

PE- und ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Homokonjugation in 7-Alkylidennorbornadienen¹⁾

Hans-Dieter Martin^{*a}, Bernhard Mayer^a, Reinhard W. Hoffmann^{*b},
Achim Riemann^b und Paul Rademacher^c

Institut für Organische Chemie I der Universität Düsseldorf^a,
Universitätsstr. 1, D-4000 Düsseldorf,

Fachbereich Chemie der Universität Marburg^b,
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg, und

Institut für Organische Chemie der Universität Essen^c,
Postfach 103764, D-4300 Essen 1

Eingegangen am 18. Juni 1984

Die Photoelektronen- und ^{13}C -NMR-Spektren der Norbornadiene **2a–n** sowie der Norbornane **3a–n** wurden gemessen und analysiert. In **2** ist der Fall verwirklicht, bei dem die Homokonjugation im wesentlichen nur von der Größe des Koeffizienten an C-7 abhängt, der seinerseits von den Substituenten an C-8 bestimmt wird. Der Parameter H_{eff} , der die Homokonjugation experimentell beschreibt, korreliert signifikant mit der π -Polarisation der semicyclischen Doppelbindung. Zwischen H_{eff} und $\Delta\Delta\delta(^{13}\text{C})$ besteht kein einfacher Zusammenhang; jedoch leistet die Differenz der totalen Atomladung $\Delta\Delta q_{7,8}$ einen Beitrag zu $\Delta\Delta\delta(^{13}\text{C})$.

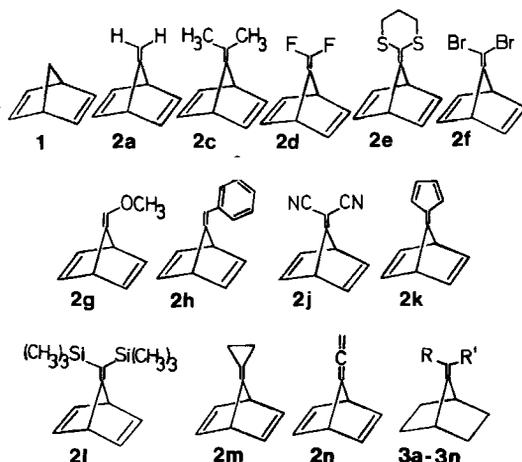
PE and ^{13}C NMR Spectroscopic Investigations of the Homoconjugation in 7-Alkylidenenorbornadienes¹⁾

The PE and ^{13}C NMR spectra of the norbornadienes **2a–n** and norbornanes **3a–n** have been measured and analyzed. In the case of **2** the homoconjugation depends essentially upon the size of the coefficient at C-7 which is determined by the substituents at C-8. The homoconjugation is described by the experimental parameter H_{eff} that correlates significantly against the π -polarization of the semicyclic double bond. There is no simple relationship between H_{eff} and $\Delta\Delta\delta(^{13}\text{C})$; the difference of the total atomic charge $\Delta\Delta q_{7,8}$, however, contributes to $\Delta\Delta\delta(^{13}\text{C})$.

Norbornadien (**1**) ist als Schlüsselverbindung für das Studium transanularer Wechselwirkungen zweier Doppelbindungen anzusehen und dementsprechend intensiv bearbeitet worden²⁾. Wenige Reaktionen von **1** sind hinsichtlich des Einflusses von Donor- bzw. Acceptorsubstituenten untersucht worden^{3,4)}.

Eine zusätzliche Wechselwirkung $S_{2,7}$ ist in 7-Methylenorbornadien (**2a**) vorhanden. Mit Hilfe von **2a** und 7-Isopropylidennorbornadien (**2c**) konnte die Orbitalsequenz in **1** selbst bestimmt werden⁵⁾. Die Homokonjugation zwischen endo- und exocyclischer Doppelbindung wirkt sich bemerkenswert aus auf die Reaktivität gegenüber Singlett-Sauerstoff, Dienen, 1,3-Dipolen und Heterocumulenen⁶⁾.

Hoffmann et al. beobachteten, daß das thermische Verhalten von 7-Alkylidennorbornadienen entscheidend von der Substitution in 8-Position beeinflußt wird⁷⁾. So zerfällt beispielsweise **2a** thermisch zu Fulven und Acetylen, während das Silylderivat **2l** zu Benzol und Bis(trimethylsilyl)carben fragmentiert. Dieser bemerkenswerte Unterschied im chemischen Verhalten ist auch an anderen Derivaten von **2a** zu beobachten. Da Donorsubstituenten durch Destabilisierung besetzter Orbitale bestimmte Anregungsenergien erniedrigen können, war es nahelegend, tiefliegende angeregte Zustände geeigneter Symmetrie für die unterschiedliche Reaktivität von **2a** und **2l** verantwortlich zu machen (Jahn-Teller-Effekt 2. Ordnung)^{7,8)}. Um diese Fragen zu klären, haben wir die Photoelektronenspektren einer Reihe 8-substituierter Methylennorbornadiene **2** sowie der zugehörigen 8-substituierten Methylennorbornane **3** als Vergleichssubstanzen gemessen und analysiert (Bezeichnungsschlüssel wie in Lit.⁷⁾).



Photoelektronenspektren

Die gemessenen vertikalen Ionisierungsenergien und Zuordnungen sind in Tab. 1 angegeben. In Abb. 1 sind die He(I)-PE-Spektren einiger Norbornadiene **2** abgebildet.

MO-Rechnungen und PE-Spektren

Die Zuordnung der Ionisierungsenergien zu bestimmten Molekülorbitalen basiert auf MNDO-^{9a)}, MINDO/3-^{9b)}, HAM/3-^{9c)} und STO-3G^{9d)}-Rechnungen, deren Ergebnisse in Tab. 1 mit aufgenommen sind. Die für die MO-Rechnungen verwendete Geometrie wurde durch Optimierung nach dem MNDO-Modell erhalten. Zur Interpretation gehen wir vom Methylennorbornan **3a** aus, untersuchen dann, welchen Einfluß die Substituenten in der 8-Position von **3** haben und gehen dann in der Analyse zu den entsprechend substituierten Methylennorbornadienen **2** über.

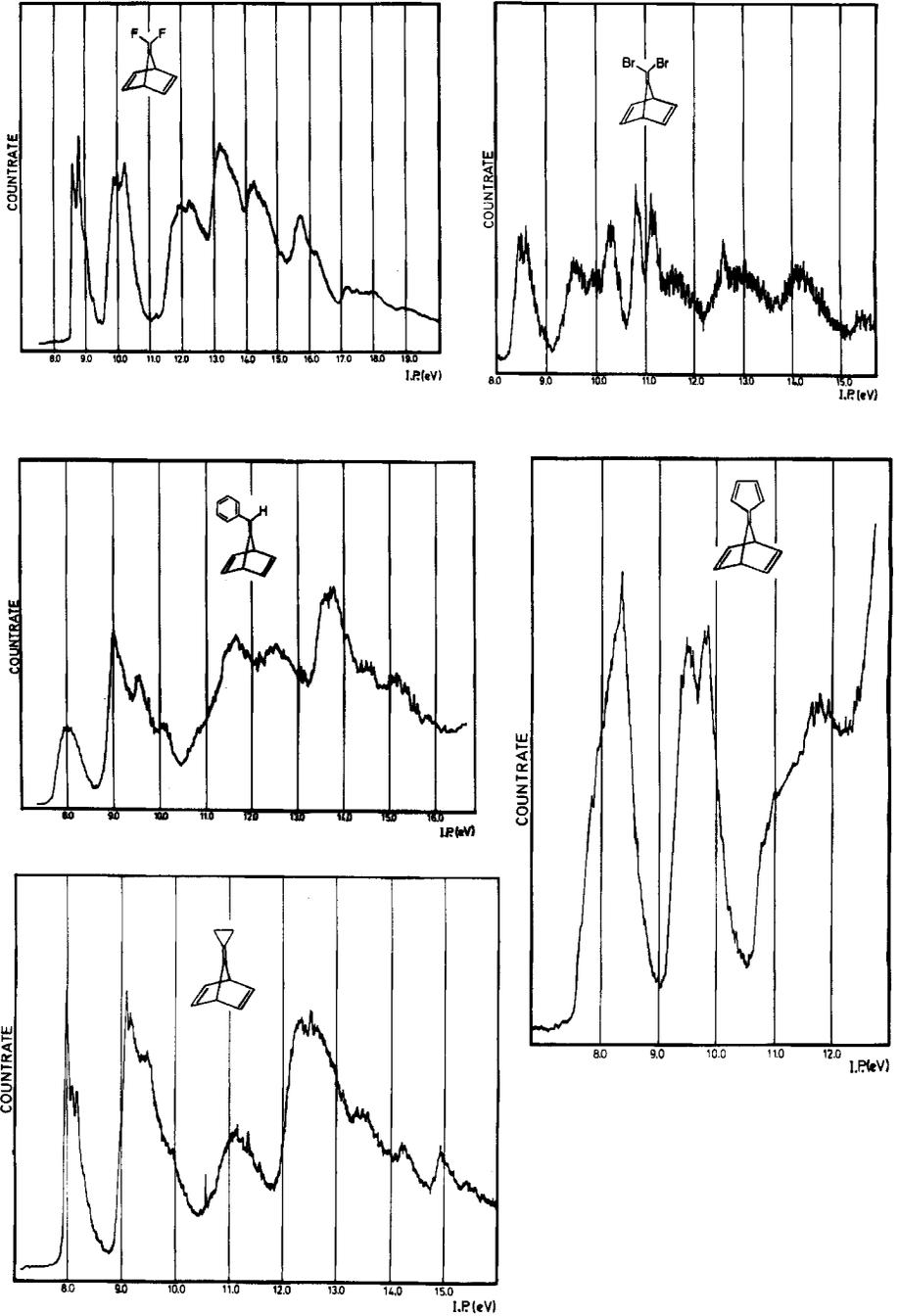
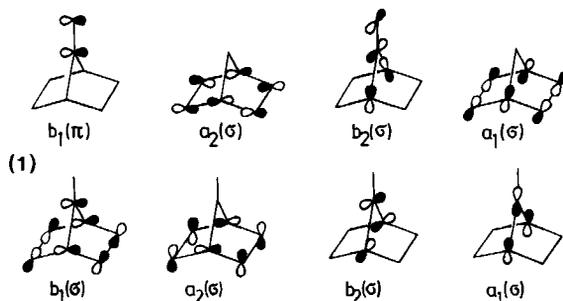


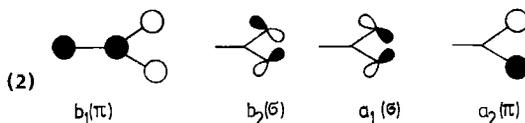
Abb. 1. He(I)-PE-Spektren von 2d, f, h, k und m

Methylenbornan (**3a**)⁵⁾

Das Methylenbornan besitzt ein gegenüber Ethylen vergrößertes σ -System, das das Auftreten von Ionisierungen im Valenzbereich zur Folge hat, die im wesentlichen aus dem Norbornangerüst stammen. Es ist deshalb sinnvoll, die Valenzorbitale des Methylenbornans **3a** als Ausgangspunkt zu wählen. Die ersten acht Niveaus von **3a**, vgl. Schema (1), werden von allen MO-Methoden übereinstimmend angegeben, wobei allerdings geringfügige Differenzen in der Sequenz zu erkennen sind. Die in Schema (1) angegebene Reihenfolge entspricht dem HAM/3-Modell^{9c)}.

7-(Difluormethylen)norboman (**3d**) und 7-(Dibrommethylen)norboman (**3f**)

Der Substituenteneffekt zweier geminaler Halogenatome auf die π -Bindung in Ethylen ist gut bekannt^{10,11)}. So lassen sich aus vier der freien Elektronenpaare an den Halogenatomen der 1,1-Dihaloethylene vier symmetriegerechte (C_{2v}) Linearkombinationen bilden, die mit dem π_{CC} -Orbital die Sequenz in Schema (2) ergeben.



Die MO-Schemata der Fluor- und Brom-substituierten Norbornane **3d** und **3f** können nun aus dem des Methylenbornans, Schema (1), und den $n(X)$ -Orbitalen ($X = F, Br$), vgl. Schema (2), abgeleitet werden. In Abb. 2 ist diese Korrelation wiedergegeben. Die Analyse der Bromverbindung **3f** gestaltete sich insofern schwierig, als nicht alle Banden im Bereich 8–13 eV gut aufgelöst sind. Allerdings heben sich vier Banden hinsichtlich ihrer Intensität und schmalen Bandenform deutlich von den anderen ab: 8.9, 10.05, 10.7 und 12.4 eV. Es ist naheliegend, diese den $n(Br)$ -Kombinationen zuzuschreiben. Somit ergibt sich für die Abfolge der $n(Br)$ -Kombinationen in **3f** praktisch das gleiche Bild wie in Schema (2), wie es auch für das 1,1-Dibromethylen gefunden wurde¹⁰⁾. Zudem liegen auch hier diese Niveaus im Bereich <13 eV.

Für die Fluorverbindung **3d** wurden in Abb. 2 den experimentellen Ionisierungsenergien die nach HAM/3 berechneten Werte gegenübergestellt. Die Über-

einstimmung ist sehr gut. Hier tritt im Valenzbereich <13 eV praktisch nur ein einziges Orbital auf, zu dem Fluor nennenswert beiträgt. Es ist dies das $b_1(\pi)$ -HOMO von **3d** bei -9.20 eV. Diese Verhältnisse sind wiederum ähnlich denen im 1,1-Difluorethylen¹¹⁾.

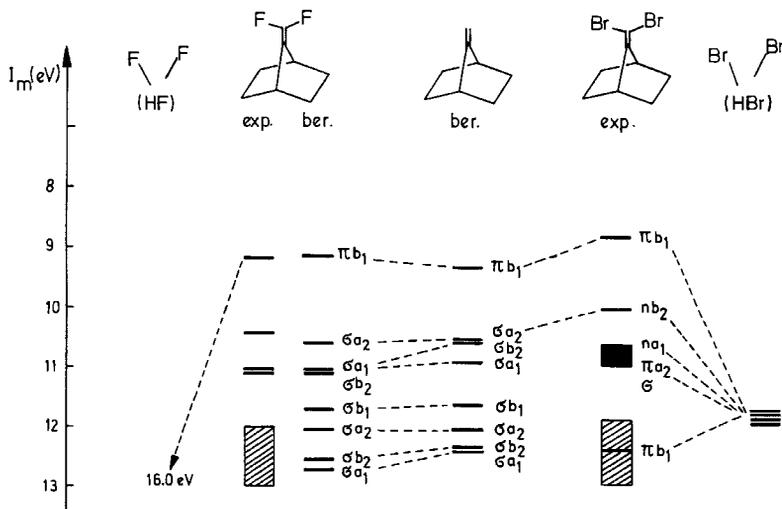


Abb. 2. Korrelation experimenteller und berechneter (HAM/3^{9c}) Ionisierungsenergien (eV) von **3a**, **d** und **f**

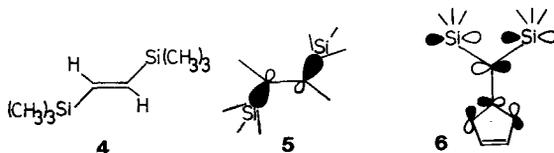
7-(Difluormethylen)norbornadien (**2d**) und 7-(Dibrommethylen)norbornadien (**2f**)

Nur die Fluorverbindung **2d** wurde mit den MO-Verfahren behandelt. Nach MINDO/3- und STO-3G-Rechnungen ergibt sich als Sequenz der obersten drei π -Orbitale $b_1 > b_1 > a_1$, das MNDO-Modell weicht davon praktisch nicht ab (das zweite und dritte Niveau sind fast entartet), nur HAM/3-Rechnungen liefern die Reihenfolge $b_1 > a_1 > b_1$. Aber im letzteren Fall erscheint die für ϵ_2 und ϵ_3 vertauschte Reihenfolge aufgrund der praktisch gleichen Energie dieser beiden Ionenzustände nicht von Bedeutung.

