

- [11] *E. B. Wilson Jr., J. C. Decius & P. C. Cross*, «Molecular Vibrations», McGraw-Hill Co., New-York 1955.
- [12] *G. Herzberg*, «Spectra of Diatomic Molecules», D. Van Nostrand Reinhold Company, New-York 1950.
- [13] *E. K. Plyler, A. Danti, L. R. Blaine & E. D. Tidwell*, J. Res. Natl. Bureau Standards A64, no 1 (1960).
- [14] *Beckman* Instructions 1220-A, 128 (1963).
- [15] *J. A. Kerr*, Chem. Reviews 66, 465 (1966).
- [16] *S. Saeki & K. Tanabe*, Spectrochim. Acta 25 A, 1325 (1965).
- [17] *K. Machida & J. Overend*, J. chem. Physics 46, 3512 (1967).
- [18] *D. M. Dennison*, Rev. mod. Physics 72, 175 (1940); Physical Review 57, 128 (1940).

## 102. Die konjugative Wechselwirkung zwischen $\pi$ - und *Walsh*-Orbitalen: Das Photoelektron-Spektrum des Homofulvens<sup>1)</sup>

von **R. Gleiter, E. Heilbronner** und **A. de Meijere**

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel und Organisch-Chemisches Institut der  
Universität Göttingen

(11. III. 71)

*Summary.* Analysis of the photoelectron spectrum of homofulvene (**1**) (spiro[2.4]hepta-4,6-diene) confirms the conclusions previously drawn concerning the direct conjugation between  $\pi$ - and *Walsh*-orbitals. It is shown that the resonance integral  $\beta_{bc} = \langle 2p_b | \mathcal{H} | 2p_c \rangle$  (4) appropriate for the semi-quantitative interaction of these orbitals amounts to  $-1.9$  eV, *i.e.* nearly the value for conjugating  $\pi$ -orbitals ( $\beta = -2.4$  to  $-2.5$  eV). This explains the close analogy between the photoelectron spectrum of **1** and that of fulvene.

In einer früheren Mitteilung dieser Reihe [2] wurde anhand einer Analyse der Photoelektronen-Spektren des Bullvalens und seiner Di-, Tetra- und Hexa-hydro-derivate gezeigt, dass die konjugative Wechselwirkung zwischen dem bindenden  $\pi$ -Orbital

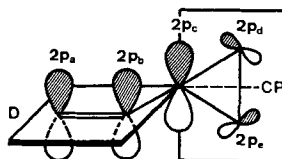
$$\pi = (1/\sqrt{2}) (2p_a + 2p_b) \tag{1}$$

einer Doppelbindung D und dem antisymmetrischen *Walsh*-Orbital  $e_A$  [3]

$$e_A = (1/\sqrt{6}) (2 \cdot 2p_c - 2p_d - 2p_e) \tag{2}$$

$$e_s = (1/\sqrt{2}) (2p_d - 2p_e)$$

eines Cyclopropanrings CP im System D-CP



(3)

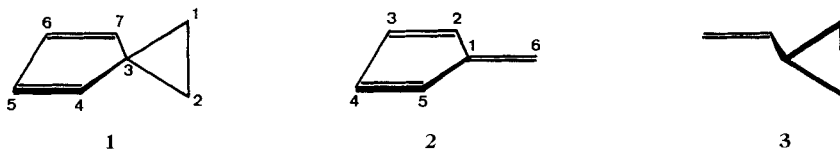
durch ein Resonanzintegral  $\beta_{bc}$  beschrieben wird:

$$\beta_{bc} = \langle 2p_b | \mathcal{H} | 2p_c \rangle = -1,9 \text{ eV.} \tag{4}$$

<sup>1)</sup> 22. Mitteilung über Anwendungen der Photoelektronen-Spektroskopie. 21. Mitteilung: [1].

