

37. Die Photoelektron-Spektren von Chlor-, Brom- und Jodcyan¹⁾

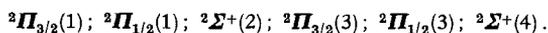
Vorläufige Mitteilung²⁾

von **E. Heilbronner**, **V. Hornung** und **K. A. Muszkat**³⁾

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel

(12. I. 70)

Summary. The four bands which have been observed in the photoelectron-spectra of the cyanogen halides ClCN, BrCN and ICN (region from 10 to 20 eV) have been assigned to the following states:



Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Photoelektron-Spektren (PE.-Spektren) halogensubstituierter Acetylene und Diacetylene (Monohalogenacetylene und halogenierte Diacetylene s. [2]; Dihalogenacetylene s. [3]) sind die entsprechenden Daten der ebenfalls zylindersymmetrischen Halogenocyane $X-C\equiv N$ (Symmetrie $C_{\infty v}$) von Interesse. Für diese Verbindungen mit $X = Cl, Br$ und J sind die PE.-Spektren in Fig. 1 (s. auch Tabelle) angegeben.

Photoelektron-Spektren der Halogenocyane $X-C\equiv N$

Ionisationspotentiale $I(J)$ in eV. Alle Werte beziehen sich auf das jeweils intensivste Feinstruktur-Maximum der betreffenden Bande bzw. Teilbande. *Fettgedruckte* Werte: 0-0-Übergang. Fehlergrenzen $\pm 0,01$ bis $0,02$ eV

	Bande 1			Bande 2	Bande 3			Bande 4
	${}^2\Pi_{3/2}(1)$	${}^2\Pi_{1/2}(1)$		${}^2\Sigma^+(2)$	${}^2\Pi_{3/2}(3)$	${}^2\Pi_{1/2}(3)$		${}^2\Sigma^+(4)$
	$I_{3/2}(1)$	$I_{1/2}(1)$	$\Delta(1)$	$I(2)$	$I_{3/2}(3)$	$I_{1/2}(3)$	$\Delta(3)$	$I(4)$
Cl-C \equiv N	<i>12,37</i>			<i>13,80</i>	15,37			19,0 ^{a)}
Br-C \equiv N	<i>11,85</i>	12,03	-0,18	<i>13,54</i>	14,40	14,49 ^{b)}	-0,09	18,07
J-C \equiv N	<i>10,91</i>	11,44	-0,53	<i>13,15</i>	13,41	13,56	-0,15	16,69

^{a)} Fehler $\pm 0,1$ eV.

^{b)} Aus einer gedehnten Aufnahme der Bande 3 entnommen.

Die PE.-Spektren wurden mittels eines modifizierten Photoelektron-Spektrometers der Firma *Perkin-Elmer Ltd.*, Beaconsfield, England, aufgenommen. (Elektrostatischer Analysator und Anregung durch Photonen der He-Resonanzlinie bei 584 Å (21,21 eV); Auflösung ca. 0,018 eV; vgl. Angaben von *Turner* [4]). Die Spektren wurden anhand der Ionisationspotentiale von Xenon und Argon geeicht. Der in den Spektren der Fig. 1 beobachtbare Intensitätsabfall nach höheren Potentialen ist teilweise apparativ bedingt.

¹⁾ 8. Mitteilung über Anwendungen der Photoelektron-Spektroskopie. 7. Mitteilung: [1].

²⁾ Eine ausführliche Mitteilung soll in dieser Zeitschrift erscheinen.

³⁾ Permanente Adresse: Department of Chemistry, The Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel.