7-[Bis(trimethylsilyl)methylen]-Derivate **2l** und **3l**

Bei der PE-Analyse von Silylethylenen ist mit folgenden Besonderheiten zu rechnen: a) Hyperkonjugation zwischen π - und σ -SiC-Orbitalen, b) hochliegende, mit π -Banden möglicherweise überlappende σ -SiC-Niveaus und c) $p_\pi d_\pi$ -Konjugation mit stabilisierendem Einfluß¹²⁾. Besonders die unterschiedlichen HOMO- π -Energien von Vinylsilan, Trimethylvinylsilan und Trimethylallylsilan sind mit den Konjugationsmöglichkeiten nach a) und c) gedeutet worden¹²⁾. **3l** weist zwei Ionisierungsenergien bei $I_{m,1} = 8.55$ eV und $I_{m,2} = 8.85$ eV auf, die dem π - und einem $\sigma_{SiC}(b_2)$ -Orbital zugeordnet werden können. Zum Vergleich sei angeführt, daß in *trans*-1,2-Bis(trimethylsilyl)ethylen (**4**) dieses π - und σ -Niveau ebenfalls wohlsepariert von anderen Ionisierungsenergien bei 9.19 und 9.45 eV¹²⁾ erscheinen. Während in **4** die *anti*-vicinale 1,2-Überlappung **5** zur Destabilisierung

führt¹²⁾, ist es in **3l** die geminale Wechselwirkung, die mit einem Resonanzintegral $H_{\text{gem}} \approx -1 \text{ eV}^{13)}$ das σ_{SiC} -Orbital destabilisiert und zur Ionisation bei 8–9 eV Anlaß gibt. Auch die Hyperkonjugation mit den 1,7- und 4,7-CC-Bindungen wird zu dieser Destabilisierung des σ_{SiC} -Niveaus beitragen und kommt deutlich in den MNDO bzw. MINDO-Eigenvektoren **6** zum Ausdruck.

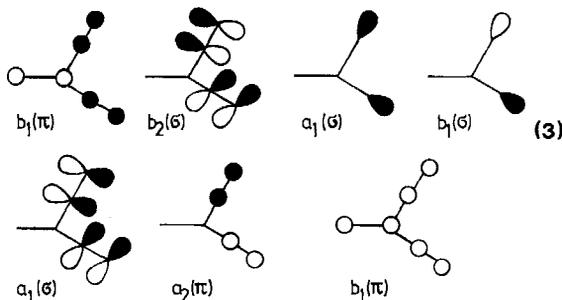


Es ist nicht einfach zu entscheiden, welche der beiden ersten, wenig strukturierten Banden von **3l** dem π - und dem σ -Niveau zuzuordnen ist, die MNDO- und MINDO/3-Rechnungen sind hier wenig hilfreich, da sie jeweils die umgekehrte Sequenz voraussagen (Tab. 1). Da bekannt ist, daß in Olefinen der Ersatz einer Methyl- durch eine Trimethylsilyl-Gruppe Verschiebungen im Ionisierungspotential von nur $\Delta I_m(\pi) \approx 0.1-0.2 \text{ eV}$ bewirkt, und die Methylverbindung **3c** ein $I_{m,1} = 8.49 \text{ eV}^{5)}$ aufweist, wird die erste Ionisierung der Silylverbindung **3l** $I_{m,1} = 8.55 \text{ eV}$ dem $b_1(\pi)$ -Orbital zugeschrieben.

Für das Norbornadienderivat **2l** ergeben MNDO- und MINDO/3-Rechnungen keine übereinstimmenden Resultate, die ersten beiden Niveaus sind jeweils vertauscht. MINDO/3 reproduziert die gemessenen Ionisierungsmaxima besser als MNDO.

7-(Dicyanmethylen)-Derivate **2j** und **3j**

Die Nitrilgruppen im Norbornan **3j** weisen neben dem axialen, nichtbindenden Elektronenpaar zwei senkrecht aufeinander stehende π -Systeme auf, die, ähnlich wie in 1,1-Dihaloethylenen, verschiedene symmetriegerechte Linearkombinationen bilden¹⁴⁾. In (3) ist die für 1,1-Dicyanethylen typische Sequenz abgebildet.



Das PE-Spektrum der Dicyanverbindung **3j** zeigt bei 10.15 eV eine gut separierte Bande mit aufgelöster Schwingungsfeinstruktur ($\nu^+ \approx 1370 \text{ cm}^{-1}$), die einem

π_{CC} -Orbital zuzuordnen ist. Zwischen 11 und 12 eV sind zwar zwei weitere Maxima zu beobachten (11.20 und 11.70 eV), deren Intensität jedoch darauf hinweist, daß zusätzliche Ionisierungsereignisse in diesem Bereich stattfinden, so daß eine eindeutige Charakterisierung nicht möglich ist. Es ist aber anzunehmen (s. w. u.), daß in diesen Banden die Ionisierungen sowohl aus dem $b_2(\sigma)$ -Niveau des Dicyanfragments als auch aus dem $a_2(\sigma)$ -Orbital des Norbornangerüsts enthalten sind. Unter den semiempirischen Methoden vermögen HAM/3 und MNDO es noch am besten, die π -Ionisierung des Norbornans **3j** zu reproduzieren.

Tab. 1a. Vertikale Ionisierungsenergien $I_{m,i}$ (in eV, auf die nächsten 0.05 oder 0.1 eV gerundet) der Norbornadiene **2a–2l** und via Koopmans' Theorem $-e_i = I_{m,i}$ berechnete Werte: MNDO^{9a)}, MINDO/3^{9b)}, HAM/3^{9c)}, STO-3G^{9d)}; sind in Klammern zwei verschiedene Symmetriebezeichnungen angegeben, so gilt die erste für die tatsächliche Punktgruppe, die zweite bezieht sich auf Pseudo- C_{2v} -Symmetrie

		I_m exp.	MNDO	MINDO/3	HAM/3	STO-3G	LCBO
2a	$I_{m,1}$	8.50	9.41(b_1)	8.99(b_1)	9.04(b_1)	7.04(b_1)	
	$I_{m,1}$	9.65	9.83(a_1)	9.08(a_1)	9.47(a_1)	8.07(a_1)	
	$I_{m,3}$	9.90	10.02(b_1)	9.51(b_1)	9.75(b_1)	8.38(b_1)	
2c	$I_{m,1}$	7.95	9.33(b_1)	8.81(b_1)	8.56(b_1)	6.64(b_1)	
	$I_{m,2}$	9.25	9.80(b_1)	9.03(a_1)	9.22(a_1)	7.70(b_1)	
	$I_{m,3}$	9.55	9.86(a_1)	9.19(b_1)	9.25(b_1)	7.93(a_1)	
2d	$I_{m,1}$	8.7	9.74(b_1)	8.85(b_1)	9.07(b_1)	6.68(b_1)	8.70(b_1)
	$I_{m,2}$	9.90	10.25(a_1)	9.42(b_1)	9.64(a_1)	7.90(b_1)	9.93(b_1)
	$I_{m,3}$	10.15	10.26(b_1)	9.45(a_1)	9.76(b_1)	8.23(a_1)	10.08(a_1)
	$I_{m,4}$	12.0	12.42(a_2)	10.64(a_2)	11.58(a_2)	11.37(a_2)	
	$I_{m,5}$	12.25	12.92(b_2)	10.97(b_2)	12.01(b_2)	11.52(b_2)	
2e	$I_{m,1}$	7.95	9.26(a')	8.29(a')			7.88(a')
	$I_{m,2}$	8.35	9.77(a')	8.46(a'')			
	$I_{m,3}$	9.05	10.00(a')	8.88(a')			9.14(a')
	$I_{m,4}$	9.65	10.08(a'')	9.12(a')			9.73(a')
	$I_{m,5,6}$	~10.0	11.25(a') 11.60(a'')	9.21(a'') 9.51(a')			
	$I_{m,7}$	10.4	12.20(a'')	10.27(a'')			11.35(a')
	$I_{m,8}$	11.65	12.80(a')	10.40(a'')			
2f	$I_{m,1}$	8.55					8.46(b_1)
	$I_{m,2}$	9.65					9.46(b_1)
	$I_{m,3}$	10.00					9.83(a_1)
	$I_{m,4}$	10.20					n (b_2)
	$I_{m,5}$	10.85					n (a_1)
	$I_{m,6}$	11.10					n (a_2)
	$I_{m,7}$	11.6					?
	$I_{m,8}$	12.6					12.6 (b_1)

Tab. 1a (Fortsetzung)

	I_m exp.	MINDO	MINDO/3	HAN/3	STO-3G	LCBO	
<u>2g</u>	$I_{m,1}$	8.00	8.95(a'' , b_1)	8.43(a'' , b_1)	8.15(a'' , b_1)	6.15(a'' , b_1)	7.89(a_1'' , b_1)
	$I_{m,2}$	9.30	9.53(a'' , b_1)	8.98(a' , a_1)	9.03(a'' , b_1)	7.46(a'' , b_1)	9.12(a_1'' , b_1)
	$I_{m,3}$	9.55	9.72(a' , a_1)	9.01(a'' , b_1)	9.09(a' , a_1)	7.90(a' , a_1)	9.45(a_1' , a_1)
<u>2h</u>	$I_{m,1}$	8.00	9.05	7.76	8.75	6.39	7.87
	$I_{m,2}$	8.95	9.19	8.00	9.07	7.48	8.68
	$I_{m,3}$	9.0	9.58	8.73	9.16	7.63	9.06
	$I_{m,4}$	9.50	9.82	9.02	9.43	8.07	9.28
	$I_{m,5}$	10.05	10.10	9.13	10.41	9.01	10.07
<u>2i</u>	$I_{m,1}$	9.40	10.13(b_1)	8.96(b_1)	9.41(b_1)	7.92(b_1)	9.35(b_1)
	$I_{m,2}$	10.40	10.57(a_1)	9.20(b_2)	9.78(a_1)	8.93(b_1)	10.58(a_1)
	$I_{m,3}$	-10.7	10.72(b_1)	9.21(a_1)	10.11(b_1)	9.08(a_1)	10.71(b_1)
	$I_{m,4}$	11.4	12.78(a_2)	9.46(b_1)	11.64(b_2)	11.15(b_2)	
<u>2k</u>	$I_{m,1}$	-8.10	8.85(a_2)	8.43(a_2)	8.03(a_2)	6.27(a_2)	8.08(a_2)
	$I_{m,2}$	8.35	9.23(b_1)	8.71(b_1)	8.93(b_1)	6.79(b_1)	8.27(b_1)
	$I_{m,3}$	9.50	9.80(b_1)	9.09(a_1)	9.45(a_1)	7.93(b_1)	9.50(b_1)
	$I_{m,4}$	9.75	10.02(a_1)	9.24(b_1)	9.50(b_1)	8.32(a_1)	9.65(a_1)
<u>2l</u>	$I_{m,1}$	8.10	9.42(a'' , b_1)	8.55(a' , b_2)			8.00(a'' , b_1)
	$I_{m,2}$	8.90	9.85(a'' , b_1)	8.77(a'' , b_1)			
	$I_{m,3}$	9.20	9.88(a' , a_1)	8.89(a' , a_1)			9.25(a'' , b_1)
	$I_{m,4}$	9.40	9.97(a' , b_2)	9.14(a'' , b_1)			9.35(a' , a_1)
<u>2m</u>	$I_{m,1}$	8.00	9.43(b_1)	8.89(b_1)	8.81(b_1)	6.92(b_1)	8.01(b_1)
	$I_{m,2}$	9.10	9.87(a_1)	8.95(a_1)	9.26(a_1)	8.00(a_1)	9.26(b_1)
	$I_{m,3}$	9.50	9.96(b_1)	9.15(b_2)	9.49(b_1)	8.15(b_1)	9.34(a_1)
	$I_{m,4}$	10.0	10.82(b_2)	9.25(b_1)	10.09(b_2)	9.29(b_2)	
<u>2n</u>	$I_{m,1}$	8.40	9.41(b_1)	8.84(b_1)	8.84(b_1)	6.98(b_1)	8.34(b_1)
	$I_{m,2}$	9.45	9.86(b_2)	9.10(b_2)	9.36(a_1)	8.13(a_1)	9.60(b_1)
	$I_{m,3}$	-9.6	9.88(a_1)	9.11(a_1)	9.45(b_2)	8.15(b_2)	9.66(a_1)
	$I_{m,4}$	-9.9	9.93(b_1)	9.20(b_1)	9.52(b_1)	8.22(b_1)	9.68(b_2)
<u>33</u>	$-E_3^*$		-0.88(b_1)	-1.61(b_1)	3.86(a_2)		
	$-E_2^*$		-0.81(a_2)	-1.52(a_2)	4.46(b_2)		
	$-E_1^*$		-0.43(b_2)	-1.14(b_2)	5.23(b_1)		
	$-E_1$		9.94(b_1)	9.40(n , b_2)	9.79(b_1)		
	$-E_2$		10.31(a_1)	9.47(b_1)	9.90(n , b_2)		
	$-E_3$		10.43(n , b_2)	9.46(a_1)	9.99(a_1)		
	$-E_4$		12.53(G , a_2)	10.81(G , a_2)	11.97(G , a_2)		
$-E_5$		13.49(π , b_1)	11.69(G , a_1)	12.77(π , b_1)			

Das Norbornadienderivat **2j** weist im Bereich von 9–12 eV drei gut getrennte Banden im Intensitätsverhältnis 1:2:1 auf. Aufgrund der Schwingungsfineinstruktur ($\nu^+ \approx 1420 \text{ cm}^{-1}$) ist die erste Ionisierung bei 9.40 eV wieder einem π_{CC} -Niveau zuzuschreiben. In der zweiten Bande (10.40–10.70 eV) werden die Ionenzustände $\tilde{A}a_1(\pi)$ und $\tilde{B}b_1(\pi)$ enthalten sein. Die dritte Bande (11.40 eV) bildet vermutlich den übriggebliebenen „Rest“ der Bandenvielfalt, die im Norbornan **3j** zwischen 11 und 12 eV zu beobachten ist und die durch den induktiven Einfluß der endo-Doppelbindungen zum größten Teil nach höheren Ionisierungsenergien hin abgewandert ist. Es ist vergleichsweise einfach zu zeigen, daß es sich bei diesem 11.40 eV-Niveau um $b_2(\sigma)$ aus dem Dicyanfragment handeln sollte. Denn wie besonders gut am Beispiel der Fluorverbindungen **2d** und **3d** zu erkennen ist, wird das $a_2(\sigma)$ -Norbornangerüstniveau von 10.45 eV in **3d** auf 11.9 eV im Norbornadien **2d** stabilisiert. Eine induktive Absenkung dieser Gerüstorbitale um etwa 1 eV ist

