen fallen dadurch heraus. Die Simulation des Doppelresonanz-Spektrums mit dem PANIC-Programm liefert dann den Restsatz von neun Kopplungskonstanten. In Abb. 2 ist das gemessene und das berechnete Doppelresonanzspektrum wiedergegeben.

Im Gesamtspektrum ist der X-Teil am einfachsten. Trotzdem erkennt man bei der Anwendung des resolution enhancement-Verfahrens auch in ihm mehrere Linien. Durch weitere Doppelresonanzexperimente lassen sich daraus mit  ${}^3J_{xy}$  und  ${}^4J_{xa}$  die beiden größten Kopplungen der X-Protonen herausfinden. Insgesamt wird der in Tab. 1 aufgelistete Parametersatz erhalten.

Tab. 1.  ${}^1\text{H-NMR}$ -Datensatz von 1,5-Cyclooctadien-3-in (**1**), gemessen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei  $-30^\circ\text{C}$

$\delta_{x,x'}$ = 5.75	${}^2J_{a,e}$ = ${}^2J_{a',e'}$ = -13.64 Hz
$\delta_{y,y'}$ = 6.60	${}^3J_{a,e}$ = ${}^3J_{a',e'}$ = +8.46 Hz
$\delta_{a,a'}$ = 1.19	${}^3J_{x,y}$ = ${}^3J_{x',y'}$ = +8.46 Hz
$\delta_{e,e'}$ = 2.94	${}^3J_{x,a}$ = ${}^3J_{x',a'}$ = -1.83 Hz
	${}^3J_{y,a}$ = ${}^3J_{y',a'}$ = +5.08 Hz
	${}^3J_{y,e}$ = ${}^3J_{y',e'}$ = +7.84 Hz
	${}^3J_{a,a'}$ = +3.81 Hz
	${}^3J_{e,e'}$ = +10.84 Hz
	${}^3J_{a,e'}$ = ${}^3J_{a',e}$ = +2.08 Hz
	${}^4J_{a,e'}$ = ${}^4J_{a',e}$ = -0.84 Hz
	${}^4J_{y,a'}$ = ${}^4J_{y',a}$ = -0.21 Hz
	${}^4J_{y,e'}$ = ${}^4J_{y',e}$ = -0.21 Hz
	${}^{7/5}J_{yy'}$ = -0.90 Hz

Die sehr unterschiedlichen Kopplungskonstanten  ${}^3J_{a,a'}$  und  ${}^3J_{e,e'}$  beweisen das Vorliegen der von der MNDO-Rechnung vorhergesagten  $C_2$ -Konformation. (Auch die übrigen vicinalen Kopplungen stimmen gut mit theoretischen Werten überein, die man aus den berechneten Torsionswinkeln mit den semiempirischen Gleichungen von Garbisch<sup>7)</sup> gewinnen kann.)



**3**<sup>8)</sup>

$T_c$  [ $^\circ\text{C}$ ],  $\nu_o$  [MHz] < -90, 400  
 $\Delta G^*$  [kJ/mol] < 40



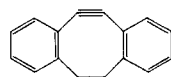
**4**<sup>10)</sup>

-50, 90  
 45.6



**1**

+60, 90  
 65.6



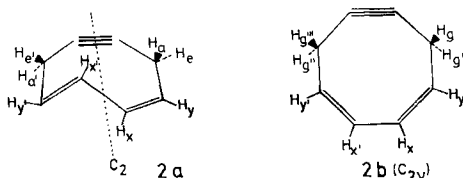
**5**<sup>11,12)</sup>

+112, 90  
 78.2

Ein Vergleich der Reihe **3**, **4**, **1**, **5** zeigt, daß die Einführung von Doppelbindungen und erst recht die Anellierung von Benzolkernen die Ringinversion des Cyclooctinensystems erschweren. Diese Strukturelemente erhöhen die auf die geometrische Ringspannung zurückgehende Rigidität. Obwohl also die Ringspannung die Ursache für die bei Raumtemperatur eingefrorenen  $C_2$ -Konformationen von **1** und **5** ist, wäre es dennoch falsch anzunehmen, daß  $E_g$  und  $\Delta G^*$  in einem direkten Zusammenhang stehen. Für die Größe von  $\Delta G^*$  ist vielmehr entscheidend, wie nahe die energieärmste Konformation der Geometrie des Übergangszustandes kommt.