Maximale Konjugation zwischen D und CP wird erreicht, wenn die Doppelbindung D und die Cyclopropyl-Einheit CP in der sogenannten «bisected» Konformation (3) vorliegen, d. h. dass die Doppelbindungsebene die Winkelhalbierende des CCC-Winkels des Cyclopropanrestes enthält. (Relative Vorzeichen und Numerierung der 2p-Orbitale in (1) und (2) sind am Beispiel  $e_A$  im Schema (3) definiert.)

Der Betrag des Resonanzintegrals (4), welches aus der genannten Analyse [2] hervorgeht, ist bemerkenswert. Mit  $|\beta_{bc}| = 1,9$  eV entspricht er fast jenem Wert, den man aus photoelektronen-spektroskopischen Messungen für den Betrag desjenigen Resonanzintegrals ableitet, das die konjugative Wechselwirkung der beiden Doppelbindungen im Butadien [4] oder in anderen 1,3-Dienen [5] beschreibt:  $\beta = -2,4$  bis  $-2,5$  eV. (Vgl. dazu [6], wo ein grösserer Wert  $\beta = -3,2$  eV anhand einer verschiedenen Bandenzuordnung vorgeschlagen wird.) Da bekannt ist, dass in Käfig-Molekeln – wie z. B. im Bullvalen – das simultane Vorliegen von «through-space»- und «through-bond»-Wechselwirkungen [7] unter Umständen zu einer Verfälschung von Resonanzintegralen des Typs (4) Anlass geben kann [8], schien es angebracht, eine Verbindung in die Untersuchungen einzubeziehen, in der aus Symmetriegründen eine weitgehende Trennung der «through-space»- und «through-bond»-Wechselwirkungen erreicht wird. Eine solche Verbindung ist das Homofulven (1) (= Spiro[2.4]hepta-4,6-dien).



In diesem Kohlenwasserstoff, der wie das Fulven (2) die Symmetrie  $C_{2v}$  besitzt, kann aus Symmetriegründen nur eine konjugative «through-space»-Wechselwirkung zwischen dem Orbital  $e_A$  (2) des Cyclopropanrings und den  $\pi$ -Orbitalen der beiden Doppelbindungen 4–5, 6–7 auftreten, so dass im PE.-Spektrum von 1 dieser Effekt sozusagen in «Reinkultur» beobachtet werden kann.

Tabelle 1. Vertikale Ionisationspotentiale  $I_{vJ}$  und ihre Zuordnung zu Molekelorbitalen  $\psi_J$   
Alle Werte verstehen sich in eV

1			2			3		
Bd.	$I_{vJ}$	$\psi_J$	Bd.	$I_{vJ}$	$\psi_J$	Bd.	$I_{vJ}$	$\psi_J$
①	8,14	$2a_2(\pi)$	①	8,55	$1a_2(\pi)$	①	9,2	$5a''(\pi)$
②	9,46	$4b_1(\pi)$	②	9,54	$2b_1(\pi)$	②	10,7	$14a'(\sigma)$
③	10,9	$12a_1(\sigma)$	③	12,1	$7b_2(\sigma)$	③	11,7	$4a''(\pi)$
④	11,89	$7b_2(\sigma)$	④ <sup>a)</sup>	12,8	$1b_1(\pi)$			
⑤	12,7	$3b_1(\pi)$						

<sup>a)</sup> Das Orbital  $11a_1(\sigma)$  liegt vermutlich ebenfalls in der Nähe von 12,8 eV (vgl. [1]).