Tab. 1 b. Vertikale Ionisierungsenergien $I_{m,i}$ (in eV) der Norbornane **3a–3l** (vgl. auch Legende zu Tab. 1 a)

	$I_{m,\text{exp}}$	MINDO	MINDO/3	HAM/3	STO-3G	
2a	$I_{m,1}$	9.40	9.89(b_1)	9.54(b_1)	9.34(b_1)	8.01(b_1)
	$I_{m,2}$		11.42(b_2)	9.98(b_2)	10.53(a_2)	10.02(b_2)
	$I_{m,3}$		11.60(a_2)	10.22(a_2)	10.55(b_2)	10.35(a_2)
2c	$I_{m,1}$	8.50	9.56(b_1)	9.01(b_1)	8.74(b_1)	7.09(b_1)
	$I_{m,2}$	10.0	11.40(b_2)	9.79(b_2)	10.44(a_2)	9.80(a_2)
	$I_{m,3}$	~10.2	11.62(a_2)	10.21(a_2)	10.46(b_2)	10.23(b_2)
2d	$I_{m,1}$	9.20	10.07(b_1)	9.04(b_1)	9.18(b_1)	7.05(b_1)
	$I_{m,2}$	10.45	11.95(a_2)	10.46(a_2)	10.60(a_2)	10.47(a_2)
	$I_{m,3}$	11.05	12.25(b_2)	10.64(b_2)	11.05(a_1)	10.65(b_2)
	$I_{m,4}$	~11.1	12.41(a_1)	11.05(a_1)	11.08(b_2)	11.24(a_1)
2e	$I_{m,1}$	8.1	9.35(a')	8.41(a')		5.71(a')
	$I_{m,2}$	8.3	10.11(a'')	8.50(a'')		6.44(a'')
	$I_{m,3}$	~10.0	11.25(a')	9.19(a'')		8.43(a'')
2f	$I_{m,1}$	8.85	πb_1	} siehe Text		
	$I_{m,2}$	10.05	nb_2			
	$I_{m,3}$	10.70	$na_1, \pi a_2$			
	$I_{m,x}$	12.4	πb_1			
2g	$I_{m,1}$	8.20	9.08(a'', b_1)	8.59(a'', b_1)	8.20(a'', b_1)	6.40(a'', b_1)
	$I_{m,2}$	~10.0	11.45(a'', a_2)	10.06(a', b_2)	10.21(a'', a_2)	9.94(a', b_2)
	$I_{m,3}$	~10.2	11.48(a', b_2)	10.08(a'', a_2)	10.48(a', b_2)	10.158(a'', a_2)
2h	$I_{m,1}$	8.20	8.99	8.48	8.60	6.56
	$I_{m,2}$	9.0	9.53	9.29	9.25	7.63
	$I_{m,3-x}$	~10.1	10.41	9.58	9.90	8.86

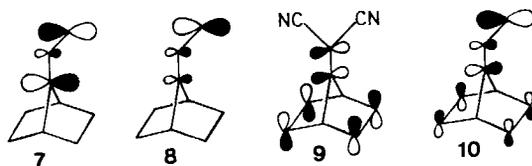
Tab. 1b (Fortsetzung)

	I_m exp	MNDO	MINDO/3	HAM/3	STO-3G	
$2j$	$I_{m,1}$	10.15	10.59(b_1)	9.10(b_1)	9.75(b_1)	8.47(b_1)
	$I_{m,2}$	11.20	12.28(a_2)	9.21(b_2)	10.74(a_2)	11.12(b_2)
	$I_{m,3}$	11.70	12.43(b_2)	9.96(a_1)	11.13(b_2)	11.26(a_2)
$2k$	$I_{m,1}$	8.10	8.86(a_2)	8.50(a_2)	7.99(a_2)	6.27(a_2)
	$I_{m,2}$	8.75	9.32(b_1)	8.84(b_1)	9.11(b_1)	7.08(b_1)
	$I_{m,3-x}$	~10.5	11.50(b_2)	9.66(b_2)	10.54(a_2)	10.05(a_2)
$2l$	$I_{m,1}$	8.55	9.66(a', b_1)	8.51(a', b_2)		
	$I_{m,2}$	8.85	9.93(a', b_2)	8.93(a'', b_1)		
	$I_{m,3}$	10.1	10.88(a', b_2)	9.75(a', a_1)		
$2m$	$I_{m,1}$	8.60	9.81(b_1)	9.07(b_2)	9.13(b_1)	7.70(b_1)
	$I_{m,2}$	9.60	10.73(b_2)	9.17(b_1)	9.78(b_2)	8.97(b_2)
	$I_{m,3-x}$	10.00	11.59(a_1)	9.88(a_1)	10.40(a_2)	10.29(a_2)
$2n$	$I_{m,1}$	8.95	9.77(b_1)	9.05(b_2)	9.03(b_1)	7.79(b_1)
	$I_{m,2}$	9.50	9.82(b_2)	9.06(b_1)	9.12(b_2)	7.96(b_2)
	$I_{m,3}$	10.25	11.63(a_2)	10.22(a_2)	10.44(a_2)	10.40(a_2)
25^{27}	$-\epsilon_1^*$		-0.83(b_1)	-1.30(b_1)	5.00(b_1)	
	$I_{m,1}$	9.00	10.29(b_2)	9.25(b_2)	9.16(b_2)	
	$I_{m,2}$	~10.3	12.04(a_2)	10.64(a_2)	10.93(a_2)	

demnach als Konsequenz der Einführung von zwei endo-Doppelbindungen zu erwarten. Alle semiempirischen Rechenmethoden ergeben eine π -Sequenz $b_1 > a_1 > b_1$. Allerdings muß vermerkt werden, daß aufgrund der praktischen Energiegleichheit des zweiten und dritten Ionenzustands, a_1 bzw. b_1 von **2j**, eine wirkliche Reihenfolge dieser beiden Niveaus nicht zuverlässig angegeben werden kann. So ergeben STO-3G-Rechnungen für **2j** zwei fast entartete Orbitale bei -8.93 und -9.08 eV, jedoch mit $b_1 > a_1$. Es ist ferner interessant festzustellen, daß die Dicyanmethylen-Gruppe einen beträchtlichen induktiven Effekt auf die endo-Doppelbindungen des Norbornadiens (**1**) ausübt, dessen Größe (hierbei wird die Zuordnung nach MNDO oder HAM/3 zugrundegelegt) sich aus $-\epsilon_2(a_1)$ (**2j**) + $\epsilon_2(a_1)$ (**1**) = $10.40 - 9.50$ eV ≈ 1 eV ergibt.

7-(Methoxymethylen)-Derivate **2g** und **3g**

+ M-Donorsubstituenten bilden mit konjugierenden π -Systemen unter Ein-schluß des Heteroatoms erweiterte Chromophore, wobei der relative Anteil am Heteroatom von deren Basisenergie und vom Wechselwirkungsparameter bestimmt wird. **3g** weist bei $I_{m,1} = 8.20$ eV ($\nu^+ \approx 1300$ cm^{-1}) eine breite, vom übrigen Ionisierungsbereich gut separierte PE-Bande auf, die zweifellos dem n/π -antibindenden Enolether- π -Orbital **7** zuzuordnen ist¹⁵⁾.



Aus allen Rechenverfahren resultiert zwar übereinstimmend **7** als HOMO, doch ist nur die HAM/3-Methode in der Lage, die experimentelle Ionisierungsenergie exakt wiederzugeben.

Im Norbornadien **2g** sind die drei hochliegenden π -Banden im PE-Spektrum ohne Schwierigkeiten zu erkennen: 8.00, 9.30 und 9.55 eV. Praktisch alle Rechenverfahren liefern die π -Sequenz $b_1 > b_2 > a_1$, die Abweichung in MINDO/3 ist aufgrund der nahezu gleichen Energielage ohne Relevanz. Der induktive Effekt, den die Methoxymethylengruppe auf die endo-Doppelbindungen ausübt, ist verschwindend. Im Gegensatz zum Dicyanderivat, dessen HOMO **9** eher ein typisches Norbornadien- π -Niveau darstellt, erweist sich das HOMO **10** vom Norbornadienderivat **2g** dominierend als Enolether- π -Orbital.

7-Benzyliden-Derivate **2h** und **3h**

Die Analyse des Benzylidennorbornans **3h**, dessen PE-Spektrum Ionisierungen bei 8.20, 9.05 und 10.0 eV aufweist, ist mit zwei besonderen Problemen verbunden. Wie bei allen Styrolderivaten ist zum einen die Konjugation zwischen Vinyl- und Phenylgruppe vom Torsionswinkel abhängig¹⁶⁾, der aufgrund möglicher nichtbindender Wechselwirkungen zwischen Phenylgruppe und Norbornangerüst nicht von vornherein abschätzbar ist. In Abb. 3 sind die Kalottenmodelle von **3h** für $\Theta = 0^\circ$ und $\Theta = 35^\circ$ dargestellt, die die van der Waals-Repulsion zwischen dem *o*-Phenyl-H und 1-H demonstrieren.

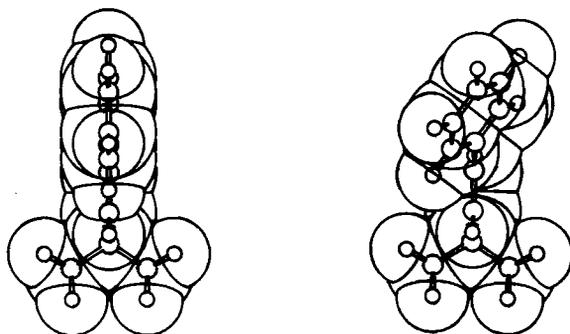
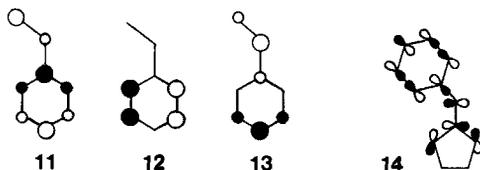


Abb. 3. Kalottenmodelle für **3h**. $\Theta = 0$ bzw. 35°

Zum anderen werden die hochliegenden σ -Orbitale des Benzolringes ($\tilde{A}(3e_{2g})$ bei 11.6 eV¹⁷⁾) mit den ebenfalls energiereichen b_2 - und a_1 - σ -Niveaus des Methylennorbornans **3a** (siehe (1)) mischen und zum Auftreten zusätzlicher PE-Banden im π -Bereich Anlaß geben können (**14**). Das PE-Spektrum des Styrols läßt drei

gut separierte π -Banden bei 8.49, 9.27 und 10.55 eV erkennen^{16,18}). Sie sind den Kombinationen **11**–**13** zuzuordnen.



Eine vergleichbare Bandenfolge ist im Norbornanderivat **3h** zu beobachten, allerdings mit um etwa 0.3 eV kleineren Ionisierungsenergien. Unter den MO-Methoden erweisen sich MINDO/3 und HAM/3 als gut geeignet für die Berechnung der Ionisierungsenergien dieses verdrehten Styrolerivates. Für **3h** wurde dabei der Torsionswinkel Θ zu 35° gewählt. Im Norbornadien **2h** werden die Ionisierungsenergien bei einem Torsionswinkel $\Theta = 35^\circ$ von HAM/3 noch am besten reproduziert, während MINDO/3 einige σ -Niveaus zu drastisch destabilisiert. Das Korrelationsdiagramm in Abb. 4 veranschaulicht die π, π -Wechselwirkungen.

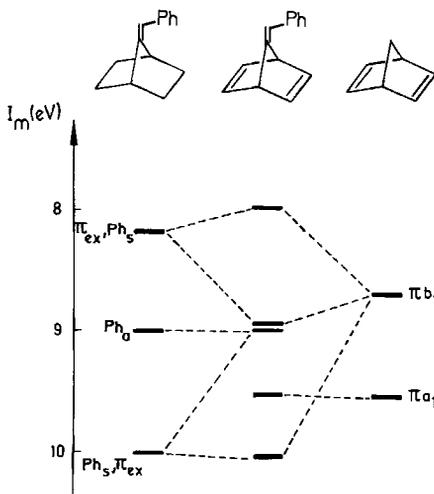


Abb. 4. Korrelation der experimentellen Ionisierungsenergien von **1**, **2h** und **3h**

7-Cyclopentadienylden-Derivate **2k** und **3k**

Das Norbornanderivat **3k** stellt unter den bisher behandelten Beispielen einen Sonderfall dar. Aufgrund der Knoteneigenschaften des Fulvenchromophors sollte das a_2 -HOMO nicht zur transanularen π -Homokonjugation befähigt sein. Deshalb sind sowohl im Norbornan- als auch im Norbornadien-Derivat die ersten Ionisierungsenergien gleich: $I_{m,1}(\mathbf{3k}) = 8.10$ eV und $I_{m,1}(\mathbf{2k}) = 8.10$ eV. Fulven (**15**) weist bei 8.55 und 9.54 eV zwei π -Ionisierungen auf, die auf das a_2 - bzw. b_1 -Orbital **16** und **17** zurückzuführen sind¹⁹).

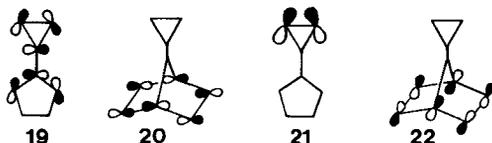


3k ist dem 6,6-Dimethylfulven ($I_{m,1} = 8.08$, $I_{m,2} = 8.75$ eV²⁰) vergleichbar, und die Banden zeigen entsprechende Verschiebungen durch den Alkyleffekt. Vergleicht man die Ionisierungsenergien des Norbornans **3k** mit denen des Fulvens (**15**), so ergibt sich, daß das erste IP um $\delta I_1 = 8.55 - 8.08 = 0.47$ eV und das zweite IP um $\delta I_2 = 9.54 - 8.78 = 0.76$ eV erniedrigt wird. Obwohl das a_2 -Orbital **16** am Ort der Alkylsubstitution eine Knotenebene besitzt, ist δI_1 dennoch nicht gleich Null, es gilt vielmehr bei Alkylfulvenen $\delta I_2 = 1.5 \cdot \delta I_1$ ²⁰. In der Tat errechnet sich für **3k** ein Verhältnis $\delta I_2/\delta I_1$ (**3k**) = 1.62. Obwohl **3k** eher mit Diisopropylfulven²⁰ verglichen werden müßte, stimmen seine Ionisierungsenergien besser mit denen des Dimethylfulvens überein. Hierin spiegelt sich die Tatsache wider, daß sp^2 -Zentren in der 7-Position des Norbornans aus Symmetriegründen nicht mit den hochliegenden σ -Orbitalen des Norbornangerüsts (a_2 - bzw. b_2 -Symmetrie, siehe (1)) in Wechselwirkung treten können (vgl. auch $I_{m,1}$ (**3a**) = 9.4 eV vs. $I_{m,1}$ (Isobuten) = 9.2 eV^{5,21}). Bei $I_{m,3} = 10.5$ eV zeigt **3k** ein breites Maximum, etwa drei Ionisierungsprozessen entsprechend. Hier sind die drei σ -Niveaus a_2 , b_2 und a_1 (siehe (1)) zu lokalisieren, während das stabilste b_1 - π -Orbital **18** bei etwa 11.4 eV anzusetzen ist. Wiederum liefert die HAM/3-Methode die beste Übereinstimmung mit dem Experiment.