Diese Feststellung ist wichtig für die Beurteilung der konformativen Beweglichkeit von 1,3-Cyclooctadien-6-in (**2**). Die geometrischen Ringspannungen von **1** und **2** unter-

scheiden sich kaum. Das 90-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **2** zeigt in  $\text{CDCl}_3$  bei Raumtemperatur ein Multipllett für die olefinischen Protonen mit  $6.1 \leq \delta \leq 5.5$  und ein scharfes Signal bei  $\delta = 2.83$  mit einer Feinaufspaltung von 0.9 Hz. Beim Abkühlen bis  $-50^\circ\text{C}$  bleibt das Spektrum praktisch unverändert. Die MNDO-Rechnung<sup>1)</sup> ergibt als energieärmste Konformation eine  $\text{C}_2$ -Spezies **2a**. Etwas höher liegt die Bildungsenthalpie der total ebenen  $\text{C}_{2v}$ -Konformation **2b**.



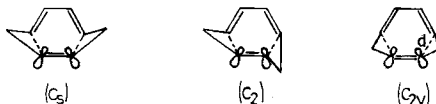
Das in der Protonenresonanz beobachtete  $\text{XX'YY'GG'G''G'''}\text{-System}$  ist direkt vereinbar mit der  $\text{C}_{2v}$ -Konformation **2b**; es ist aber auch vereinbar mit einer  $\text{C}_2$ -Konformation **2a**, die für die Ringinversion eine sehr niedrige Aktivierungsschwelle besitzt. Das wäre der Fall bei der nach MNDO berechneten  $\text{C}_2$ -Konformation **2a**, die sich nur ganz wenig von der  $\text{C}_{2v}$ -Konformation unterscheidet.

Man kann davon ausgehen, daß der Übergangszustand der Ringinversion energetisch (und geometrisch) zumindest in der Nähe der  $\text{C}_{2v}$ -Konformation liegt. Die MNDO-Rechnung bewährt sich bei den Ringsystemen **1** und **2** besonders: sie führt nicht nur zur Vorhersage der energieärmsten Konformation, sondern gestattet auch eine zuverlässige Aussage über die Barriere der Ringinversion. **1** liegt bei Raumtemperatur in einer  $\text{C}_2$ -Konformation **1a** vor, die sich geometrisch und energetisch von der  $\text{C}_{2v}$ -Konformation **1c** signifikant unterscheidet. **2** hat dagegen eine ebene oder eine schnell invertierende fast ebene Konformation [**2b** ( $\text{C}_{2v}$ ) oder **2a** ( $\text{C}_2$ )]. Das folgende Diagramm veranschaulicht die Umwandlung der Enantiomeren:



Abb. 3. Schematisches Diagramm zu den Konformationen von **1** und **2**

Die Diskussion der Homoaromatizität geht von sechs möglichst koplanaren  $\pi$ -Elektronenzentren aus, die so angeordnet sind, daß keine zu großen Abstände  $d$  auftreten.



Die Planarität ist bei **2** recht gut erfüllt; der Abstand  $d$  ist jedoch relativ groß, da auch die Methylengruppen praktisch koplanar sind. Eine  $\text{C}_5$ -Konformation oder eine  $\text{C}_2$ -Konformation mit  $\text{CH}_2$ -Gruppen, die weit aus der Ebene der  $\pi$ -Zentren herausragen, wäre günstiger.

Die  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen zur Konformationsanalyse sprechen also gegen eine signifikante Homoaromatizität. Ein direkteres Bild von der elektronischen Struktur liefert die Photoelektronenspektroskopie<sup>13)</sup>.

### PES-Untersuchungen zur elektronischen Struktur

Anhand der Modellsubstanzen **4**, **2** und **1** sind wir der Frage nachgegangen, welchen Einfluß die Einführung von Doppelbindungen in das Cyclooctinsystem auf die UV-Photoelektronenspektren hat.