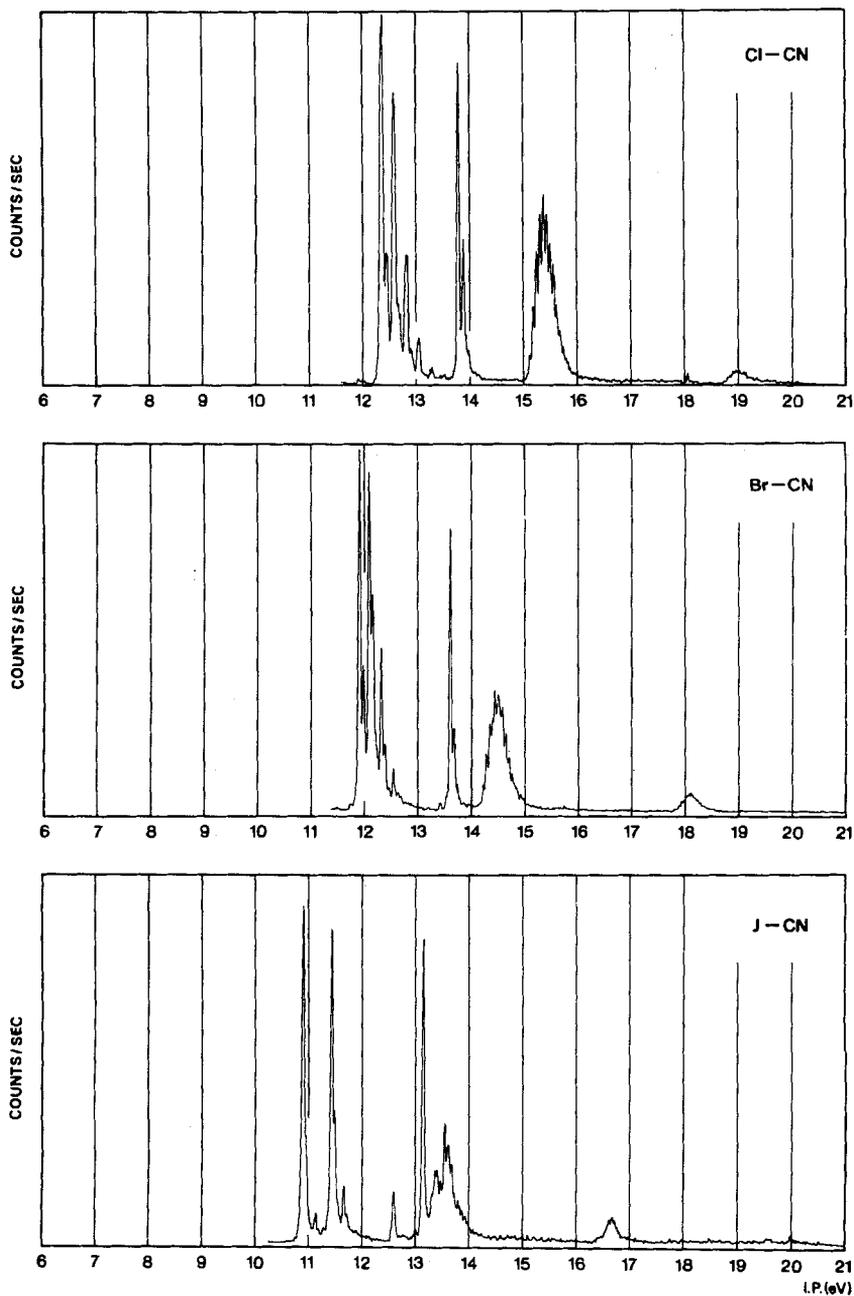


Fig. 1. PE.-Spektren der Halogeneyane $Cl-C\equiv N$, $Br-C\equiv N$ und $J-C\equiv N$

Abszisse: Ionisationspotentiale in eV; Ordinate: Zählrate in arbiträren Einheiten

Die Bande bei 12,62 eV im Spektrum von $J-C\equiv N$ ist auf eine Spur Wasser zurückzuführen

Wir beschränken uns auf die folgenden Bemerkungen:

1. Die vier Banden 1 bis 4 lassen sich – *Koopmans*-Theorem vorausgesetzt (vgl. dazu [5]) – den in Fig. 2 schematisch dargestellten Orbitalen zuordnen.