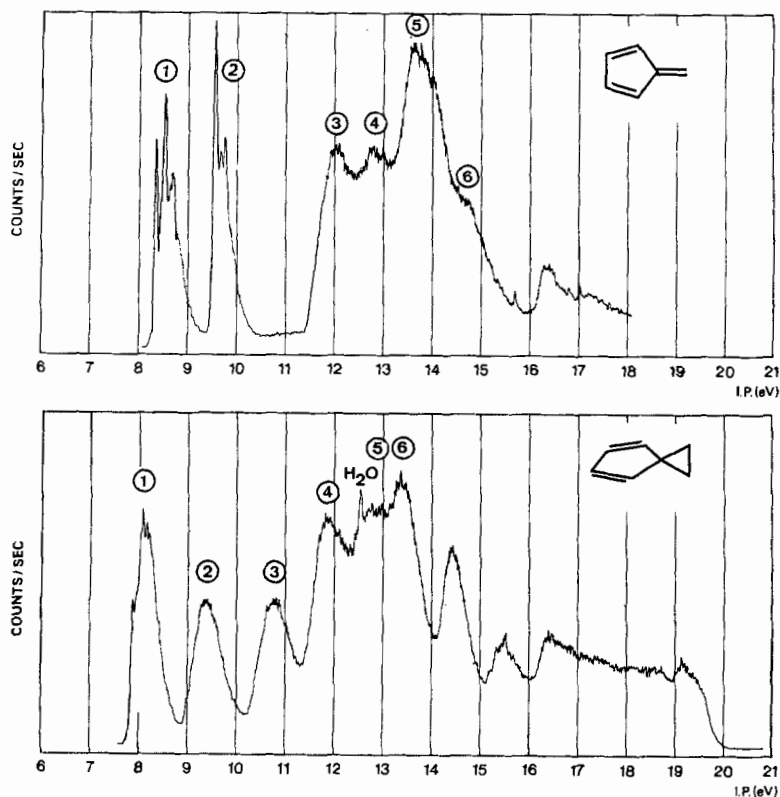


Fig. 1. Photoelektronen-Spektren des Fulvens (2) [7] und des Homofulvens (1)

In der Tab. 1 sind die den Spektren (vgl. Fig.1) entnommenen vertikalen Ionisationspotentiale  $I_{vJ}$  des Homofulvens (1), des Fulvens (2) [1] und zu Vergleichszwecken des Cyclopropyläthylens (3) [9] angegeben.

Es soll nun gezeigt werden, dass die für 1 und 3 gefundenen Potentiale  $I_{vJ}$

- 1) den in (4) angegebenen, früher hergeleiteten [2] Wert von  $\beta_{bc}$  bestätigen, und
- 2) eine gute Stütze für die in [1] getroffene Zuordnung der Banden im PE.-Spektrum des Fulvens (2) liefern.

Fulven 2 besitzt 42, Homofulven 1 50 Elektronen, so dass in 2 21, in 1 25 bindende Orbitale doppelt besetzt sind. Eine gruppentheoretische Analyse zeigt, dass sich diese bindenden Orbitale wie folgt auf die irreduziblen Darstellungen der Gruppe  $C_{2v}$  verteilen:

	Typus	1	2
$A_1$	$\sigma$	12	11
$A_2$	$\pi$	2	1
$B_1$	$\pi$	4	2
$B_2$	$\sigma$	7	7
		25	21

(5)

Demzufolge ist das oberste bindende, zu einer bestimmten irreduziblen Darstellung gehörige Orbital jeweils wie folgt zu bezeichnen:

$$\begin{array}{llll} \mathbf{1:} & 12 \mathbf{a}_1(\sigma) & 2 \mathbf{a}_2(\pi) & 4 \mathbf{b}_1(\pi) & 7 \mathbf{b}_2(\sigma) \\ \mathbf{2:} & 11 \mathbf{a}_1(\sigma) & 1 \mathbf{a}_2(\pi) & 2 \mathbf{b}_1(\pi) & 7 \mathbf{b}_2(\sigma) \end{array} \quad (6)$$

Die Bezeichnung  $\pi$  wird im Falle des Homofulvens (**1**) auch auf solche Orbitale ausgedehnt, die zwar zur irreduziblen Darstellung  $A_2$  oder  $B_1$  gehören, aber weitgehend im Cyclopropantteil der Molekel lokalisiert sind.