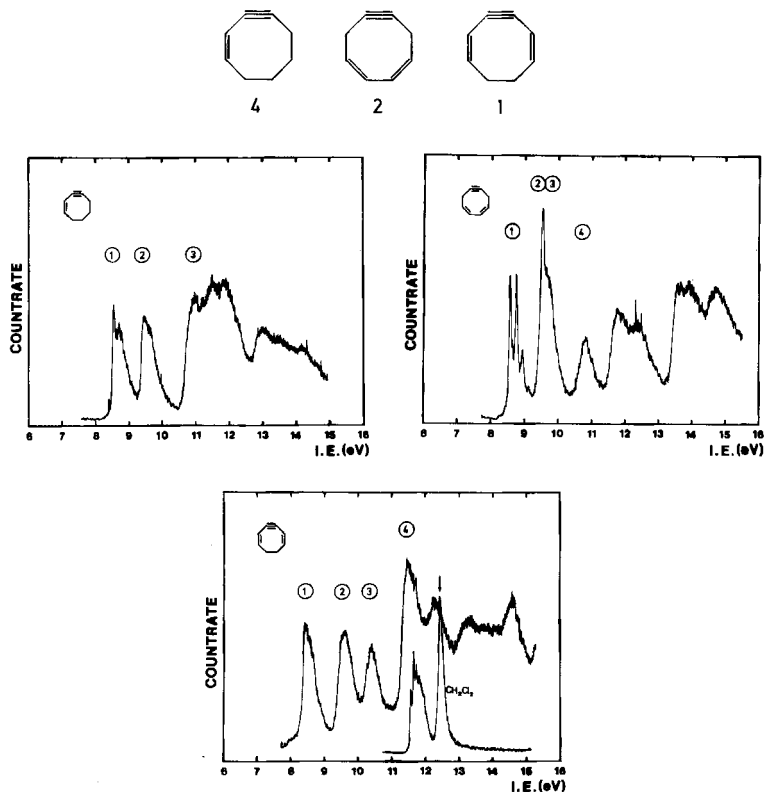


Abb. 4. PE-Spektren der Verbindungen **4**, **2** und **1**. Die Probe von **1** enthielt noch  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Pfeil bei 12.22 eV)

Unter der Annahme der Gültigkeit von Koopmans Theorem<sup>14)</sup>

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

läßt sich nämlich ein Zusammenhang zwischen gemessenen vertikalen Ionisierungsenergien  $I_{v,j}$  und berechneten SCF-Orbital-Energien  $\varepsilon_j$  herstellen. Daß diese Annahme für organische Moleküle gerechtfertigt ist, konnte an einer großen Zahl von Verbindungen gezeigt werden (siehe z. B.<sup>15)</sup>).

In Abb. 4 sind die PE-Spektren der Verbindungen **1**, **2** und **4** gezeigt. Bei **1** wurden während der Aufnahme geringe Mengen des ursprünglichen Lösungsmittels Dichlormethan festgestellt (Pfeil). Um den Beitrag dieser Verunreinigung abzuschätzen, ist das PE-Spektrum von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in etwa derselben Konzentration zusammen mit dem Gemisch abgebildet.

Allen drei Spektren gemeinsam sind drei Banden unterhalb von 11.5 eV, die sich deutlich von den Banden bei höherer Energie abheben.

Die Interpretation der Spektren soll auf zwei Wegen erfolgen:

1. Durch Vergleich mit den berechneten Orbitalenergien, basierend auf der Annahme der o. g. Koopmans'schen Näherung.

2. Durch Vergleich mit den PE-Spektren von verwandten Verbindungen.

Zur Berechnung der Orbitalenergien von **4**, **2**, und **1** wurden die semiempirischen Rechenverfahren MINDO/3<sup>16)</sup>, MNDO<sup>17)</sup> und HAM/3<sup>18)</sup> herangezogen. Mangels experimenteller Strukturdaten wurde die von MINDO/3 optimierte Geometrie verwendet. Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Tab. 2 den PE-spektroskopisch ermittelten Ionisierungsenergien gegenübergestellt.

Tab. 2. Gemessene vertikale Ionisierungsenergien und berechnete Orbitalenergien von **4**, **2** und **1** (Werte in eV)

Verbindung		Zuordnung	$I_{v,j}$	MINDO/3	MNDO	HAM/3
<b>4</b> ( $C_1$ )		$\pi^-$	8.55	-8.76	-9.31	-8.25
		$\pi_x$	9.48	-9.38	-10.37	-9.35
		$\pi^+$	10.88	-11.24	-11.67	-10.45
<b>2</b>	11a	$\pi^-$	8.75	-8.83	-9.17	-8.38
	10a	$\pi_x$	9.53	-9.30	-10.35	-9.40
	9b	$\pi_z$	9.60	-9.69	-10.47	-9.04
	8b	$\pi^+$	10.80	-11.43	-11.29	-10.42
<b>1</b> ( $C_2$ )	9b	$\pi$	8.4	-8.39	-8.99	-8.26
	11a	$\pi$	9.6	-9.28	-10.08	-9.38
	10a	$\pi$	10.37	-9.96	-10.62	-9.91
	8b	$\pi$	11.45	-12.30	-12.35	-11.22