Das Norbornadien **2k** zeigt vier π -Ionisierungsenergien, die sich in zwei Gruppen zu je zwei Niveaus gliedern: ≈ 8.10 , 8.35 und 9.50, 9.75 eV. Dieses charakteristische Muster wird von den semiempirischen Rechenmethoden nur teilweise reproduziert, das ab initio-STO-3G-Verfahren ist hier deutlich überlegen. Zwischen 10.9 und 12.2 eV folgen etwa drei überlappende Banden, denen in bester Übereinstimmung mit dem MNDO- und HAM/3-Modell die Niveaus b_2 (σ), a_2 (σ) und b_1 (π) zuzuordnen sind.

7-Cyclopropyliden-Derivate **2m** und **3m**

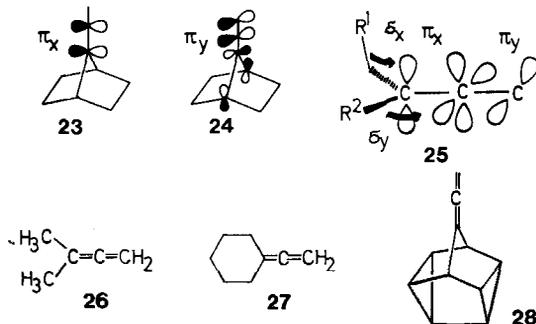
Im Spektrum des Norbornanderivates **3m** können vier Ionisierungsmaxima unterschieden werden: 8.60, 9.6, 10.3 ($2 \times$) und 10.85 eV. Die erste Bande mit ausgeprägter Schwingungsfeinstruktur ($\nu^+ \approx 1450$ cm⁻¹) ist ohne Zweifel dem π_{CC} -Orbital zuzuschreiben. Die gegenüber Methylencyclopropan²²) um 0.9 eV erniedrigte Ionisierungsenergie entspricht dem Substituenteneffekt beim Übergang von Ethylen nach **3a**. Die weiteren vier Banden können den σ -Niveaus **19–22** zugewiesen werden, die konjugative Fähigkeit des antisymmetrischen Walsh-Orbitals dokumentiert sich in **19** besonders deutlich.



Das entsprechende Cyclopropylidennorbornadien **2m** weist im Bereich 8–10 eV vier Ionisierungsereignisse auf, von denen die drei letzten überlappen, aber durch ihre Maxima zu erkennen sind: 8.00 ($\nu^+ \approx 810, 1450 \text{ cm}^{-1}$), 9.10 ($\nu^+ \approx 870 \text{ cm}^{-1}$), 9.5 und 10.0 eV. Sowohl Schwingungsstruktur als auch Bandenform belegen π -Ionisierungen für die ersten drei Ereignisse, die breite Bande bei 10.0 eV wird dann dem induktiv stabilisierten Walsh-Orbital **19** entsprechen. Das Problem im vorliegenden Fall stellt die Reihenfolge in der zweiten und dritten Bande dar: $a_1 > b_1$ oder $b_1 < a_1$. Die Bandenform spricht eher für die letztere Zuordnung, hingegen bevorzugen die Rechenverfahren, allerdings mit geringem Unterschied, $a_1 > b_1$. Ein Grund für die Sequenz $a_1 > b_1$ könnte eine signifikante through-bond-Wechselwirkung im a_1 (π)-Orbital sein, die durch das hochliegende Walsh-Niveau **21** begünstigt wird.

Die Allen-Derivate **2n** und **3n**

Bei der Interpretation der PE-Spektren alkylsubstituierter Allene muß das Ausmaß des Alkyl-Störeffekts berücksichtigt werden²³⁾: Sind die Alkylstörungen auf π_+ und π_- gering, und wird die Symmetrie des Allens von D_{2d} auf C_{2v} , C_2 oder C_s reduziert, so ist mit einem die Aufspaltung vergrößernden Pseudo-Jahn-Teller-Effekt zu rechnen. Bei beträchtlichen Störungen werden sich zwei separierte π_x - und π_y -Niveaus ergeben.



Offensichtlich gehört das Norbornanderivat **3n** zur ersten Kategorie. Während die semiempirischen Verfahren und die STO-3G-Rechnung eine Aufspaltung von nur 0.01–0.17 eV zwischen π_x (b_1) und π_y (b_2) vorhersagen, sind im Spektrum zwei Banden bei $I_{m,1} = 8.95 \text{ eV}$ und $I_{m,2} = 9.50 \text{ eV}$ mit der für Jahn-Teller- bzw. Pseudo-Jahn-Teller-Effekt typischen Intensitätsverteilung zu erkennen²³⁾. Ein drittes Maximum bei $I_{m,3} = 10.2 \text{ eV}$ ist dem a_2 -Ribbon-Orbital²¹⁾ des Norbornan-Gerüsts zuzuweisen (vgl. (1)).

Die hyperkonjugativen und induktiven Substituenteneffekte können in die Größen δ_x und δ_y unterteilt werden, die jeweils den Einfluß auf π_x bzw. π_y angeben (vgl. **23**–**25**). Da der Pseudo-Jahn-Teller-Effekt formal durch ein Nichtdiagonalelement $\tau = 0.25 \text{ eV}$ erfaßt werden kann, läßt sich die Aufspaltung der beiden π -Banden $I_{m,2} - I_{m,1} = \Delta$ wiedergeben durch²³⁾

$$\Delta = (\delta^2 + 4\tau^2)^{1/2} \quad (4)$$

mit $\delta = |\delta_x - \delta_y|$ als dem Unterschied in den π -Basisenergien A_x und A_y . Es soll nun gezeigt werden, daß es möglich ist, die bei Ethylen üblichen Alkyleffekte auf das Allenmodell **25** zu übertragen. Aus $I_{m,1}$ und $I_{m,2}$ der PE-Spektren der Allene **26**–**28**^{23,24} ergeben sich $\Delta(\mathbf{26}) = 0.91$ eV, $\Delta(\mathbf{27}) = 0.76$ eV und $\Delta(\mathbf{28}) = 0.47$ eV, sowie $\Delta(\mathbf{3n}) = 0.54$ eV. Der Alkyleffekt δ_x wird durch den Vergleich von Ethylen mit Isobuten, Methylencyclohexan, 9-Methylenpentacyclo-[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,8}.0^{5,7}]nonan und **3a** abgeschätzt. Über δ erhält man dann δ_y : **26** 0.51 eV, **27** 0.81 eV, **3n** 0.91 eV, **28** 1.5 eV. Die Zunahme von δ_y in dieser Reihenfolge wird durch das hyperkonjugative Einmischen der zunehmend gespannten und energiereichen Brücken- σ -Orbitale verständlich (siehe **24**). Mit diesen Störungen δ_x und δ_y können nun die π -Eigenwerte dieser Allene ausgehend vom Wert des Allens selbst (-10.35 eV) nach (5) berechnet werden, wobei $\tau = 0.25$ eV dem Pseudo-Jahn-Teller-Effekt Rechnung trägt:

$$\begin{vmatrix} -10.35 + \delta_x - \varepsilon & \tau \\ \tau & -10.35 + \delta_y - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (5)$$

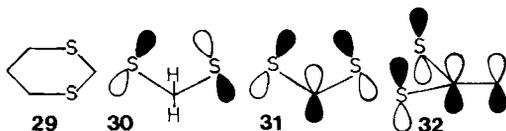
	26	27	28	3n
$-\varepsilon_1$	8.99 (8.95)	8.88 (8.80)	8.60 (8.75)	9.09 (8.95)
$-\varepsilon_2$	9.89 (9.86)	9.62 (9.56)	9.10 (9.22)	9.59 (9.50)

Die nach (5) erhaltenen Lösungen ε_1 und ε_2 sind zusammen mit den experimentellen Werten (in Klammern) angegeben.

Im Norbornadien **2n** erscheinen nach $I_{m,1} = 8.40$ eV drei Ionisierungsereignisse bei 9.40–10.0 eV, ein Aufspaltungsmuster, das besonders gut im HAM/3-Modell berechnet wird. Zwei weitere Banden sind bei 11.3 und 11.8 eV zu erkennen.

7-(1,3-Dithianylen)-Derivate **2e** und **3e**

1,3-Dithian (**29**) weist zwei Banden bei $I_{m,1} = 8.33$ eV und $I_{m,2} = 8.76$ eV auf²⁵. Für diese Ionisierungen sind die beiden Kombinationen der 3p-Schwefelorbitale **30** und **31** verantwortlich, die mit einem direkten through-space-Parameter $\beta = -0.77$ eV in Wechselwirkung treten und, was **31** betrifft, durch through-bond-Kopplung mit CH_2 destabilisiert werden.



Eine Methylendoppelbindung in Position 2 von **29** muß einen zur CH_2 -Gruppe qualitativ analogen, aber quantitativ beträchtlich stärker destabilisierenden Einfluß auf die n_+ -Kombination **31** ausüben (vgl. **32**). MNDO und MINDO/3 liefern sich zum Teil widersprechende Ergebnisse (die Geometrie des Dithianrings wird

dabei in **2e** und **3e** als Sesselkonformation mit C_s -Symmetrie angenommen), bessere Information wird von einem geeignet parametrisierten LCBO-Modell zu erwarten sein.

LCBO-Modell und PE-Spektren

In einem LCBO-Modell soll nun versucht werden, mit geeigneten, empirisch justierten Basisenergien und einem einzigen, plausiblen Wechselwirkungsparameter die Lage der π -Banden für alle Derivate weitgehend zu reproduzieren. Anschließend werden aus den experimentellen Ionisierungsenergien für die einzelnen substituierten Norbornadiene neue, effektive Wechselwirkungsparameter ermittelt.

Für die Basisenergie A_{ex} des exocyclischen π -Orbitals wird die experimentelle Ionisierungsenergie des entsprechenden Methylenornbornans **3** gewählt, korrigiert um $\delta A_{\text{ex}} = -0.2$ eV, d.h. wegen der induktiven Stabilisierung durch die zwei endocyclischen π -Bindungen. Die Basisenergie A_{en} des endocyclischen π -Orbitals in **2** wird an der Stabilisierung des zur Wechselwirkung nicht befähigten $a_1(\pi)$ -Orbitals von **2** geeicht. Da a priori unbekannt ist, ob $\varepsilon(a_1(\pi))$ der zweiten oder dritten IE von **2** zuzuschreiben ist, wird zur Festlegung von A_{en} vorläufig der Mittelwert der Ionisierungsenergien $(I_{m,2}(\mathbf{2}) + I_{m,3}(\mathbf{2}))/2$ gewählt. Die Differenz zu $\varepsilon(a_1)$ von **1** ergibt δA_{en} . Um dieses δA_{en} wird die Basisenergie des Norbornadiens (**1**), -9.1 eV, korrigiert, siehe (6). Für die Wechselwirkungsterme wird zuerst einmal einheitlich angenommen $H_{\text{en,en}} = H_{\text{en,ex}} = -0.43$ eV⁵). Also gilt für die LCBO-Matrixelemente von **2**:

$$\begin{aligned} A_{\text{ex}} &= \varepsilon_{b_1(\pi)}(\mathbf{3}) + \delta A_{\text{ex}} = \varepsilon_{b_1(\pi)}(\mathbf{3}) - 0.2 \text{ eV} \\ A_{\text{en}} &= -(I_{m,1}(\mathbf{1}) + I_{m,2}(\mathbf{1}))/2 - [(I_{m,2}(\mathbf{2}) + I_{m,3}(\mathbf{2}))/2 - I_{m,2}(\mathbf{1})] \\ &= -9.1 - [(I_{m,2}(\mathbf{2}) + I_{m,3}(\mathbf{2}))/2 - 9.5] \text{ eV} \\ H_{\text{en,en}} = H_{\text{en,ex}} &= -0.43 \text{ eV} \end{aligned} \quad (6)$$

Für die Fluorverbindung erhält man mit $A_{\text{ex}} = -9.4$ eV und $A_{\text{en}} = -9.65$ eV die Eigenwerte in Tab. 1. Die gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten von **2d** weist auf die Güte der gewählten Parameter hin.

Für die Bromverbindung **2f** ergeben sich die Lösungen der Matrix mit $A_{\text{ex}} = -9.1$ eV und $A_{\text{en}} = -9.43$ eV zu $\varepsilon_1(b_1) = -8.44$ eV, $\varepsilon_2(b_1) = -9.66$ eV und $\varepsilon_3(a_1) = -9.86$ eV. Eine weitere Behandlung von **2f** stellt die Zerlegung in Fragmente Br, Br, π_{ex} und π_{en} dar; die dazu notwendigen Parameter sind von Wittel und Bock¹⁰) publiziert worden: $A_{\text{Br}}(b_1) = -11.57$ eV, $\delta A(\pi_{\text{ex}}) = -0.4$ eV und $H_{\text{ex,Br}} = -1.6$ eV. Somit wird $A_{\text{ex}} = -I_{m,1}(\mathbf{3a}) - 0.4 - 0.2 = -10.0$ eV. Mit $A_{\text{en}} = -9.43$ eV ergeben sich die vier Lösungen der Tab. 1. Nicht nur die ersten drei π -Banden von **2f** werden durch beide Behandlungen befriedigend wiedergegeben. Der 4-Basis-Ansatz erlaubt auch die sichere Charakterisierung der scharfen 12.6 eV-Bande im Spektrum von **2f**: es handelt sich um die Br-CC-bindende $b_1(\pi)$ -Kombination mit dominierendem n(Br)-Anteil. Die drei ausgeprägten Ionisierungsbanden bei 10.20, 10.85, und 11.10 eV können zwangsläufig den $n_{\text{Br}}(b_2)$ -, $n_{\text{Br}}(a_1)$ - und $n_{\text{Br}}(a_2)$ -Niveaus zugeordnet werden, vgl. Schema (2). Ihre Stabilisierung um etwa 0.2 eV gegenüber **3f** zeigt, daß der induktive Einfluß der endocy-

clischen Doppelbindungen auf die freien Elektronenpaare am Brom selbst über die Distanz von vier Bindungen noch merklich ist.