$\pi$ -Orbitale. Wir bedienen uns zunächst des in Fig. 2 dargestellten Korrelationsdiagramms, dessen linke Hälfte die Orbitalreihenfolge zeigt, wie sie in der vorhergehenden Arbeit dieser Reihe [1] auf Grund semiquantitativer Betrachtungen für das Fulven (**2**) hergeleitet worden war. Ausgehend von den  $\pi$ -Orbitalen  $1\mathbf{a}_2(\pi)$  ( $\epsilon = -8,8$  eV) und  $1\mathbf{b}_1(\pi)$  ( $\epsilon = -11,6$  eV) des *s-cis*-Butadiensystems und dem  $\pi$ -Orbital für die exocyclische Doppelbindung ( $\epsilon = -10,3$  eV) findet man, unter Verwendung eines Resonanzintegrals  $\beta = -2,4$  eV für die Bindungen 1-2 und 1-5 über eine Störungsrechnung, die folgende Voraussage für die Lage der Fulven- $\pi$ -Orbitale:  $1\mathbf{a}_2(\pi)$  ( $\epsilon = -8,8$  eV);  $2\mathbf{b}_1(\pi)$  ( $\epsilon = -9,5$  eV);  $1\mathbf{b}_1(\pi)$  ( $\epsilon = -12,4$  eV) (vgl. [1]). Diese Orbitalenergien sind in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten der vertikalen Ionisationspotentiale: Fulven (**2**): Bande (1),  $I_{v1} = 8,6$  eV; Bande (2),  $I_{v2} = 9,5$  eV; Bande (4),  $I_{v4} = 12,8$  eV. Ferner stehen die Ergebnisse unserer semiquantitativen Betrachtung im Einklang mit den Voraussagen einer *ab initio* Berechnung, die von *Praud, Millie & Berthier* [10] durchgeführt wurde.

Man darf deshalb erwarten, dass eine analoge Behandlung des Homofulvens (**1**) ebenfalls annehmbare Werte für die Orbitalenergien der  $\pi$ -Orbitale liefert.

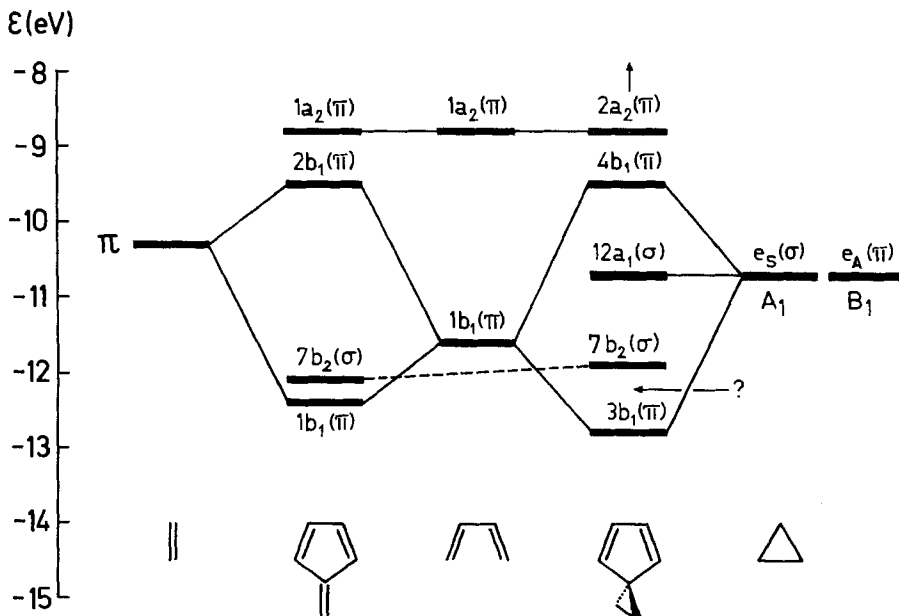


Fig. 2. Korrelationsdiagramm der Orbitalenergien des Fulvens (**2**) und Homofulvens (**1**) (vgl. Tab. 2)