Die in der Tabelle verwendeten Symbole  $\pi_x$  und  $\pi_z$  bezeichnen die beiden aufeinander senkrecht stehenden  $\pi$ -Komponenten der Dreifachbindung. Bei den Rechnungen wurde der Ursprung des dreidimensionalen kartesischen Koordinatensystems immer im Mittelpunkt der auf der y-Achse liegenden Dreifachbindung angenommen. Die  $\pi_z$ -Komponente ist in der Lage, mit benachbarten Doppelbindungen in konjugative Wechselwirkung zu treten und ein gemeinsames  $\pi$ -System zu bilden, während die  $\pi_x$ -Komponente, abgesehen von der Wechselwirkung mit dem  $\sigma$ -Gerüst und möglichen through space-Effekten, von der Einführung von Doppelbindungen unbeeinflusst bleiben sollte.

Die experimentellen Ionisierungsenergien  $I_{v,j}$  stimmen befriedigend mit den berechneten Orbitalenergien überein. Beim Vergleich von MINDO/3 und MNDO fällt auf, daß die Energiewerte der zwei höchsten besetzten Orbitale bei MINDO/3 sehr viel

näher beim gemessenenen  $I_{v,j}$  liegen. Die Reihenfolge der  $\pi$ -Orbitalenergien wird von allen drei Rechenmethoden gleich vorausgesagt.

In Abb. 5 sind die gemessenen Ionisierungsenergien den nach HAM/3 berechneten Orbitalenergien gegenübergestellt. Man findet gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung.

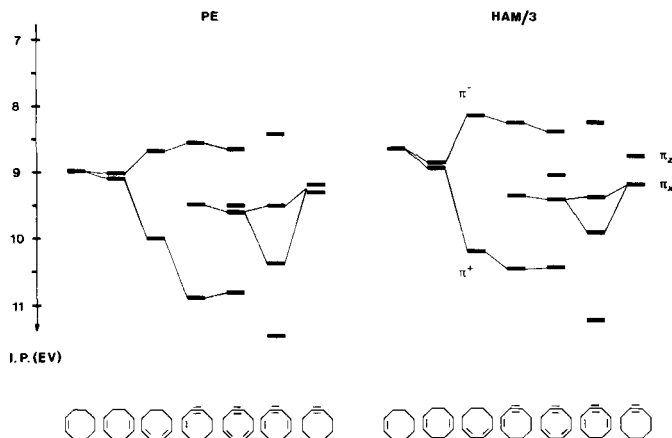
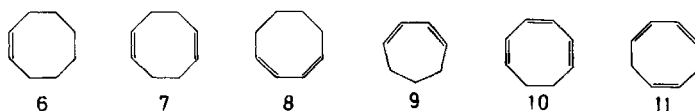


Abb. 5. Korrelation der gemessenen und nach HAM/3 berechneten Ionisierungsenergien  $I_{v,j}$  von 1–4 und 6–8

Ausgangspunkt für den Spektrenvergleich<sup>19,20</sup> ist das PE-Spektrum des Cyclooctens (6). Die Bande bei 8.98 eV kann einer Ionisation aus dem  $\pi$ -Orbital zugeordnet werden. Führt man in 5-Stellung eine zweite Doppelbindung ein (7), so erwartet man durch through space-Wechselwirkung eine Aufspaltung in eine antibindende und eine bindende Kombination der beiden Doppelbindungen. Allerdings ist die – bezüglich der zwischen beiden Doppelbindungen liegenden Spiegelebene – symmetrische (bindende) Linearkombination in der Lage, mit dem ebenfalls symmetrischen, höchsten besetzten  $\sigma$ -Orbital in Wechselwirkung zu treten, wodurch die Aufspaltung wieder rückgängig gemacht wird<sup>21</sup>).