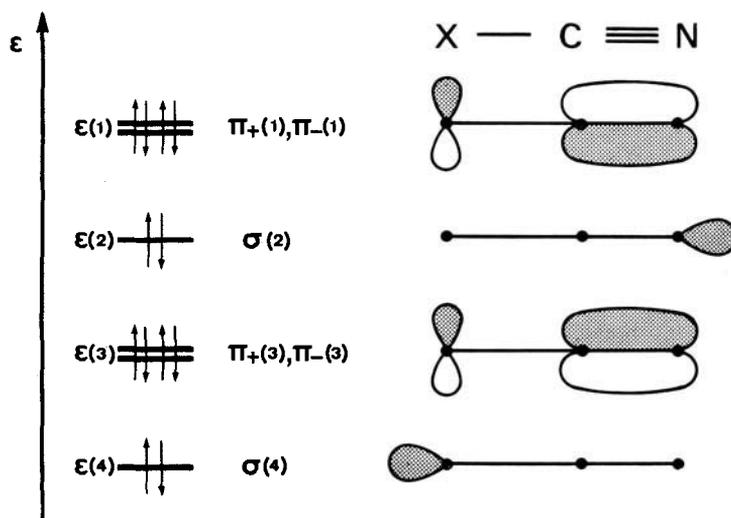
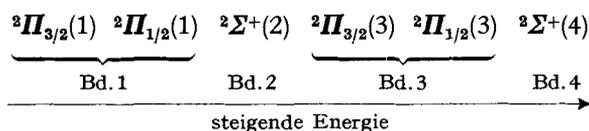


Fig. 2. Schematisches Orbital-Schema der obersten vier Orbitale der Halogenocyane

2. Wie bei den dihalogen-substituierten Acetylenen $\text{XC}\equiv\text{CY}$ [3] und anderen Verbindungen, in welchen Halogenatome auf einer mehrzähligen Achse liegen [6], führt π -Ionisation (d. h. Entfernung eines Elektrons aus $\pi_{\lambda}(1)$ oder $\pi_{\lambda}(3)$) zu jeweils zwei Zuständen des Ions XCN^{\oplus} , die dem Gesamtdrill $\Omega = \Lambda + \Sigma = 3/2$ bzw. $\Omega = \Lambda + \Sigma - 1 = 1/2$ entsprechen. Unter dem Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung werden diese mit Inversion aufgespalten, so dass die folgende Sequenz der Zustände für XCN^{\oplus} resultiert:



3. Die – vor allem für das erste Ionisationspotential $I_{3/2}(1)$ – beobachteten Werte (siehe Tabelle 1) stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den Photoionisationsdaten (I^*) von *Dibeler & Liston* [7] überein: ClCN , $I_{3/2}^*(1) = 12,34$, $I_{3/2}^*(3) = 15,3$ (?); BrCN , $I_{3/2}^*(1) = 11,84$; JCN , $I_{3/2}^*(1) = 10,87$, $I_{1/2}^*(1) = 11,48$ (alle Werte in eV).

4. Grösse und Verhältnis der durch Spin-Bahn-Kopplung bedingten Aufspaltungen

$$\Delta(J) = I_{3/2}(J) - I_{1/2}(J)$$

(mit $J = 1$ oder 3) entsprechen den Erwartungen, wenn man die relative Lage der Orbitalenergien der Basisorbitale ϕ_{X} der Halogenatome und $\phi_{\text{C}\equiv\text{N}}$ der Nitrilgruppe berücksichtigt. (Die für ClCN zu erwartenden Aufspaltungen $\Delta(1)$ und $\Delta(3)$ sind etwa gleich und betragen nur $\sim 0,05$ eV, so dass sie nur zu einer Verbreiterung der Feinstrukturbanden führen.) In Übereinstimmung mit der Voraussage, die ein ein-

faches MO-Modell liefert, ist die Summe $\Delta(1) + \Delta(3)$ gleich den in anderen Fällen beobachteten Aufspaltungen [6] (alle Werte in eV):