Der rechte Teil der Fig.2 fasst die Ergebnisse einer solchen semiquantitativen Abschätzung der Lage der  $\pi$ -Orbitale im Homofulven (**1**) zusammen: Ausgangspunkt sind wiederum die  $\pi$ -Orbitale  $1a_2(\pi)$  und  $1b_1(\pi)$  des *s-cis*-Butadienteils, deren Orbitalenergien aus der vorhergehenden Arbeit [1] übernommen wurden. Die Rolle des  $\pi$ -Orbitals der exocyclischen Doppelbindung 1-6 in **2** spielen nun die beiden *Walsh*-Orbitale  $e_A$  und  $e_s$  (**2**) des Cyclopropanrings, die, bezogen auf die Bezifferung von **1**, wie folgt geschrieben werden:

$$\begin{aligned} e_A &= (1/\sqrt{6}) (2 \cdot 2p_3 - 2p_1 - 2p_2) \\ e_s &= (1/\sqrt{2}) (2p_1 - 2p_2). \end{aligned} \quad (7)$$

Von diesen gehört  $e_A$  zur irreduziblen Darstellung  $B_1$  und  $e_s$  zu  $A_1$  der Symmetriegruppe  $C_{2v}$ . Demzufolge kann eine konjugative Wechselwirkung nur zwischen  $e_A$  des Cyclopropanrings und  $1b_1(\pi)$  des *s-cis*-Butadienteils auftreten. Bezieht man sich für die Basisorbitale  $e_A$  und  $e_s$  auf eine Orbitalenergie  $\epsilon(e_A) = \epsilon(e_s) = -10,7$  eV und verwendet man für die konjugative Wechselwirkung entlang den Bindungen 3-4 und 3-7 das früher abgeleitete Resonanzintegral (4)  $\beta_{bc} = \beta_{34} = \beta_{37} = -1,9$  eV, so erhält man die folgende Voraussage für die Sequenz der obersten drei bindenden  $\pi$ -Orbitale im Homofulven:  $2a_2(\pi)$  ( $\epsilon = -8,8$  eV);  $4b_1(\pi)$  ( $\epsilon = -9,5$  eV);  $3b_1(\pi)$  ( $\epsilon = -12,8$  eV). Wir ordnen diese drei Orbitale den Banden ①, ② und ⑤ im Spektrum von **1** zu:  $I_{v1} = 8,14$  eV;  $I_{v2} = 9,46$  eV;  $I_{v5} = 12,7$  eV.

*$\sigma$ -Orbitale.* Im Falle des Fulvens (**2**) weist die *ab initio* Berechnung darauf hin [10], dass das oberste besetzte  $\sigma$ -Orbital  $7b_2(\sigma)$  zwischen die  $\pi$ -Orbitale  $2b_1(\pi)$  und  $1a_1(\pi)$  eingeschoben ist. Die von der Theorie vorausgesagte Orbitalenergie von  $-12,1$  eV (vgl. Tab.2, Kolonne (c) der Arbeit [1]) ordnet die Bande ③ ( $I_{v3} = 12,1$  eV) im PE.-Spektrum von **2** dem Orbital  $7b_2(\sigma)$  zu. Aus Symmetriegründen – das Orbital  $7b_2(\sigma)$  ist antisymmetrisch bezüglich der Spiegelebene, die senkrecht auf der Molekelebene steht – ist dieses  $\sigma$ -Orbital völlig auf die Bindungen 2-3, 3-4 und 4-5 lokalisiert, wie dies im nachstehenden Schema qualitativ dargestellt ist.



Demzufolge ist zu erwarten, dass der Ersatz der exocyclischen Doppelbindung durch einen Cyclopropanring, d.h. der Übergang von **2** nach **1**, keinen Einfluss auf die Energie des Orbitals  $7b_2$  und somit auf die Lage der zugeordneten PE.-Bande hat. Dies ist in der Tat der Fall. Wie ein Vergleich der PE.-Spektren von **1** und **2** zeigt (vgl. Fig.1 und Tab.1), findet man auch für **1** eine Bande bei 12 eV (Bande ④;  $I_{v4} = 11,89$  eV), die dem  $\sigma$ -Orbital  $7b_2(\sigma)$  zuzuordnen ist. Die noch verbleibende Bande ③ im PE.-Spektrum von **1** ( $I_{v3} = 10,9$  eV) muss somit dem Orbital  $12a_1(\sigma)$  entsprechen, welches im wesentlichen das im Cyclopropanring lokalisierte *Walsh*-Orbital  $e_s$  darstellt.