Anders als bei 7 sind bei 8 die  $\pi$ -Orbitale benachbart und ermöglichen so eine direkte konjugative Wechselwirkung. Daher finden wir im PE-Spektrum von 8 zwei um 1.3 eV getrennte Banden, die Ionisationen aus der antibindenden ( $\pi^-$ ) und der bindenden ( $\pi^+$ ) Linearkombination der Doppelbindung entsprechen, die im folgenden dargestellt sind:





Eine solche Dien-Teilstruktur ist auch in den Cycloalkinen **4** und **2** vorhanden. Es zeigt sich allerdings, daß die Aufspaltung zwischen  $\pi^+$  und  $\pi^-$  bei **4** und **2** noch erheblich größer ist als bei **8**. Dies läßt sich durch die Tatsache erklären, daß bei **8** die beiden  $\pi$ -Bindungen stark gegeneinander verdreht sind, was die Wechselwirkung herabsetzt.

Um den Einfluß der Einebnung zu untersuchen, werden in Tab. 3 die Ionisierungsenergien der  $\pi^-$ - und  $\pi^+$ -Linearkombinationen des Triensystems bei **1** und bei 1,3,5-Cyclooctatrien (**10**) bzw. des Diensystems bei **2** und 1,3,6-Cyclooctatrien (**11**) miteinander verglichen. Der Vergleich **1/10** und **2/11** ergibt für **1** bzw. **2** die größere Aufspaltung  $\Delta E$ .

Tab. 3. Vertikale Ionisierungsenergien der  $\pi^-$ - und  $\pi^+$ -Linearkombinationen sowie deren Energiedifferenz  $\Delta E$  von **1**, **2**, **10** und **11** (alle Werte in eV)

Verbindung	<b>1</b>	<b>10</b>	<b>2</b>	<b>11</b>
$\pi^-$	8.42	8.37	8.75	8.98
$\pi^+$	11.45	10.61	10.80	9.92
$\Delta E$	3.03	2.24	2.05	0.94

In der HMO-Näherung errechnet sich der Energieunterschied,  $\Delta E$ , zwischen der  $\pi^-$ - und der  $\pi^+$ -Linearkombination zweier konjugierter  $\pi$ -Bindungen zu:  $\Delta E(\pi^- - \pi^+) = \beta$ .

Der Wechselwirkungsparameter  $\beta$  hängt dabei wie folgt vom Torsionswinkel  $\Phi$  zwischen den beiden  $\pi$ -Bindungen ab:

$$\beta = \beta_0 \cdot \cos \Phi$$

Daraus ist ersichtlich, daß mit zunehmender Verdrillung der beiden Doppelbindungen in einem Butadienfragment (z. B. bei **2** und **8**) die Energiedifferenz  $\Delta E$  kleiner wird.

Ein besseres Modell für die Abschätzung des Dienbeitrags zum PE-Spektrum von **4** ist das PE-Spektrum des 1,3-Cycloheptadiens (**9**)<sup>22</sup>. Die Einebnung des  $\pi$ -Systems dieser Verbindung hat eine Aufspaltung im PE-Spektrum von  $\Delta E = 2.3$  eV zur Folge und ist in guter Übereinstimmung mit dem Resultat aus dem PE-Spektrum von **4**.

Die Verschiebung zu höheren Ionisierungsenergien bei **4** im Vergleich zu **9** kann durch den induktiven Effekt der Dreifachbindung erklärt werden. Zusätzlich tritt bei **4** noch ein Peak bei 9.5 eV auf, den wir der Ionisation aus dem  $\pi_x$ -Orbital der Dreifachbindung zuordnen.

Das PE-Spektrum von **2** (Abb. 4) zeigt im Bereich von 8 – 11 eV drei Banden, die ein Intensitätsverhältnis von etwa 1:2:1 aufweisen. Die Lage der Peaks stimmt mit denen von **4** weitgehend überein. Diese Tatsache legt folgende Interpretation des Spektrums nahe: Der erste Peak entspricht einer Ionisation aus der antibindenden ( $\pi^-$ ), der dritte einer Ionisation aus der bindenden ( $\pi^+$ ) Linearkombination der beiden Doppelbindungen. Die zweite Bande kann den beiden  $\pi$ -Orbitalen der Dreifachbindung zugeordnet werden, die im Gegensatz zu **4** hier nicht am Konjugationssystem beteiligt sind. Eine Analyse der berechneten Molekülorbitale zeigt weiterhin, daß Dien- und Acetyleneile isoliert sind und through space-Wechselwirkungen vernachlässigt werden können. Die mit MINDO/3 oder MNDO erhaltene Geometrie entspricht einer praktisch planaren

$C_2$ -Anordnung. Hiermit im Einklang ist das PE-Spektrum von **2**, welches als einfache Überlagerung eines (eingeebneten) Cyclooctadiens und eines Cyclooctins aufgefaßt werden kann.