Die LCBO-Eigenwerte für das Silylderivat **2i** ($A_{\text{ex}} = -8.75$ eV, $A_{\text{cn}} = -8.92$ eV) stehen in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Werten. Die δ_{SiC} -Ionisierung erscheint in **2i** bei etwa 8.90 eV (Schulter), d.h. geringfügig erhöht gegenüber der im Norbornaderivat **3l**. Auch die drei Eigenwerte des cyansubstituierten Norbornadiens **2j** passen sich dem Spektrum zufriedenstellend an.

Für das Methoxymethylenderivat **3g** werden mit den Parametern von Bock et al.¹⁵ für heterosubstituierte Ethylene ($\alpha_{\text{O}} = -10.6$ eV, $\beta_{\text{CO}} = -2.5$ eV) die zwei π -Kombinationen **7** und **8** bei ε (**7**) = -8.13 eV und ε (**8**) = -11.86 eV vorausgesetzt, wobei $\alpha_{\text{C=C}} = -9.4$ eV, d.h. $I_{m,1}$ von **3a** und $H_{\text{O,C=C}} = \beta_{\text{CO}}/\sqrt{2}$ gesetzt wird. Die Voraussage stimmt mit dem gemessenen Wert 8.20 eV ausgezeichnet überein, auch für die bindende π -Kombination erscheint im Spektrum von **3g** bei 11.8–12.2 eV ein breites Maximum. Ebenso gut berechnet das LCBO-Modell die PE-Banden des Norbornadiens **2g** ($A_{\text{ex}} = -8.40$ eV, $A_{\text{en}} = -9.02$ eV).

Das Spektrum von Styrol läßt sich im LCBO-Modell sehr gut deuten, wenn folgende Parameterisierung zugrunde gelegt wird¹⁶): $A_{\text{C=C}} = -9.6$ eV, $A_{\text{Ph}} = -9.3$ eV und $H_{\text{Ph,C=C}} = -C_1 \cdot C_2 \cdot B_0 = -(\sqrt{3}/3) \cdot (\sqrt{2}/2) \cdot 2.5 = -1.02$ eV. Dabei ist $B_0 = \langle p_1 | H | p_2 \rangle = -2.5$ eV das Standard-Hückel-Resonanzintegral. Nach Maier und Turner¹⁶) kann die Basisorbitalenergie von Phenylethylenen mit der von Methylethylenen gleichgesetzt werden, während die Basisenergie des Phenylteils von Styrol der des Orbitals **12** und damit $I_{m,2}$ von Styrol entspricht. Analog können Basisenergien für eine Analyse des Spektrums des Benzylidennorbornans **3h** gewonnen werden. Aus der Differenz $I_{m,1}$ (**3a**) – $I_{m,1}$ (**3c**) = $9.4 - 8.5 = 0.9$ eV des unsubstituierten und des methylsubstituierten Methylenornbornans ergibt sich der Effekt einer Methylgruppe zu 0.45 eV. Entsprechend wird die Vinylbasis von **3h** $A_{\text{C=C}} = -9.4 + 0.45 = -8.95$ eV angesetzt. Für die Basis des Phenylteils in **3h** wird $I_{m,2} = 9.06$ eV von **3h** gewählt, das das aus Knotenrunden mesomer unbeeinflusste Niveau **12** repräsentiert. Setzt man diese Parameter in die übliche Beziehung ein,

$$\Delta E = I_{m,1}(\mathbf{3h}) - I_{m,3}(\mathbf{3h}) = [(A_{\text{C=C}} - A_{\text{Ph}})^2 + 4H_{\Theta}^2]^{1/2} \quad (7)$$

so ergibt sich $H_{\Theta} = -0.89$ eV. Die Torsionswinkelabhängigkeit wird definiert durch:

$$H_{\Theta} = H_{\text{Ph,C=C}} \cdot \cos \Theta \quad (8)$$

aus $H_{\text{Ph,C=C}} = -1.02$ eV resultiert $\Theta \approx 30^\circ$ für den Torsionswinkel zwischen Vinyl- und Phenylgruppe in **3h**. Zur Überprüfung werden mit den oben angegebenen Basisenergien $A_{\text{C=C}}$ und A_{Ph} sowie mit (8) für verschiedene Winkel die Eigenwerte berechnet:

Θ	10°	20°	30°	35°	40°
$-H_{\Theta}$ eV	1.00	0.96	0.88	0.84	0.78
$-\varepsilon_1$ eV	7.99	8.06	8.12	8.18	8.23
$-\varepsilon_3$ eV	10.03	9.96	9.89	9.84	9.79

Die beste Übereinstimmung ergibt sich für $\Theta \approx 30 - 35^\circ$. Die dritte Bande von **3h** bei 10 eV enthält wenigstens vier Ionisierungsereignisse. Neben dem π -Orbital

13 werden dort das sich vom 11.5 eV $e_{2g}(\sigma)$ -Niveau des Benzols ableitende a' -Orbital **14** und das a_2 -Niveau von **3a** (siehe (1)) erscheinen. Bei der LCBO-Analyse des Benzylidennorbornadiens **2h** werden mit $A_{en} = -8.85$ eV, $A_{ex} = -9.15$ eV, $A_{ph} = -9.06$ eV und $H_{\ominus} = -0.84$ eV ($\ominus = 35^\circ$) die Eigenwerte der Tab. 1 erhalten, die in mäßig guter, aber brauchbarer Übereinstimmung mit den experimentellen Energien stehen. Wie zu erwarten, sind durch den induktiven Einfluß der endo-Doppelbindungen auch in diesem Fall die σ -Orbitale des Norbornangerüsts aus dem Bereich um 10 eV zu höheren Ionisierungsenergien hin abgewandert, so daß zwischen 8 und 10.5 eV nur die oben beschriebenen fünf π -Kombinationen verbleiben.

Das charakteristische Bandenmuster des Norbornadiens **2k** wird durch die LCBO-Behandlung ($A_{ex} = -8.95$, $A_{en} = -9.22$ eV) ausgezeichnet reproduziert.

Interessant ist das Ergebnis für das Cyclopropylidennorbornadien **2m**. Mit $A_{ex} = -8.80$ eV und $A_{en} = -8.91$ eV erhält man die Eigenwerte der Tab. 1, d. h. ein zu den semiempirischen und ab initio-Verfahren konträres Resultat. Wie weiter oben diskutiert wurde, könnte diese Diskrepanz mit einer signifikanten through-bond-Wechselwirkung zu erklären sein.

Für das Allenderivat **2n** ist die Voraussage, sowohl für π_x als auch für π_y , jedoch zufriedenstellend. Dabei wird für π_y nur die induktive Stabilisierung (-0.2 eV) angesetzt, was zu $\varepsilon_4(b_2) = -9.70$ eV führt.

Die Anwendung eines einfachen LCBO-Modells zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen n_s , n_3 und $\pi_{C=C}$ in **3e** verbietet sich aufgrund der tief liegenden angeregten Zustände von Thioenolethern¹⁵; nur von einem entsprechend parametrisierten HMO-Modell sind vernünftige Ergebnisse zu erwarten. Die für 1,1-Bis(methylthio)ethylen und **29** beschriebenen Parameter^{15,25} werden so für **3e** modifiziert, daß sie zum einen der π -Orbitalenergie von **3a** (statt der von Ethylen) Rechnung tragen, und daß sie zum andern die through-space-Wechselwirkung zwischen den 3p-Orbitalen korrekt wiedergeben: $A_S = -9.0$ eV, $A_C = -4.9$ eV, $\beta_{CC} = -4.5$ eV, $\beta_{CS} = -1.6$ eV und $\beta_{SS} = -0.7$ eV. Die Hückel-Determinante liefert damit die besetzten Niveaus $\varepsilon_1(a') = -8.08$ eV, $\varepsilon_2(a'') = -8.3$ eV und $\varepsilon_3(a') = -11.28$ eV, die den experimentellen Energien von **3e** bei 8.1, 8.3 und 11.0 eV gut entsprechen. Die Ionisierung bei 10.0 eV entspricht etwa vier σ -Niveaus aus dem Norbornan- bzw. Dithiangerüst. Für die Behandlung des Norbornadiens **2e** ist nun eine wiederholte Anwendung des LCAO-Ansatzes nicht mehr notwendig, da die Einflüsse virtueller Orbitale bereits in $I_{m,1}$ und $I_{m,4}$ von **3e** absorbiert sind. Mit (6) erhält man über $A_{ex}(1) = -8.30$ eV, $A_{ex}(2) = -11.20$ eV und $A_{en} = -9.30$ eV die Lösungen der Tab. 1, die sich befriedigend den Ionisierungen bei 7.95, 9.05, 9.65 und 11.6 eV anpassen. Bei 8.35 eV verbleibt die antisymmetrische 3p-Kombination und bei 10.0–10.4 sind weitere σ -Niveaus aus dem Dithianring zu erkennen.

Vergleich zwischen MO-Verfahren und LCBO-Methode

Unter den semiempirischen Verfahren liefern MINDO/3 und HAM/3 bei weitem die besseren Ionisierungsenergien, wobei für MINDO/3 die Schwäche unrealistisch destabilisierter σ -Niveaus anzumerken ist. MNDO ergibt in der Regel zu

sehr stabilisierte Orbitalenergien. Die LCBO-Methode erweist sich in allen Fällen als effizientes Verfahren zur Interpretation, besonders deutlich ist ihr Vorteil bei der Schwefelverbindung **2e** und beim Bromderivat **2f**.

Die Norbornadiene **2a**, **c**, **l**, **m** und **n** besitzen nur eine H-, C- oder Si-substituierte exocyclische π -Bindung. Man wird deshalb folgenden Zusammenhang zwischen der ersten Ionisierungsenergie $I_{m,1}(b_1)$ dieser Norbornadiene erwarten:

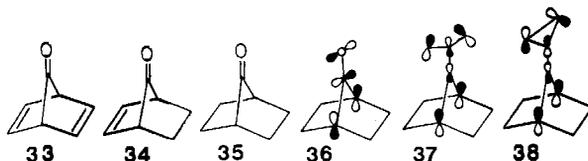
$$I_{m,1}(\mathbf{2a}) \approx I_{m,1}(\mathbf{2n}) > I_{m,1}(\mathbf{2c}) \approx I_{m,1}(\mathbf{2l}) \approx I_{m,1}(\mathbf{2m})$$

Dies wird durch die experimentellen Werte (Tab. 1) bestätigt. Ebenso entspricht der beobachtete Einfluß der Heteroatome der Erwartung:

$$I_{m,1}(\mathbf{2d}) \approx I_{m,1}(\mathbf{2f}) > I_{m,1}(\mathbf{2e}) \approx I_{m,1}(\mathbf{2g}).$$

Norbornadien-7-on (**33**)

Das instabile Keton **33**, von dem keine Strukturdaten bekannt sind, ist wegen seiner n- und π -Wechselwirkungen²⁾ und hinsichtlich des Mechanismus cheletroper Reaktionen²⁶⁾ von Interesse. Die Orbitallagen von Norbornadienon sollten sich aufgrund der in dieser Arbeit gewonnenen Erfahrungen vorhersagen und berechnen lassen, zumal auf die Ionisierungspotentiale der verwandten Ketone **34** und **35** zurückgegriffen werden kann. Das erste Ionisierungspotential des Norbornanonons **35**, $I_{m,1} = 9.01$ eV, ist dem n-Elektronenpaar zuzuordnen²⁷⁾.



Diese Bande wird beim Übergang zum Norbornenon **34** auf $I_{m,1} = 9.19$ eV²⁷⁾ stabilisiert. Dies zeigt den induktiven Effekt der CC-Doppelbindung an, eine homo- oder hyperkonjugative Wechselwirkung zwischen π_{CC} und n in **34** ist aus Symmetriegründen verboten. Andererseits ist die Stabilisierung des π_{CC} -Orbitals von 8.97 eV in Norbornen auf $I_{m,2} = 9.62$ eV im Norbornenon **34** dem kombinierten Einfluß von induktivem Effekt und π_{CC} - π_{CO}^* -Homokonjugation zurückzuführen. Da die beiden endo-Doppelbindungen nach der bei z.B. **2f** und **2n** geführten Diskussion für b_2 -Niveaus in 7,8-Position eine Stabilisierung von 0.2–0.4 eV verursachen, kann mit den Daten von **34** und **35** eine Voraussage des unbekanntes PE-Spektrums des Norbornadienons **33** versucht werden. Zwischen 9.2 und 9.4 eV werden $b_1(\pi)$ und $b_2(n)$ ionisieren, während $a_1(\pi)$ bei etwa 10 eV erscheinen sollte. Da das HAM/3-Modell vorzüglich die Ionisierung und $n\pi^*$ -Anregung des Norbornanonons **35** berechnet, $I = 9.16$ eV, $\lambda_m(n\pi^*) = 299$ nm (exp.: 9.01 eV, 292 nm²⁷⁾), wurden die Orbitallagen für das Norbornadienon **33** auch nach diesem Verfahren ermittelt: $\varepsilon(\pi_{CC}^*, b_2) = -4.46$ eV, $\varepsilon(\pi_{CO}^*, b_1) = -5.23$ eV,

$\varepsilon(\pi, b_1) = -9.79$ eV, $\varepsilon(n, b_2) = -9.90$ eV und $\varepsilon(\pi, a_1) = -9.99$ eV. Der Grund für die deutliche Stabilisierung von $b_1(\pi)$ und $b_2(n)$ kann auf den Einfluß der virtuellen Niveaus $b_1(\pi^*_{CO})$ und $b_2(n^*_{CC})$ zurückgeführt werden. Wie brauchbar diese im HAM/3-Modell berechnet werden, ersieht man sofort aus den zugehörigen $n\pi^*_{CO}$ - bzw. $\pi_{CC}\pi^*_{CC}$ -Anregungsenergien, die zu $\lambda_m(n\pi^*_{CO}) = 266$ nm und $\lambda_m(\pi_{CC}\pi^*_{CC}) = 233$ nm berechnet werden. Die $n(b_2)$ -Niveaus von sowohl **33** als auch **35** sind beträchtlich σ -delokalisiert (vgl. **36**) und weisen damit große Ähnlichkeit auf zum entsprechenden b_2 -Niveau von **2n**. Um die Verhältnisse zu veranschaulichen, sind in Abb. 5 die berechneten Orbitalenergien von **33** und **2n** einander gegenübergestellt.