X	$\text{XC}\equiv\text{N}$ $\Delta(1) + \Delta(2)$	X_2 Δ	HX Δ	CH_3X Δ
Br	-0,27	-0,39	-0,32	-0,30
J	-0,68	-0,63	-0,66	-0,64

5. Die Banden 2 und 4 sind σ -Banden, die den Zuständen ${}^2\Sigma^+(2)$ und ${}^2\Sigma^+(4)$ der Ionen XCN^\oplus zugeordnet werden müssen (fehlende Spin-Bahn-Kopplung). Bande 2 entspricht der Abionisation eines Elektrons aus dem sp -hybridisierten Orbital des einsamen Paares am Stickstoffatom (Lage in HCN $\sim 13,5$ eV [8]), Bande 4 derjenigen aus dem analogen Orbital am Halogenatom. Das Ionisationspotential $I(4)$ (Tab. 1) liegt für alle drei Verbindungen XCN um $1,80 \pm 0,05$ eV bei grösseren Werten als das mittlere Ionisationspotential $(I(4) + I(5))/2$ der Dihalogenacetylene $\text{XC}\equiv\text{CX}$ [3] und um rund 2 eV als $I(3)$ der Monohalogenacetylene $\text{XC}\equiv\text{CH}$ [2], in welchen diese Potentiale ebenfalls den axialsymmetrischen Orbitalen der Halogenatome zugeordnet sind.

6. Eine erste Analyse der Schwingungsfeinstruktur der Banden 1 und 3 liefert für die jeweils dominierende Progression folgende $\Delta\tilde{\nu}$ -Werte (XCN^\oplus), die mit den entsprechenden Werten für die neutralen Molekeln XCN [9] zu vergleichen sind (alle Angaben in cm^{-1}):

	Bande 1		Bande 3	
	XCN^\oplus	XCN	XCN^\oplus	XCN
CICN	1800	2201	500	729
BrCN	1900	2187	500	580
JCN	2000	2158	500	470

Die Anregung der höherfrequenten Normalschwingung bei der Abionisation eines Elektrons aus $\pi(1)$ und der niedrigerfrequenten bei derjenigen aus $\pi(3)$ entspricht der Voraussage, die sich auf das Orbitaldiagramm der Fig. 2 stützt. (Vgl. dazu [3] [8]). Falls sich die Beobachtung bestätigen sollte, dass $\Delta\tilde{\nu}$ in JCN^\oplus bei höheren Werten liegt als in JCN, so könnte dies als ein Hinweis darauf gewertet werden, dass die J-C- σ -Bindung bei der π -Ionisation eine Verstärkung erleidet.

7. Abschliessend sei bemerkt, dass sich sowohl die Ionisationspotentiale als auch die relativen Beträge der Aufspaltungen $\Delta(1)$ und $\Delta(3)$ im Rahmen eines einfachen MO-Modells parametrisieren lassen, wodurch die Verknüpfung mit den PE.-Daten analoger Systeme [2], [3] gewährleistet und die oben skizzierte Deutung der PE.-Spektren gestützt wird.