Bei **2** besteht noch die Möglichkeit der Wechselwirkung zwischen den  $\pi$ -Teilsystemen des Butadiens und des Acetylens (Homokonjugation). Im Falle einer solchen Wechselwirkung erwarten wir, daß die beiden  $\pi$ -MO's des Acetylens, die „in plane“  $\pi_x$ -Komponente und die dazu senkrechte  $\pi_z$ -Komponente, aufspalten. Dies ist eindeutig nicht der Fall; beide Banden sind, wie bei einem offenkettigen Acetylen nahezu entartet. Die kleine Energiedifferenz von 0.07 eV führen wir auf die geometrische Ringspannung zurück, die das  $\pi_x$ -Orbital stärker anhebt als das  $\pi_z$ -Orbital<sup>23</sup>). Als Gründe für die mangelnde Wechselwirkung der beiden  $\pi$ -Teilsysteme in **2** können deren großer Abstand und die unterschiedlichen Basisenergien<sup>22</sup>) angeführt werden. Das PE-Spektrum von **1** (Abb. 4) zeigt zwischen 8 und 11 eV drei Banden etwa gleicher Intensität und bei 11.45 eV eine vierte Bande, die schon nahe am Ionisierungsbereich des ursprünglichen Lösungsmittels Dichlormethan liegt. In Tab. 3 sind die Ionisierungsenergien von **1** denen von 1,3,5-Cyclooctatrien (**10**)<sup>19</sup>) gegenübergestellt. Es fällt auf, daß die energetische Aufspaltung der  $\pi$ -Orbitale bei **1** erheblich größer ist als bei **10**. Dies läßt sich durch folgende Argumente erklären:

1. Im Gegensatz zu **10** ist die Trien-Substruktur von **1** laut MINDO/3 oder MNDO praktisch planar, so daß der Wechselwirkungsparameter  $\beta$  vergrößert wird.

2. Die kürzere Bindungslänge zwischen C-2 und C-3 bei **1** ermöglicht eine bessere Überlappung und vergrößert die Aufspaltung.

3. Die Geometrieoptimierung von **1** führt zu einer Struktur der Symmetrie  $C_2$ , die es ermöglicht, daß die der Dreifachbindung gegenüberliegende  $\sigma$ -Bindung mit dem  $\pi$ -System „möbiusartig“ in Wechselwirkung treten kann. Aus Abb. 6 ist ersichtlich, daß dadurch eine starke Mischung zwischen  $\pi_x$ , den benachbarten olefinischen  $\pi$ -Systemen und der gegenüberliegenden  $\sigma$ -Bindung zustande kommt. Es resultieren die in Abb. 6 dargestellten Wellenfunktionen 10a und 11a, deren Ionisierungsenergien sich um ca. 0.8 eV unterscheiden (vgl. Tab. 2 und Abb. 4).

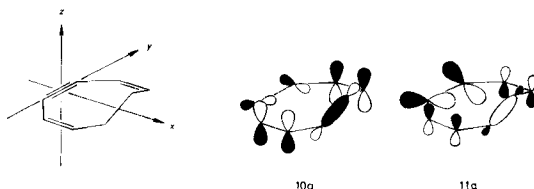


Abb. 6. Schematische Darstellung der MO's 10a ( $\pi$ ) und 11a ( $\pi$ ) von **1**

Um das Ausmaß der Wechselwirkung zwischen  $\pi_x$ -Orbital in **1** und der beteiligten  $\sigma$ -Bindung quantitativ angeben zu können, wurden die nach einem modifizierten INDO-Verfahren<sup>24</sup>) erhaltenen kanonischen  $\pi$ - und  $\sigma$ -Orbitale von **1** nach *Edmiston* und *Ruedenberg*<sup>25</sup>) in die entsprechenden lokalisierten Orbitale übergeführt. Man erhält danach für die  $\sigma/\pi_x$ -Wechselwirkung einen ähnlich großen Betrag (1.40 eV) wie für die Wechselwirkung zwischen olefinischer und acetylenischer  $\pi_z$ -Doppelbindung (-1.34 eV).