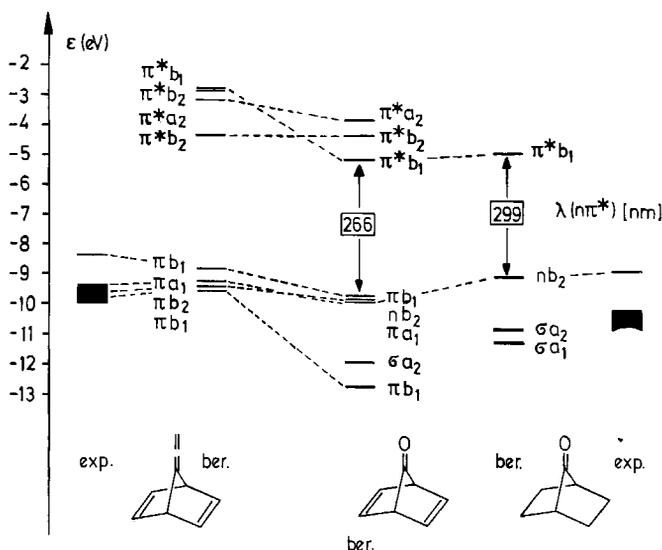


Abb. 5. Korrelation der Ionisierungsenergien von **2n**, **33** und **35**. Berechnete Ionisierungs- und Anregungsenergien nach HAM/3^{9c})

Die effektiven Wechselwirkungsparameter

Bei der vorangegangenen Diskussion der transanularen Wechselwirkungen in 7-Alkylidennorbornadienen reichte im Rahmen des LCBO-Modells der einheitliche Parameter $H_{en,en} = H_{en,ex} = -0.43$ eV aus, um eine erste Interpretation der Spektren zu erreichen. Eine Ursache für die mitunter nur mäßig gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ionisierungsenergien liegt darin, daß dieser LCBO-Näherung ungestörte (= substituertenunabhängige) Wellenfunktionen für die Basisorbitale zugrundegelegt wurden. Donor- und Akzeptor-Substituenten jedoch polarisieren die exocyclische π -Bindung in der Weise, daß die für die Homokonjugation relevanten Koeffizienten des π -Orbitals von **3** in 7-Position vom Standardwert $1/\sqrt{2}$ erheblich abweichen können. Diese Abweichung wird in dem besseren Wechselwirkungsparameter H_{eff} berücksichtigt. Der Zusammenhang von H_{eff} mit dem Resonanzintegral $\beta_{2,7} = \langle p_2 | H | p_7 \rangle$ ergibt sich aus Gleichung (10):

$$H_{\text{eff}} = \langle \pi_{\text{ex}} | H | 1 / \sqrt{2} (\pi_{\text{en}} - \pi'_{\text{en}}) \rangle = \sqrt{2} H_{\text{en,ex}}$$

$$\pi_{\text{ex}} = c_7 \cdot p_7 + c_8 \cdot p_8 \quad (10)$$

$$H_{\text{eff}} = 2 \cdot c_7 \langle p_2 | H | p_7 \rangle = 2 \cdot c_7 \cdot \beta_{2,7}$$

Tab. 2. Effektive Wechselwirkungsparameter H_{eff} nach (10). $A_{\text{cx}}(b_1)$ aus (3), $A_{\text{en}}(b_1) = -I_m(a_1) + 0.86$ eV (siehe Text). Alle Werte in eV. c_7 und c_8 aus einer STO-3G-Rechnung für $b_1(\pi)$ von **3**. $a_1(\sigma)$ von **3** aus HAM/3-Rechnungen. p : π -Ladung nach (12). q : totale Atomladung

	2d	2m	2d	2m	2f	2g	2h	2i	2k	2l	2m	2n
$-A_{\text{cx}}(b_1)$	9.60	8.70	9.40	8.30	9.05	8.40	8.40, 10.1	10.35	8.95	8.75	8.80	9.15
$-A_{\text{en}}(b_1)$	8.79	8.68	9.30	8.78	9.14	8.68	8.66	9.55	8.90	8.56	8.64	8.74
$-E_{\text{eff}}$	0.57	0.64	0.56	0.48	0.55	0.64	0.50	0.51	0.56	0.54	0.55	0.62
$c_7(\mathbf{2})$	0.575	0.599	0.631	0.480	—	0.587	0.447	0.476	0.517	—	0.588	0.601
$c_8(\mathbf{2})$	0.653	0.605	0.550	0.339	—	0.473	0.391	0.540	0.508	—	0.615	0.584
$-\epsilon(a_1(\sigma))$	12.36	12.06	12.73	—	—	12.20	—	11.71	12.08	—	10.48	12.48
$\Delta E_{7,8}$	0.0239	0.0264	0.0237	—	—	0.0268	0.0275	0.0164	0.0199	—	0.0238	0.0281
$\Delta E_{7,8}$	0.0407	0.0422	0.0385	—	—	0.0433	0.0427	0.0344	0.0384	—	0.0429	0.0443

Die in Tab. 2 aufgeführten Werte von H_{eff} lassen sich aus den experimentell erhaltenen Ionisierungsenergien der 7-Alkylidennorbornadiene **2** aufgrund der in den vorangegangenen Abschnitten getroffenen Zuordnung der Banden nach dem Orbital-Pythagoras²⁸⁾ ableiten. Die dazu notwendigen Basisenergien $A_{\text{en}}(b_1)$ werden aus den experimentellen $a_1(\pi)$ -Ionisierungspotentialen von **2** abzüglich zweimal $H_{\text{en,en}} = -0.86$ eV (der Wert von **1**) gewonnen. Die notwendigen Basisenergien für $A_{\text{cx}}(b_1)$ werden, wie oben beschrieben, vgl. Schema (3), aus den experimentellen Ionisierungsenergien der Alkylidennorbornane **3** abgeleitet. H_{eff} sollte nach Gleichung (10) dem Koeffizienten c_7 (vor der homokonjugativen Wechselwirkung!) proportional sein. Um dies zu überprüfen, wurden c_7 bzw. c_8 des $b_1(\pi)$ -Orbitals der Alkylidennorbornane **3** einer STO-3G-Rechnung entnommen (siehe Tab. 2).

In Abb. 6 ist die Abhängigkeit des Parameters $H_{\text{eff}}(\mathbf{2})$ von $c_7(\mathbf{3})$ dargestellt. Mit Ausnahme der beiden Beispiele **2d** und **2m** resultiert eine überraschend gute lineare Korrelation (Korrelationskoeffizient ohne **2d** und **2m** 0.94). Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden (11) errechnet sich $\beta_{2,7} = -0.48$ eV, das in guter Übereinstimmung mit dem für **2c** gefundenen Wert von -0.45 eV steht⁵⁾.

$$H_{\text{eff}} = 0.05 + 0.96 \cdot c_7 \quad (11)$$

Warum fallen **2d** und **2m** aus dieser Korrelation heraus? Ein Grund könnte der folgende sein. H_{eff} ist ein effektiver Parameter, der sowohl through-space- als auch through-bond-Anteile enthält. Die lineare Korrelation von H_{eff} mit c_7 wird nur dann beobachtet werden können, wenn die through-bond-Anteile in einem

konstanten Verhältnis in H_{eff} absorbiert sind. Dies ist aber gerade bei **2d** und **m** nicht zu erwarten. Through-bond-Anteile stecken z.B. in der Lage des $a_1(\pi)$ -Orbitals von **2**, das zur Bestimmung der Basis A_{en} und damit von H_{eff} herangezogen wird. Das für die hyperkonjugative Destabilisierung von $a_1(\pi)$ verantwortliche σ -Niveau ist in **3d** (**37**) durch den Fluor-induktiven Effekt außergewöhnlich stabilisiert (-12.73 eV) und in **3m** (**38**) durch das symmetrische Walsh-Orbital beträchtlich destabilisiert (-10.48 eV). In Tab. 2 sind diese $a_1(\sigma)$ -Energien für einige der Norbornane **3** angegeben.

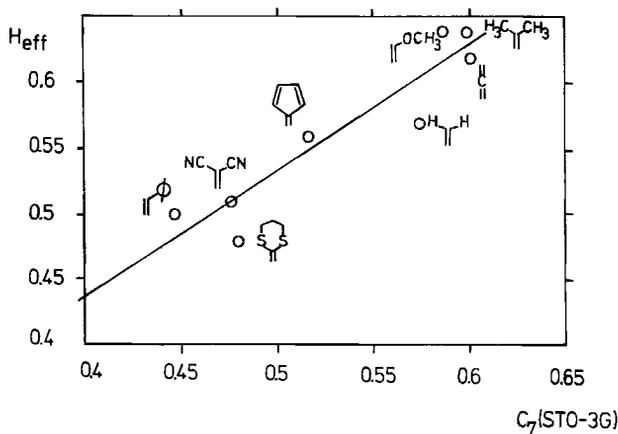
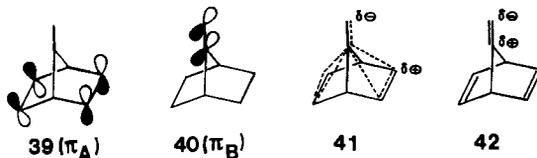


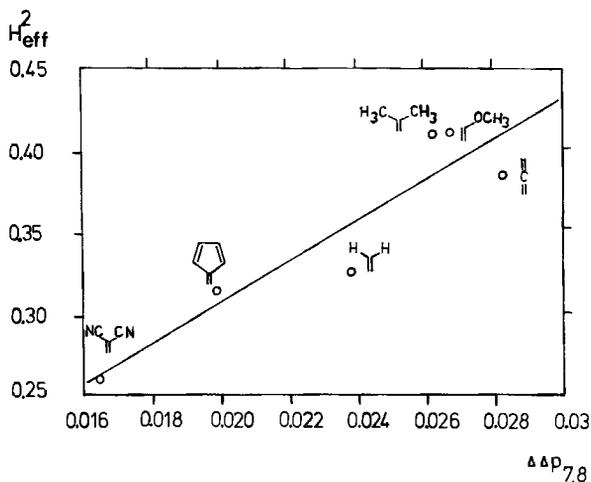
Abb. 6. Abhängigkeit des Parameters H_{eff} (**2**) von c_7 (**3**)

Polarität der semicyclischen Doppelbindung der 7-Alkylidennorbornadiene

Schon in früheren Arbeiten^{29,30} hatten wir darauf hingewiesen, daß die Polarität der semicyclischen Doppelbindung in **2a** im Vergleich zu der von **3a** durch homokonjugative Wechselwirkung verändert wird. Dabei wurden als Maß für die Polarität der Doppelbindung die ^{13}C -NMR-Signallagen herangezogen. Für die 7-Alkylidennorbornadiene **2j** und **2k** konnte *Prinzbach* zeigen³¹, daß die durch die Homokonjugation bewirkte zusätzliche Polarisierung der semicyclischen Doppelbindung deutlich niedriger als bei **2a** war. Wenn diese Polarisierung mit der through-space-Wechselwirkung der π -Teilsysteme **39** und **40** zusammenhängt, dann sollte die daraus resultierende Polarisierung eine Funktion des Wechselwirkungsparameters H_{eff} sein.



Um zu erkennen, in welchem Umfang H_{eff} zu dieser Ladungsverschiebung beiträgt, ist in Abb. 7 die Differenz der Polarisierung C-7/C-8 für die Norbornane

Abb. 7. Korrelation von H_{eff}^2 mit $\Delta\Delta p_{7,8}$

gegen H_{eff}^2 aufgetragen. Dazu werden die p_{π} -Atomorbitalladungen³²⁾ nach (12) für C-7 und C-8 sowohl in **2** als auch in **3** berechnet.

$$p_{\pi} = \sum_i n_i (c_{\pi i}^2 + \sum_j c_{\pi i} c_{j i} S_{\pi j}) \quad (12)$$

$$\Delta\Delta p_{7,8} = \Delta p_{\pi}(7,8 \text{ in } \mathbf{2}) - \Delta p_{\pi}(7,8 \text{ in } \mathbf{3})$$

Aus den oben genannten Gründen werden **2d** und **2m** wiederum nicht in die Korrelation mit einbezogen. Die Ausgleichsgerade (13) weist auf einen signifikanten Einfluß ($r = 0.93$) der durch H_{eff} pauschal beschriebenen Homokonjugation auf die π -Polarisierung hin.

$$H_{\text{eff}}^2 = 0.06 + 12.15 \cdot \Delta\Delta p_{7,8} \quad (13)$$

Es ist auffallend, daß die Phenylverbindung **2h** sich nicht in diese Korrelation einfügt. Bevor hierfür jedoch eine Begründung gegeben werden kann, muß durch weitere experimentelle Untersuchungen geklärt werden, ob der Styrylchromophor sowohl in **2h** als auch in **3h** überhaupt den gleichen Torsionswinkel aufweist. Abschließend kann festgestellt werden, daß die aus experimentellen Daten abgeleiteten Parameter H_{eff} den aus Rechnungen folgenden Substituenteneinfluß auf die Polarität der exocyclischen π -Bindung richtig widerspiegeln und daß die durch H_{eff} ausgedrückte Wechselwirkung für die Änderung der π -Polarisation dieser π -Bindung beim Übergang **2** \rightarrow **3** verantwortlich zu machen ist. Wir wollten deswegen prüfen, ob dieser Zusammenhang auch in den ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen **2**, vgl. Tab. 3, zu erkennen ist.

Bei den früher von uns untersuchten Verbindungen^{29,30)} handelt es sich immer um solche, die eine unsubstituierte semicyclische Doppelbindung wie in **2a** aufweisen. Substituenten an C-8 von **2a** werden allein schon durch ihre eigenen

Effekte die chemische Verschiebung der Signale und die Polarität der Doppelbindung verändern. Dies machen die ^{13}C -NMR-Daten für die Verbindungen **3** in Tab. 3 deutlich. Es verändert sich m , der Mittelwert von $\delta_{\text{C}7}$ und $\delta_{\text{C}8}$, sowie der $\Delta\delta$ -Wert der nunmehr weit zwischen -48 und $+132$ ppm schwankt. Ein ähnliches Bild zeigen die Werte für die Verbindungen **2**. Auch hier variieren die m - und die $\Delta\delta$ -Werte über einen weiten Bereich.