Die so identifizierten Orbitale sind im Korrelationsdiagramm der Fig.2 eingetragen.

**Bemerkungen.** – 1) *Walsh-Orbitale:* Im PE.-Spektrum des Cyclopropanrings [11] beobachtet man eine erste Bande mit einer *Jahn-Teller*-Aufspaltung von 0,8 eV, deren

Zentrum bei 10,9 eV liegt. Die Gültigkeit des Theorems von *Koopmans* [12] vorausgesetzt, bedeutet dies, dass die Orbitalenergie der *Walsh*-Orbitale des Cyclopropane bei  $\varepsilon(\mathbf{e}_s) = \varepsilon(\mathbf{e}_A) = -10,9$  eV liegt. Im Bullvalen [2] hebt der Einfluss der drei Doppelbindungen diese Orbitale auf das Niveau  $\varepsilon(\mathbf{e}_s) = \varepsilon(\mathbf{e}_A) = -10,2$  eV an. Somit beträgt der destabilisierende Einfluss einer substituierenden Doppelbindung ca. + 0,2 eV. Nimmt man an, dass die Substitution durch eine zweite Doppelbindung am gleichen Zentrum keine zusätzliche Änderung bedingt, so erhält man den oben verwendeten Wert von  $\varepsilon(\mathbf{e}_A) = \varepsilon(\mathbf{e}_s) = -10,7$  eV für die Orbitalenergie der Basisorbitale. Zum Vergleich sei erwähnt, dass für das Orbital  $14\mathbf{a}'(\sigma)$  des Cyclopropyläthylens **3**, welches weitgehend dem Orbital  $\mathbf{e}_s$  entspricht, eine Orbitalenergie von  $\varepsilon(14\mathbf{a}'(\sigma)) = -10,7$  eV  $\approx \varepsilon(\mathbf{e}_s)$  beobachtet wird (siehe weiter unten). Dieses Ergebnis und der anhand des PE.-Spektrums von **1** bestimmte Wert  $\varepsilon(12\mathbf{a}_1(\sigma)) = -10,9$  eV  $\approx \varepsilon(\mathbf{e}_s)$  bestätigen die hier getroffene Zuordnung der Orbitalenergie  $\varepsilon(\mathbf{e}_A) = \varepsilon(\mathbf{e}_s) = -10,7$  eV zu den *Walsh*-Orbitalen.

2) *Orbitale des s-cis-Dien-Teils D*: Während die Zuordnung von Orbitalenergien  $\varepsilon(1\mathbf{a}_2(\pi)) = -8,8$  eV und  $\varepsilon(1\mathbf{b}_1(\pi)) = -11,6$  eV [1] zu den beiden  $\pi$ -Orbitalen von D eindeutig ist, bleibt abzuklären, welcher LCAO-Ansatz für  $1\mathbf{b}_1(\pi)$  bei den Berechnungen zu verwenden sei. In der vorangehenden Arbeit dieser Reihe [1] wurde die einer HMO-Rechnung entstammende Linearkombination

$$1\mathbf{b}_1(\pi) = 0,372(2\mathbf{p}_b + 2\mathbf{p}_{b'}) + 0,602(2\mathbf{p}_a + 2\mathbf{p}_{a'}) \quad (9)$$

(bezogen auf die in (3) angegebene Bezifferung) benützt. Postuliert man eine extreme Lokalisierung der Doppelbindungen in D, so wäre (9) durch

$$1\mathbf{b}_1(\pi) = (1/2)(2\mathbf{p}_b + 2\mathbf{p}_{b'} + 2\mathbf{p}_a + 2\mathbf{p}_{a'}) \quad (10)$$

zu ersetzen. Die im Text für **1** angegebenen Voraussagen für die Orbitalenergien der zu  $B_1$  gehörenden  $\pi$ -Orbitale stützen sich auf die letztgenannte Linearkombination (10) (vgl. nächste Bemerkung).