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF Aktiengesellschaft* in Ludwigshafen. Wir danken Herrn A. Flatow für die Aufnahme der PE-Spektren.

## Experimenteller Teil

### Synthesen

Die untersuchten Verbindungen wurden nach Literatur-Vorschriften synthetisiert: 1,5-Cyclooctadien-3-in (1)<sup>2,4)</sup>, 1,3-Cyclooctadien-6-in (2)<sup>3,4)</sup>, 1-Cycloocten-3-in (4)<sup>10)</sup>.

### <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie

Die <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Messungen bei 90 und 400 MHz wurden in Tübingen am WH 90 und am WM 400 der Firma Bruker durchgeführt, die Arbeiten bei 500 MHz bei der Firma Bruker in Karlsruhe<sup>6)</sup>. Als Lösungsmittel dienten CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und CDCl<sub>3</sub>. Die angegebenen δ-Werte beziehen sich auf TMS als int. Standard.

### PE-Spektroskopie

Die He(I)-Photoelektronen(PE)-Spektren der Verbindungen **1**, **2** und **4** wurden bei Raumtemperatur mit einem PS 18-Spektrometer der Firma Perkin Elmer (Beaconsfield, England) gemessen. Die Eichung erfolgte mit Ar und Xe. Die Auflösung betrug 20 meV bei Ar.

- 1) H. Kolshorn und H. Meier, Chem. Ber. **118**, 176 (1985).
- 2) H. Meier, T. Echter und H. Petersen, Angew. Chem. **90**, 997 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 942 (1978).
- 3) H. Meier und T. Echter, Angew. Chem. **94**, 68 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 67 (1982).
- 4) T. Echter und H. Meier, Chem. Ber. **118**, 182 (1985).
- 5) H. Günther, NMR-Spektroskopie, 2. Aufl., S. 105, Thieme, Stuttgart 1983.
- 6) Für die Arbeiten am 500-MHz-Spektrometer sind wir Herrn Dr. Hull von der Firma Bruker zu ganz besonderem Dank verpflichtet.
- 7) E. W. Garbisch, J. Am. Chem. Soc. **86**, 5561 (1964).
- 8) Vgl. dazu auch das 4,4,7,7-Tetramethylcyclooctin<sup>9)</sup>.
- 9) A. Krebs, Tetrahedron Lett. **1968**, 4511.
- 10) H. Petersen und H. Meier, Chem. Ber. **113**, 2383 (1980).
- 11) H. Meier und H. J. Gugel, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 1270 (1976).
- 12) A. Krebs, J. Odenthal und H. Kimling, Tetrahedron Lett. **1975**, 4663.
- 13) D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker und C. R. Brundle, „Molecular Photoelectron Spectroscopy“, J. Wiley & Sons New York 1969.
- 14) T. Koopmans, Physica **1**, 104 (1934).
- 15) R. Gleiter, Top. Current Chem. **86**, 159 (1979).
- 16) <sup>16a)</sup> R. C. Bingham, M. J. S. Dewar und D. H. Lo, J. Am. Chem. Soc. **97**, 1285 (1975). – <sup>16b)</sup> P. Bischof, J. Am. Chem. Soc. **98**, 6844 (1976).
- 17) M. J. S. Dewar und W. Thiel, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4899 (1977).
- 18) C. Asbrink, G. Bieri, E. Lindholm und D. P. Chong, Chem. Phys. **43**, 189 (1979); E. Lindholm, C. Fridh und L. Asbrink, Discuss. Faraday Soc. **54**, 127 (1972).
- 19) C. Batich, P. Bischof und E. Heilbronner, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **1**, 333 (1972/73).
- 20) C. Batich, O. Ermer, E. Heilbronner und J. R. Wisemann, Angew. Chem. **85**, 302 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 312 (1973).
- 21) R. Hoffmann, E. Heilbronner und R. Gleiter, J. Am. Chem. Soc. **92**, 707 (1970).
- 22) P. Bischof, R. Gleiter und E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta **53**, 1425 (1970).
- 23) H. Schmidt, A. Schweig und A. Krebs, Tetrahedron Lett. **1974**, 1471.
- 24) M. C. Böhm und R. Gleiter, Theor. Chim. Acta **59**, 127, 153 (1981).
- 25) C. Edmiston und K. Ruedenberg, Rev. Mod. Phys. **35**, 457 (1963); J. Chem. Phys. **43**, 597 (1965).