Tab. 3. ^{13}C -chemische Verschiebungen für C-7 und C-8 in **2** und **3**. m sind Mittelwerte. $\Delta\Delta\delta = \Delta\delta(\mathbf{2}) - \Delta\delta(\mathbf{3})$

	$\delta(\text{C-7})$	$\delta(\text{C-8})$	$\Delta\delta$	m	Lit.		$\delta(\text{C-7})$	$\delta(\text{C-8})$	$\Delta\delta$	m	Lit.	$\Delta\Delta\delta$	Δm
2a	177.1	78.5	98.6	127.8	29	3a	158.3	96.8	61.5	127.6	29	37.1	0.2
2c	165.6	94.2	71.4	129.9	31	3c	143.1	112.8	30.3	127.9		41.1	2.0
2d	124.3	140.6	-16.3	132.4		3d	98.0	146.2	-48.2	113.1		32.0	19.3
2e	172.2	90.2	82.0	131.2		3e	156.3	106.6	49.7	131.3		32.3	-0.1
2f	169.2	61.5	107.7	115.3		3f	156.5	69.6	86.9	113.6		21.8	1.7
2g	154.0	118.4	35.6	136.2		3g	128.2	131.1	-2.9	129.7		38.5	6.5
2h	170.9	95.2	75.7	133.0		3h	153.4	113.2	40.2	133.3		35.5	-0.3
2i	191.3	59.3	132.0	125.3	31	3i	193.3	75.0	118.3	134.2	31	13.7	-8.9
2k	174.6	113.7	60.9	144.2	31	3k	166.3	129.3	37.0	147.8		23.9	-3.6
2l	189.8	92.8	97.0	141.3		3l	177.8	121.3	56.5	149.5		40.5	-8.2
2m	159.5	83.4	76.1	121.4		3m	137.9	102.0	35.9	120.0		40.2	1.4
2n	137.2	185.4	-48.2	161.3		3n	108.3	193.7	-85.4	151.0		37.2	10.3

Allerdings sollten die Unterschiede zwischen substituentengleichen Paaren **2/3** den Einfluß aufzeigen, den die endocyclischen Doppelbindungen bei **2** bedingen. Diese $\Delta\Delta\delta$ -Werte schwanken zwischen 13 und 41 ppm in einer Größenordnung, wie dies bei früheren Untersuchungen³⁰⁾ mit konstanter semicyclischer Doppelbindung und wechselndem Störssystem π_a beobachtet wurde. Hier interessiert nun, ob die $\Delta\Delta\delta$ -Werte die Unterschiede in der Polarisierung der semicyclischen Doppelbindung richtig widerspiegeln und ob damit ein Zusammenhang zu den Wechselwirkungsparametern H_{eff} der π -Teilsysteme **39** und **40** bei **2** besteht. Ein Diagramm der $\Delta\Delta\delta$ -Werte gegen die aus den Photoelektronenspektren abgeleiteten H_{eff}^2 -Werte, vgl. Tab. 2, zeigt keinerlei signifikante Korrelation. Allenfalls kann man qualitativ erkennen, daß hohen H_{eff} -Werten auch hohe $\Delta\Delta\delta$ -Werte entsprechen.

Das Ausbleiben der erwarteten³⁰⁾ Korrelation kann verschiedene Gründe haben: Im Gegensatz zu der früheren Untersuchung³⁰⁾, bei der immer eine unsubstituierte semicyclische Doppelbindung betrachtet wurde, ändert sich hier H_{eff} als Folge des Substituentenwechsels bei **2** nur geringfügig. Nun sind die H_{eff} -Werte als abgeleitete Größen mit einem erheblichen Fehler behaftet, so daß der gesuchte Effekt möglicherweise so klein ist, daß er sich „im Rauschen“ verbirgt. Zum andern zeigen die großen Effekte auf $\Delta\delta$, daß diese Substituentenwirkung dominant ist und

wahrscheinlich nicht nur den Ladungsdichten folgt, sondern daß sich auch die Anregungsenergien an den C-Atomen ändern, so daß in diesen Fällen die $\Delta\delta$ - und damit auch die $\Delta\Delta\delta$ -Werte nicht mehr ausschließlich als Maß für die Ladungsdichte herangezogen werden können. Daß die totale Ladung an den C-Atomen C-7 bzw. C-8 aber einen wichtigen Beitrag zur ^{13}C -chemischen Verschiebung leistet, geht aus der signifikanten Korrelation ($r = 0.90$) zwischen $\Delta\Delta\delta$ (Tab. 3) und der Differenz der totalen Atomladungen an C-7 bzw. C-8 $\Delta\Delta q_{7,8}$ (Tab. 2) hervor.

Aber auch die Unterschiede der m -Werte zwischen **2** und **3** verdienen unser Augenmerk: Δm ist stets klein gegen $\Delta\Delta\delta$ und hat positive wie negative Vorzeichen. Es fließt also nicht generell Ladungsdichte vom endocyclischen π -System π_A (**39**) in die semicyclische Doppelbindung π_B ab, wie dies nach dem Konzept der Bicycloaromatizität zu erwarten gewesen wäre³³⁾, vgl. **41**. Vielmehr stehen alle ^{13}C -NMR-Daten damit im Einklang, daß die durch das endocyclische π -System π_A hervorgerufene Polarisierung des Moleküls auf die semicyclische Doppelbindung π_B lokalisiert ist, vgl. **42**, worauf schon *Prinzbach*³¹⁾ hinweist.

Wie kommt es also dazu, daß eine Orbitalwechselwirkung zwischen den π -Teilsystemen A und B zu einer lokalisierten Polarisierung des semicyclischen Systems B führt? Die Polarisierung einer Doppelbindung durch Substituenten wurde allgemein von *Libit* und *Hoffmann*^{34a)} sowie von *Fukui*^{34b)} behandelt. Dabei wurden meist Systeme betrachtet, bei denen ein konstantes Objekt – z.B. die Doppelbindung – variierenden Störsystemen – Substituenten an der Doppelbindung – ausgesetzt wurde. Bei der hier untersuchten Serie von Verbindungen handelt es sich dagegen um ein System mit einem konstanten Störelement – dem π -System A des Norbornadiens **39** – und einem variablen Objekt – dem π -System B der verschiedenen substituierten semicyclischen Doppelbindung **40**. Diese Störung besteht darin, daß über die Wechselwirkung π_A mit π_B ($\langle\pi_A|H|\pi_B\rangle$) und π_A mit π_B^* ($\langle\pi_A|H|\pi_B^*\rangle$) π_B und π_B^* gemischt werden. Daraus resultiert die Polarisierung der semicyclischen π -Bindung, und ein Zusammenhang zwischen Polarisierung und H_{eff} , vgl. (10), wird somit verständlich. Es ist bemerkenswert, daß in den Molekülen **2** der Wechselwirkungsparameter $\langle\pi_A^*|H|\pi_B\rangle$ aus Symmetriegründen verschwindet und deshalb keinen Störbeitrag leistet. Da den PE-Spektren von **2** und **3** keine Aussage über das virtuelle Orbital π_B^* der semicyclischen Doppelbindung entnommen werden kann, bleibt der Einfluß des Wechselwirkungsterms $\langle\pi_B^*|H|\pi_A\rangle$ auf die Polarisierung ungeklärt. Insofern kann das Ausbleiben einer befriedigenden Korrelation zwischen H_{eff} und $\Delta\Delta\delta$ auch daran liegen, daß dieser Wechselwirkungsterm bislang quantitativ nicht zu berücksichtigen ist.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß in den Norbornadienen **2** der Fall verwirklicht ist, bei dem die Homokonjugation bei konstantem Resonanzintegral und unveränderter Geometrie im wesentlichen nur von der Größe des Koeffizienten an C-7 abhängt, der seinerseits von den Substituenten an C-8 bestimmt wird. Im Gegensatz zu früheren Untersuchungen³⁰⁾ an einer unsubstituierten semicyclischen Doppelbindung ist der Substituenteneinfluß in den Norbornadienen **2** so drastisch, daß kein einfacher Zusammenhang zwischen $\Delta\Delta\delta$ und H_{eff} beobachtet wird. Es konnte jedoch gezeigt werden, daß die durch H_{eff} experimentell beschriebene Homokonjugation signifikant mit der π -Polarisation der semicyclischen

Doppelbindung $\Delta\Delta p_{7,8}$ sowie mit der Größe des π -Koeffizienten c_7 korreliert, und daß die Differenz der totalen Atomladung $\Delta\Delta q_{7,8}$ einen wichtigen Beitrag zu $\Delta\Delta\delta$ leistet.

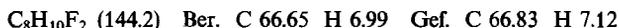
Unser Dank gilt dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Dr. Jost-Henkel-Stiftung* für finanzielle Unterstützung, der *BASF Aktiengesellschaft* und der *Deutschen Shell-Chemie GmbH* für Chemikalienspenden, sowie dem *Rechenzentrum der Universität Düsseldorf* für die gewährte Rechenzeit. Für hilfreiche Diskussionen sind wir Herrn Prof. J. Knop (Rechenzentrum) zu Dank verpflichtet. Einige der PE-Spektren wurden im Laboratorium von Prof. R. Gleiter aufgenommen, wofür wir ebenfalls herzlich danken. Schließlich dankt A. R. dem *Land Hessen* für ein GF-Promotionsstipendium.

Experimenteller Teil

Alle Temperaturangaben sind unkorrigiert. PE-Spektren: Perkin-Elmer PS 18, Leybold-Heraeus UPG 200; NMR-Spektren: Varian T-60, XL-100, CFT-20, Bruker WH-400 und Jeol FX-100. Gaschromatographische Reinigungen: Wilkens Aerograph A-90-P3 mit 1.5 m \times 0.63 cm-Säulen, stationäre Phase auf Chromosorb G-AW-DMCS 60–80 mesh, 150 ml He/min. Zur Darstellung der Norbornadiene siehe Lit.⁷⁾ Abb. 3 wurde mit einem Zeichenprogramm von E. Müller, Freiburg, angefertigt.

1. *7-Isopropylidenbicyclo[2.2.1]heptan (3c)*: 5.78 g (15 mmol) Isopropyltriphenylphosphoniumbromid wurden in 50 ml wasserfreiem THF unter Stickstoff mit einer äquimolaren Menge *n*-Butyllithium in Hexan metalliert. Auf Zutropfen einer Lösung von 1.65 g (15 mmol) Bicyclo[2.2.1]heptan-7-on³⁵⁾ in 15 ml THF schied sich ein dicker weißer Niederschlag ab, der nach 2stündigem Erhitzen unter Rückfluß kristallin wurde. Nach Eingießen in 0.5 l Wasser wurde viermal mit je 50 ml Petrolether (40–60°C) extrahiert. Die organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und über eine 30-cm-Vigreux-Kolonne eingengt. Der Rückstand wurde an einer Mikrospaltröhrkolonne destilliert: 880 mg (44%) **3c** vom Sdp. 65°C/20 Torr, vgl. Lit.³⁶⁾: 58°C/14 Torr. — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1.60 (s, 6H), 1.05–1.80 (m, 8H), 2.51 (m, 2H); vgl. Lit.³⁶⁾. — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.6, 29.2, 35.7, 112.8, 143.1.

2. *7-(Difluormethylen)bicyclo[2.2.1]heptan (3d)*: Eine Lösung von 4.90 g (30 mmol) Tris(dimethylamino)phosphan in 15 ml THF wurde bei 0°C unter Stickstoff zu einer Lösung von 3.15 g (15 mmol) Dibromdifluormethan in 25 ml THF über 20 min zugetropft. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wurde eine Lösung von 1.65 g (15 mmol) Bicyclo[2.2.1]heptan-7-on³⁵⁾ in 10 ml THF eingetropft und noch weitere 4 h gerührt. Das Gemisch wurde auf 0.5 l Wasser gegossen und viermal mit je 50 ml Petrolether (40–60°C) extrahiert. Nach dem Trocknen über MgSO₄ wurde die Lösung über eine 30-cm-Vigreux-Kolonne eingengt und der Rückstand gaschromatographisch getrennt (5% Apiezon M, 70°C): 910 mg (42%) **3d**. — ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 1.33–1.70 (m, 8H), 2.79 (m, 2H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 30.0, 35.9, 98.0, 146.2.



3. *2-(Bicyclo[2.2.1]hept-7-yliden)-1,3-dithian (3e)*: Eine Lösung von 3.84 g (20 mmol) 2-(Trimethylsilyl)-1,3-dithian³⁷⁾ wurde bei –78°C mit der äquivalenten Menge *n*-Butyllithium in Hexan metalliert. Man ließ die Temp. über 5 h auf 0°C ansteigen, kühlte erneut auf –78°C ab und tropfte eine Lösung von 2.20 g (20 mmol) Bicyclo[2.2.1]heptan-7-on³⁵⁾ in 20 ml THF ein. Anderntags wurde das Gemisch in 0.3 l Wasser eingerührt und dreimal mit

je 50 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abgezogen und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert: 1.86 g (44%) **3e** vom Schmp. $106^\circ C$. — 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.37$ (m, 4H), 1.65 (m, 4H), 2.14 (m, 2H), 2.83 (m, 4H), 2.87 (m, 2H). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 25.7, 28.5, 30.6, 38.1, 106.6, 156.3$.

$C_{11}H_{16}S_2$ (212.4) Ber. C 62.21 H 7.59 Gef. C 62.41 H 7.74

4. 7-(Dibrommethyl)bicyclo[2.2.1]heptan (**3f**): Zu einer Lösung von 20.98 g (80 mmol) Triphenylphosphan in 70 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurde unter Stickstoff eine Lösung von 13.26 g (40 mmol) Tetrabrommethan in 70 ml Methylenchlorid eingetropf. Nach 30 min Rühren wurde in die dunkelrote Lösung eine Lösung von 4.40 g (40 mmol) Bicyclo[2.2.1]heptan-7-on³⁵ in 25 ml Methylenchlorid eingetropf und weitere 12 h gerührt. Das Reaktionsgut wurde zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen und die organische Phase über $MgSO_4$ getrocknet. Der nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wurde im Mörser zerkleinert und sechsmal mit je 50 ml Petrolether ($40-60^\circ C$) ausgekocht. Die Extrakte wurden vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert: 4.04 g (38%) **3f** vom Schmp. $42^\circ C$. — 1H -NMR (60 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.27-2.05$ (m, 8H), 2.80 (m, 2H). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 28.5, 42.7, 69.6, 156.5$.

$C_8H_{10}Br_2$ (265.9) Ber. C 36.14 H 3.76 Gef. C 36.44 H 3.80

5. 7-(Methoxymethyl)bicyclo[2.2.1]heptan (**3g**): Eine Lösung von 4.66 ml (30 mmol) Diisopropylamin in 30 ml THF wurde unter Stickstoff bei $0^\circ C$ mit einer äquivalenten Menge *n*-Butyllithium in Hexan versetzt. Dazu tropfte man nach 15 min eine Lösung von 8.41 g (33 mmol) (Methoxymethyl)diphenylphosphinoxid³⁸ in 50 ml THF. Die dunkelrote Lösung wurde auf $-78^\circ C$ gekühlt, worauf eine Lösung von 3.3 g (30 mmol) Bicyclo[2.2.1]heptan-7-on³⁵ in 30 ml THF zugetropft wurde. Nach dem Aufwärmen auf Raumtemp. wurde durch Zugabe einer Mischung von 100 ml gesätt. wäbr. Ammoniumchloridlösung und 100 ml Ether hydrolysiert. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wäbr. Phase zweimal mit je 30 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Der nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand von 9.8 g (ca. 92%) 7-[(Diphenylphosphinoyl)methoxymethyl]bicyclo[2.2.1]heptan-7-ol wurde bei $50^\circ C/10^{-2}$ Torr getrocknet und anschließend in 100 ml THF gelöst. Diese Lösung wurde zu einer Suspension von 1.44 g (60 mmol) ölfreiem Natriumhydrid in Petrolether getropft. Nach 24 h Rühren bei Raumtemp. wurde das Natriumdiphenylphosphit über Celite abfiltriert und der Filterkuchen noch zweimal mit wenig THF gewaschen. Die organischen Phasen wurden eingeeengt und der Rückstand über eine Spaltrohrkolonne destilliert: 1.99 g (48%) **3g** vom Sdp. $39^\circ C/1$ Torr. — 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.29-1.35$ (m, 4H), 1.54–1.61 (m, 4H), 2.34 (m, 1H), 2.85 (m, 1H), 3.54 (s, 3H), 5.70 (s, 1H). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 29.3, 30.0, 34.1, 37.3, 59.2, 128.2, 131.1$.

