

Zur Elektronenstruktur des 1,5-Methano-cyclodecapentaens

Wolfgang R. Roth^a und Reiner Sustmann^{*b}

Lehrstuhl für Organische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum^a,

Postfach 102148, D-4630 Bochum 1, und

Institut für Organische Chemie der Universität Essen^b,

Universitätsstr. 5, D-4300 Essen 1

Eingegangen am 26. Juni 1985

On the Electronic Structure of 1,5-Methano-cyclodecapentaene

The He(I) photoelectron spectrum of 1,5-methano-1,3,5,7,9-cyclodecapentaene (Bicyclo-[5.3.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaene) (**2**) is recorded and compared with that of 1,6-methano-cyclodecapentaene (**1**). The orbital sequence in **2** is derived from MO-perturbational consideration. The PE spectrum does not provide arguments for a resonance stabilization of **2**.

Unbeschadet ihres gleichen 10- π -Perimeters unterscheiden sich 1,6- (**1**)¹⁾ und 1,5-Methano-1,3,5,7,9-cyclodecapentaen (**2**)²⁾ grundlegend. Während **1** bei Einwirkung elektrophiler Agentien wie ein Aromat unter Substitution reagiert, liefert **2** keine analogen Produkte, und im Unterschied zu **1** polymerisiert **2** spontan an der Luft. Im Einklang mit diesem Verhalten stehen die sehr verschiedenen Resonanzenergien der Isomeren von 17.2 bzw. 6.5 kcal/mol³⁾.



Diese Unterschiede sind mit der in **1** möglichen homokonjugativen Stabilisierung (Wechselwirkung zwischen den π -Orbitalen an C-1 und C-6) erklärt worden, die in **2** nicht realisiert werden kann und die Isomeren in ein Verhältnis ähnlich dem von Naphthalin zu Azulen rückt⁴⁾.

Tab. 1. Vertikale π -Ionisationspotentiale (in eV) von cyclischen 10- π -Elektronensystemen

1,5-Methano-1,3,5,7,9-cyclodecapentaen (2)	7.68	8.31	9.65	10.25
1,6-Methano-1,3,5,7,9-cyclodecapentaen (1) ⁶⁾	7.90	8.38	9.24	10.36
Azulen ⁸⁾	7.43	8.50	10.07	10.85
Naphthalin ⁹⁾	8.15	8.88	10.08	10.85

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über das He(I)-Photoelektronenspektrum von **2** und vergleichen dieses mit dem von **1** bzw. denen von Naphthalin und Azulen im Hinblick auf die Bedeutung einer 1,6- bzw. 1,5-Wechselwirkung.

Das He(I)-Photoelektronenspektrum von **2**⁵⁾ zeigt wie dasjenige von **1**⁶⁾ im Bereich bis 11 eV vier Banden, von denen sich die erste und zweite bzw. die dritte und vierte überlappen (Abb. 1). Im äußeren Erscheinungsbild ähnelt es dem Spektrum von **1**, wobei sich die Werte

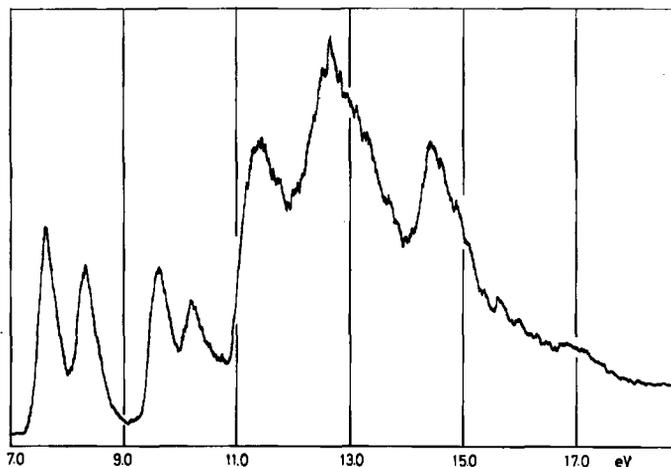


Abb. 1. He(I)-Photoelektronenspektrum von 1,5-Methano-1,3,5,7,9-cyclodecapentaen (**2**)