Die vorliegende Arbeit ist Teil des Projekts Nr. 2.120.69 SR des Schweizerischen Nationalfonds. Den Firmen *J. R. Geigy AG* und *CIBA AG* (Basel) danken wir für ihre Unterstützung. Schliesslich möchte *K. A. Muszkat* der Bank *Julius Bär & Co.* (Zürich), insbesondere auch Herrn *Walter J. Bär*, für die grosszügige Gewährung eines Stipendiums seinen herzlichsten Dank aussprechen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *P. Bischof, J. A. Hashmall, E. Heilbronner & V. Hornung*, Tetrahedron Letters, im Druck.
 [2] *J. Haink, E. Heilbronner, V. Hornung & Else Kloster-Jensen*, unveröffentlichte Ergebnisse.
 [3] *E. Heilbronner, V. Hornung & Else Kloster-Jensen*, Helv. 53, 331 (1970).
 [4] *D. W. Turner*, Proc. Roy. Soc. A 307, 15 (1968).
 [5] *W. G. Richards*, J. Mass Spectrom. Ion Physics 2, 419 (1969).
 [6] *W. C. Price*, J. chem. Physics 4, 539, 547 (1936); *D. C. Frost, C. A. McDowell & D. A. Vroom*, *ibid.* 46, 4255 (1967).
 [7] *V. H. Dibeler & Susan K. Liston*, J. chem. Physics, 47, 4548 (1967).
 [8] *C. Baker & D. W. Turner*, Chem. Commun. 1967, 797; Proc. Roy. Soc. A 308, 19 (1968).
 [9] *G. Herzberg*, «Molecular Spectra and Molecular Structure, II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules», S. 174, D. van Nostrand & Co., Princeton, Toronto, London, Melbourne 1968.

38. Über Pyrrolizidinchemie

9. Mitteilung [1]

Synthese von 1-Hydroxy-7-oxo-5,6-dihydropyrrolizin¹⁾von **M. Viscontini** und **H. Bühler**Organisch-Chemisches Institut der Universität
Rämistr. 76, CH-8001 Zürich

(5. II. 70)

Zusammenfassung. Das 1,4-Dioxa-7-azaspiro[4,4]nonan (I) addiert eine Molekel von α -Chloracrylsäure-methylester unter Bildung von 3-[1,4-Dioxa-7-azaspiro[4,4]nonyl-(7)]-2-chlor-propionsäure-methylester (II). Dieses Produkt wird mit Polyphosphorsäure zu III deketalysiert, das mit Natriumäthylat zu 1-Hydroxy-7-oxo-5,6-dihydropyrrolizin (IV), unter gleichzeitiger HCl-Abspaltung, cyclisiert wird. Das unerwartet sehr beständige Produkt wird beschrieben und mit Isomaltol, einem Isologen der Furan-Reihe, verglichen.

Bei der Beschreibung der Cyclisierung von 3-[3-oxo-pyrrolidinyl-(1)]-propionsäure-methylester (VI) haben wir in der 8. Mitteilung [1] erwähnt, dass dieses Produkt durch Deketalysierung von 3-[1,4-Dioxa-7-azaspiro[4,4]nonyl-(7)]-propionsäure-methylester (V) mit Salzsäure oder mit Polyphosphorsäure (PPA) gewonnen werden kann. In Wirklichkeit muss man 2 Fälle unterscheiden, je nach der verwendeten Säure. Mit Polyphosphorsäure erhält man nur VI, dessen Cyclisierung mit C_2H_5ONa zu reinem Pyrrolizidin-1,7-dion (Enolform VII als Natriumsalz) führt.

Ein anderes Ergebnis erhält man bei der Cyclisierung des Produktes, das durch Deketalysierung mit Salzsäure und anschliessender Veresterung mit Diazomethan gewonnen wird. In diesem Falle wird keine einheitliche Substanz gebildet, sondern ein Gemisch des Natriumsalzes VII des 1,7-Dioxa-pyrrolizidin-enols mit einem weiteren Produkt, dessen Blaufärbung mit Jod in der dünnenschichtchromatographischen Untersuchung sehr charakteristisch und hervorstechend ist. Nachdem dieses Produkt durch Säulenchromatographie über Kieselgel rein und kristallin erhalten werden konnte, wurde seine Struktur als 1-Hydroxy-7-oxo-5,6-dihydropyrrolizin (IVb) bzw.

1) Auszug aus der Dissertation von *H. Bühler*, Universität Zürich, 1966.