$C_9H_{14}O$ (138.2) Ber. C 78.22 H 10.21 Gef. C 78.29 H 10.10

6. 7-Benzylidenbicyclo[2.2.1]heptan (**3h**): Eine Suspension von 8.67 g (20 mmol) Benzyltriphenylphosphoniumbromid in 100 ml THF wurde unter Stickstoff mit einer äquivalenten Menge *n*-Butyllithium in Hexan versetzt. Nach Zutropfen einer Lösung von 2.20 g (20 mmol) Bicyclo[2.2.1]heptan-7-on³⁵ in 20 ml THF wurde 1 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend auf 1 l Wasser gegossen. Das Reaktionsgut wurde viermal mit je 100 ml Petrolether ($40-60^\circ C$) extrahiert, die vereinigten Extrakte wurden über $MgSO_4$ getrocknet und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit, worauf der Rückstand über eine Spaltrohrkolonne destilliert wurde: 2.9 g (79%) **3h** vom Sdp. $90^\circ C/1$ Torr. — 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.38-1.45$ (m, 4H), 1.67–1.71 (m, 4H), 2.40 (m, 1H), 3.01 (m, 1H), 6.11 (s, 1H), 7.15–7.18

(m, 1 H), 7.27–7.30 (m, 4H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 28.8, 35.2, 41.6, 113.2, 125.9, 128.0, 128.1, 138.8, 153.4$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}$ (184.3) Ber. C 91.25 H 8.75 Gef. C 91.40 H 8.89

7. 7-(Cyclopentadienyliden)bicyclo[2.2.1]heptan (**3k**): In eine Lösung von 3.45 g (150 mmol) Natrium in 150 ml wasserfreiem Ethanol wurden unter Stickstoff 9.9 g (150 mmol) frisch destilliertes Cyclopentadien eingetropf. Als nächstes wurde über 2 h eine Lösung von 3.3 g (30 mmol) Bicyclo[2.2.1]heptan-7-on³⁵) in 50 ml wasserfreiem Ethanol zugetropft. Nach weiteren 4 h wurde durch Zugabe von 0.3 l Wasser hydrolysiert und viermal mit je 50 ml Methylenchlorid extrahiert. Die organischen Extrakte wurden über MgSO_4 getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand ergab durch Sublimation bei $30^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr 1.80 g (38%) **3k** vom Schmp. 44°C . – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.54\text{--}1.57$ (m, 4H), $1.74\text{--}1.77$ (m, 4H), 2.91 (m, 2H), 6.41–6.43 (m, 2H), 6.53–6.55 (m, 2H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 28.2, 38.0, 121.9, 129.3, 130.7, 166.3$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}$ (158.2) Ber. C 91.08 H 8.92 Gef. C 90.93 H 8.76

8. 7-[Bis(trimethylsilyl)methylen]bicyclo[2.2.1]heptan (**3l**): Eine Lösung von 2.5 g (10 mmol) 7-[Bis(trimethylsilyl)methylen]bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien⁷⁾ (**2l**) in 50 ml Methanol wurde mit 50 ml Kupferacetat und 15 ml Hydrazinhydrat versetzt. Nach 4stdg. Durchleiten eines schwachen Sauerstoffstromes war die Reduktion laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beendet. Das Reaktionsgut wurde in 0.5 l Wasser eingerührt und fünfmal mit je 50 ml Petrolether ($40\text{--}60^\circ\text{C}$) extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden über MgSO_4 getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der verbleibende Rückstand wurde aus 10 ml Methanol umkristallisiert: 2.2 g (84%) **3l** vom Schmp. 43°C . – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.11$ (s, 18H), $1.20\text{--}1.75$ (m, 8H), 2.59 (m, 2H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.9, 28.0, 40.2, 121.3, 177.8$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{Si}_2$ (252.5) Ber. C 66.58 H 11.17 Gef. C 66.65 H 11.33

9. 7-Cyclopropylidenbicyclo[2.2.1]heptan (**3m**): Eine Lösung von 7.67 g (20 mmol) Cyclopropyl(triphenyl)phosphoniumbromid³⁹⁾ in 70 ml THF wurde mit der äquivalenten Menge *n*-Butyllithium in Hexan metalliert. Dazu tropfte man eine Lösung von 2.2 g (20 mmol) Bicyclo[2.2.1]heptan-7-on³⁵) in 30 ml THF, wobei sich ein dicker weißer Niederschlag ausschied. Nach 1stdg. Kochen unter Rückfluß wurde in 1 l Wasser eingerührt und viermal mit je 100 ml Petrolether ($40\text{--}60^\circ\text{C}$) extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden über MgSO_4 getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde i. Vak. über eine Spaltrohrkolonne fraktioniert: 1.54 g (57%) **3m** vom Sdp. $37^\circ\text{C}/4$ Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.00$ (s, 4H), $1.10\text{--}1.80$ (m, 8H), 2.50 (m, 2H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.7, 29.3, 38.8, 102.0, 137.9$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ (134.2) Ber. C 89.49 H 10.51 Gef. C 89.23 H 10.26

10. 2',2'-Dibromspiro[bicyclo[2.2.1]heptan-7,1'-cyclopropan]: Eine Lösung von 1.65 g (15 mmol) 7-Methylenbicyclo[2.2.1]heptan⁴⁰⁾ in 12 g (45 mmol) Bromoform wurde mit 50 ml 50proz. Natronlauge und 100 mg Benzyltriethylammoniumchlorid versetzt und 5 h bei 40°C turbiniert. Nach Zugabe von 25 ml Wasser und 20 ml Chloroform wurde die organische Phase abgetrennt und noch zweimal mit je 20 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert: 3.36 g (80%) farblose Kristalle vom Schmp. 68°C , vgl. Lit.⁴¹⁾: 47°C . – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.43$ (d, 2H), 1.48 (d, 2H), 1.69 (s, 2H), 1.80 (d, 2H), 1.91 (m, 2H), 2.01 (d, 2H); vgl. Lit.⁴¹⁾. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 28.6, 28.9, 29.8, 31.4, 43.7, 48.5$.

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{Br}_2$ (280.0) Ber. C 38.60 H 4.32 Gef. C 38.70 H 4.20

11. 7-Vinylidenbicyclo[2.2.1]heptan (**3n**): Zu einer Lösung von 1.68 g (6 mmol) 2',2'-Dibromspiro[bicyclo[2.2.1]heptan-7,1'-cyclopropan] in 20 ml Ether wurde unter Stickstoff

bei -30 bis -40°C eine äquivalente Menge *n*-Butyllithium in Hexan getropft. Nach 30 min wurde auf Raumtemp. aufgewärmt und in 0.1 l Wasser eingerührt. Die Mischung wurde viermal mit je 20 ml Petrolether ($40-60^{\circ}\text{C}$) extrahiert, die vereinigten Extrakte wurden noch einmal mit Wasser gewaschen und anschließend über MgSO_4 getrocknet. Die Lösung wurde über eine 10-cm-Vigreux-Kolonnen auf ca. 5 ml eingengt und der Rest gaschromatographisch fraktioniert (5% SE 30, 100°C): 300 mg (42%) **3n**. — $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.20-1.92$ (m, 8H), 1.68 (m, 2H), 4.66 (s, 2H); vgl. Lit.⁴¹⁾. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 29.9, 41.1, 75.3, 108.3, 193.6$; vgl. Lit.⁴¹⁾.

C_9H_{12} (120.2) Ber. C 89.92 H 10.08 Gef. C 89.70 H 10.39

- ¹⁾ Kleine und mittlere Ringe, 48. *Mitteil.*: 47. *Mitteil.*: B. Albert, C. Heller, R. Iden, G. Martin, H. D. Martin, B. Mayer und A. Oftring, *Isr. J. Chem.*, im Druck. Bicyclofulvene, XII, XI. *Mitteil.*: A. Riemann, R. W. Hoffmann, J. Spanget-Larsen und R. Gleiter, *Chem. Ber.* **118**, 1000 (1985).
- ²⁾ H. D. Martin und B. Mayer, *Angew. Chem.* **95**, 281 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 283 (1983).
- ³⁾ ^{3a)} G. Ahlgren, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 915; N. D. Epiotis, *Theory of Organic Reactions*, S. 198, Springer Verlag, Berlin 1978; B. K. Carpenter, *Tetrahedron* **34**, 1877 (1978). — ^{3b)} K. N. Houk, N. G. Rondan, M. N. Paddon-Row, C. W. Jefford, P. T. Huy, P. D. Burrow und K. D. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 5563 (1983).
- ⁴⁾ C. Santiago, E. J. McAlduff, K. N. Houk, R. A. Snow und L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6149 (1978).
- ⁵⁾ ^{5a)} E. Heilbronner und H. D. Martin, *Helv. Chim. Acta* **55**, 1490 (1972). — ^{5b)} R. W. Hoffmann, R. Schüttler, W. Schäfer und A. Schweig, *Angew. Chem.* **84**, 533 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 511 (1972).
- ⁶⁾ K. Okada und T. Mukai, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6509 (1978); L. A. Paquette, L. W. Hertel, R. Gleiter und M. Böhm, ebenda **100**, 6510 (1978); T. Sasaki, K. Hayakawa, T. Manabe und S. Nishida, ebenda **103**, 565 (1981).
- ⁷⁾ R. W. Hoffmann, A. Riemann und B. Mayer, *Chem. Ber.* **118**, 2493 (1985), vorstehend.
- ⁸⁾ R. G. Pearson, *J. Mol. Struct.* **103**, 25 (1983).
- ⁹⁾ ^{9a)} M. J. S. Dewar und W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4899 (1977). — ^{9b)} R. C. Bingham, M. J. S. Dewar und D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1285 (1975). — ^{9c)} L. Asbrink, C. F. Fridh und E. Lindholm, *Chem. Phys. Lett.* **52**, 69 (1977). — ^{9d)} W. J. Hehre, R. F. Stewart und J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **51**, 2657 (1969).
- ¹⁰⁾ K. Wittel und H. Bock, *Chem. Ber.* **107**, 317 (1974).
- ¹¹⁾ G. Bieri, W. v. Niessen, L. Asbrink und A. Svensson, *Chem. Phys.* **60**, 61 (1981).
- ¹²⁾ U. Weidner und A. Schweig, *J. Organomet. Chem.* **39**, 261 (1972); P. K. Bischof, M. J. S. Dewar, D. W. Goodman und T. B. Jones, ebenda **82**, 89 (1974); W. Ensslin, H. H. Schmidke und Th. Kühn, *Inorg. Chim. Acta* **24**, 159 (1977).
- ¹³⁾ G. Bieri, F. Brogli, E. Heilbronner und E. Kloster-Jensen, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1**, 67 (1973).
- ¹⁴⁾ H. Stafast und H. Bock, *Tetrahedron* **32**, 855 (1976); I. Ikemoto, K. Samizo, T. Fujikawa, K. Ishii, T. Ohta und H. Kuroda, *Chem. Lett.* **1974**, 785.
- ¹⁵⁾ H. Bock, G. Wagner, K. Wittel, J. Sauer und D. Seebach, *Chem. Ber.* **107**, 1869 (1974); vgl. auch A. A. Planckaert, J. Doucet und C. Sandorfy, *J. Chem. Phys.* **60**, 4846 (1974).
- ¹⁶⁾ J. P. Maier und D. W. Turner, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **54**, 196 (1972); T. Kobayashi, K. Yokota und S. Nagakura, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **3**, 449 (1973).
- ¹⁷⁾ G. Bieri und L. Asbrink, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **20**, 149 (1980).
- ¹⁸⁾ R. A. W. Johnstone und F. A. Mello, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **69**, 1155 (1973).
- ¹⁹⁾ E. Heilbronner, R. Gleiter, H. Hopf, V. Hornung und A. de Meijere, *Helv. Chim. Acta* **54**, 783 (1971).
- ²⁰⁾ F. Brogli, P. A. Clark, E. Heilbronner und M. Neuenschwander, *Angew. Chem.* **85**, 414 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 422 (1973).
- ²¹⁾ R. Hoffmann, P. D. Mollère und E. Heilbronner, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4860 (1973).
- ²²⁾ K. B. Wiberg, G. B. Ellison, J. J. Wendolski, C. R. Brundel und N. A. Kübler, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 7179 (1976).
- ²³⁾ F. Brogli, J. K. Grandall, E. Heilbronner, E. Kloster-Jensen und S. A. Sojka, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2**, 455 (1973).

- ²⁴⁾ P. Bischof, M. Böhm, R. Gleiter, R. A. Snow, C. W. Doecke und L. A. Paquette, *J. Org. Chem.* **43**, 2387 (1978); D. J. Pasto, T. P. Fehlner, M. E. Schwartz und H. F. Baney, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 530 (1976).
- ²⁵⁾ M. Kobayashi, R. Gleiter, D. L. Coffen, H. Bock, W. Schulz und U. Stein, *Tetrahedron* **33**, 433 (1977).
- ²⁶⁾ M. J. S. Dewar und L. Chantranupong, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 7161 (1983).
- ²⁷⁾ D. Chadwick, D. C. Frost und L. Weiler, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 4962 (1972).
- ²⁸⁾ E. Heilbronner und H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, 2. Aufl., S. 200, Verlag Chemie, Weinheim 1978.
- ²⁹⁾ R. W. Hoffmann und H. R. Kurz, *Chem. Ber.* **108**, 119 (1975).
- ³⁰⁾ R. W. Hoffmann, H. R. Kurz, J. Becherer und H. D. Martin, *Chem. Ber.* **111**, 1275 (1978).
- ³¹⁾ L. Knothe, J. Werp, H. Babsch, H. Prinzbach und H. Fritz, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 709.
- ³²⁾ M. Klessinger, *Elektronenstruktur organischer Moleküle*, 1. Aufl., S. 262, Verlag Chemie, Weinheim 1982.
- ³³⁾ M. J. Goldstein und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 6193 (1971).
- ³⁴⁾ ^{34a)} L. Libit und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1370 (1974). — ^{34b)} S. Inagaki, H. Fujimoto und K. Fukui, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 4054 (1976).
- ³⁵⁾ P. G. Gassman und P. G. Pape, *J. Org. Chem.* **29**, 160 (1964).
- ³⁶⁾ H. D. Martin und D. Forster, *Angew. Chem.* **84**, 65 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 54 (1972).
- ³⁷⁾ D. Seebach, M. Kolb und B. T. Gröbel, *Chem. Ber.* **106**, 2277 (1973).
- ³⁸⁾ C. Earnshaw, C. J. Wallis und S. Warren, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1* **1979**, 3099.
- ³⁹⁾ H. J. Bestmann, H. Hartung und I. Pils, *Angew. Chem.* **77**, 1011 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **4**, 957 (1965).
- ⁴⁰⁾ R. W. Hoffmann, H. Kurz, M. T. Reetz und R. Schüttler, *Chem. Ber.* **108**, 109 (1975).
- ⁴¹⁾ D. N. Buttler und I. Gupta, *Can. J. Chem.* **60**, 415 (1982).

[199/84]