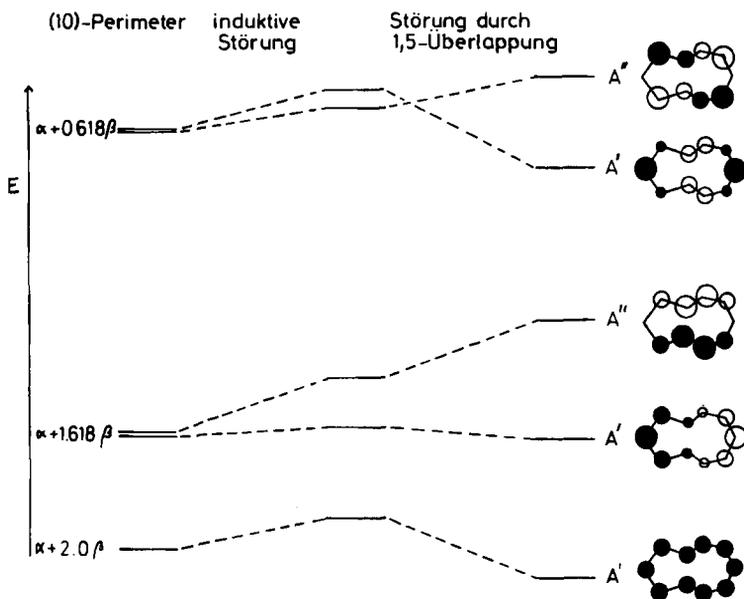


Abb. 2. Orbitalreihenfolge in 1,5-Methano-1,3,5,7,9-cyclodecapentaen (**2**)

für die einzelnen Ionisationspotentiale naturgemäß etwas unterscheiden (Tab. 1). Zum Vergleich sind in Tab. 1 auch die ersten vier π -Ionisationspotentiale von Naphthalin und Azulen aufgeführt.

Die Zuordnung der Banden gelingt mittels störungstheoretischer Überlegungen⁷⁾ ausgehend von [10]Annulen (Abb. 2). Ordnet man den Perimeter entsprechend der C_5 -Symmetrie des 1,5-Methano-cyclodecapentaens an, so läßt sich sowohl der induktive ($\delta\varepsilon = \sum c_i^2 \delta\alpha_i$) als auch der durch die Verbrückung erzwungene Überlappungseffekt ($\delta\varepsilon = 2c_1 c_5 \beta_{15}$) auf die einzelnen Orbitale abschätzen. Im Unterschied zu 1,6-Methano-cyclodecapentaen bleibt keines der 5- π -Molekülorbitale von induktiver bzw. konjugativer Beeinflussung unberührt.

Die sich so ergebende Reihenfolge der Orbitale stimmt mit derjenigen für Azulen überein⁹⁾, wobei sich natürlich andere Werte ergeben, wenn die Zentren 1 und 5 direkt verknüpft oder über eine Brücke miteinander verbunden sind. Daß das Störungsbild 1. Ordnung die Situation sicher nicht vollständig beschreiben kann, erkennt man daran, daß ausgehend von [10]Annulen das 3. Ionisationspotential in Azulen infolge des kürzeren 1,5-Abstandes einen niedrigeren Wert haben sollte als in **2**. Hier spielt sicherlich auch die durch die Verbrückung erzwungene Nichtplanarität des Ringsystems eine Rolle.

Kann man aus den photoelektronenspektroskopisch ermittelten Daten für **2** Rückschlüsse auf seine Stabilität im Vergleich zu **1** ziehen? Eine genaue Analyse von Daten für konjugierte Systeme, offenkettige oder cyclische, verbrückte oder direkt verknüpfte, hat bislang die Definition eines Stabilitätskriteriums nicht erlaubt¹⁰⁾.

¹⁾ E. Vogel und H. D. Roth, *Angew. Chem.* **76**, 145 (1964); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **3**, 228 (1964); E. Vogel, *Chem. Soc. Spec. Publ. No.* **21**, 113 (1967).

²⁾ S. Masamune, D. W. Brooks, K. Morio und R. L. Sobczak, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 8277 (1976); L. T. Scott und W. R. Brunsvold, ebenda **180**, 5216 (1981).

³⁾ W. R. Roth, M. Böhm, H.-W. Lennartz und E. Vogel, *Angew. Chem.* **95**, 1011 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 1013 (1983).

⁴⁾ A. Sabljie und N. Trinastic, *J. Org. Chem.* **46**, 3457 (1981); K. A. Klingensmith, W. Püttmann, E. Vogel und J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 3375 (1983), und dort zit. Literatur.

⁵⁾ Das PE-Spektrum von **2** wurde mit einem Spektrometer UGP 200 der Fa. Leybold-Heraeus aufgenommen, indem eine verdünnte Lösung von **2** in Pentan i.Vak. am Spektrometer zunächst bei tiefer Temperatur vom Lösungsmittel befreit und dann das Einlaßsystem auf Raumtemperatur gebracht wurde.

⁶⁾ R. Boschi, W. Schmidt und J.-C. Gfeller, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 4107.

⁷⁾ E. Heilbronner und H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendungen*, Verlag Chemie, Weinheim 1968.

⁸⁾ R. Boschi, E. Clar und W. Schmidt, *J. Chem. Phys.* **60**, 4406 (1974); P. A. Clark, F. Brogli und E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **55**, 1415 (1972).

⁹⁾ D. Dougherty, J. Lewis, R. V. Nauman und S. P. McGlynn, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **19**, 21 (1980).

¹⁰⁾ E. Heilbronner und J. P. Maier in *Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications*, Hrsg. C. R. Brundle und A. D. Baker, Bd. 1, S. 205, Academic Press, London 1977.