3) *Berechnung der  $\mathbf{b}_1$ -Orbitale*: Die Berechnung der in Tab. 2, Fig. 2 und im Text angegebenen Voraussagen der Orbitalenergien von  $\pi$ -Orbitalen, welche zur irreduziblen Darstellung  $B_1$  von  $C_{2v}$  gehören, erfolgt für **1** und **2** durch Lösen der Säkular-determinante

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_R - \varepsilon & \varkappa_{RS} \\ \varkappa_{RS} & \varepsilon_S - \varepsilon \end{vmatrix} = 0, \quad (11)$$

worin  $\varepsilon_R$ ,  $\varepsilon_S$  und  $\varkappa_{RS}$  folgende Werte aufweisen:

*Homofulven 1* ( $\beta_{bc} = -1,9$  eV, entsprechend (4)):

$$\varepsilon_R = \varepsilon(\mathbf{e}_A) = -10,7 \text{ eV} = \varepsilon(\mathbf{e}_s)$$

$$\varepsilon_S = \varepsilon(1\mathbf{b}_1(\pi)) = -11,6 \text{ eV}$$

$$\varkappa_{RS} = \langle \mathbf{e}_A | \mathcal{H} | 1\mathbf{b}_1(\pi) \rangle = -1,154 \text{ eV (Ansatz (9))}$$

$$= -1,551 \text{ eV (Ansatz (10))}$$

*Fulven 2* ( $\beta = -2,4$  eV; siehe [1]):

$$\varepsilon_R = \varepsilon(\pi) = -10,3 \text{ eV}$$

$$\varepsilon_S = \varepsilon(1\mathbf{b}_1(\pi)) = -11,6 \text{ eV}$$

$$\begin{aligned} \kappa_{RS} &= \langle \pi | \mathcal{H} | 1\mathbf{b}_1(\pi) \rangle = -1,263 \text{ eV (Ansatz (9))} \\ &= -1,697 \text{ eV (Ansatz (10)).} \end{aligned}$$

Die Ergebnisse sind in der Tab. 2 zusammengefasst.

Tabelle 2. Vergleich der nach (11) berechneten Orbitalenergien  $\varepsilon_J$  mit den entsprechenden experimentellen Werten

Alle Angaben in eV. Die unter (9) bzw. (10) angegebenen Voraussagen für  $\varepsilon_J$  beziehen sich auf die betreffenden Linearkombinationen für das Orbital  $1\mathbf{b}_1(\pi)$  des *s-cis*-Dien-Teils von **1** und **2**

Homofulven ( <b>1</b> )				Fulven ( <b>2</b> )			
$\psi_J$	$\varepsilon_J$ (berechnet)		$\varepsilon_J$	$\psi_J$	$\varepsilon_J$ (berechnet)		$\varepsilon_J$
	(9)	(10)	exp.		(9)	(10)	exp.
$2\mathbf{a}_2(\pi)$	-8,8	-8,8	-8,1	$1\mathbf{a}_1(\pi)$	-8,8	-8,8	-8,6
$4\mathbf{b}_1(\pi)$	-9,9	-9,5	-9,5	$2\mathbf{b}_1(\pi)$	-9,5	-9,1	-9,5
$12\mathbf{a}_1(\sigma)$	-10,7	-10,7	-10,9	-	-	-	-
$3\mathbf{b}_1(\pi)$	-12,4	-12,8	-12,7	$1\mathbf{b}_1(\pi)$	-12,4	-12,8	-12,8

4) Ein auffallender *Unterschied zwischen den PE.-Spektren von 1 und 2* liegt darin, dass die erste Bande ① im Spektrum von **1** bei einem um 0,4 eV niedrigeren Ionisationspotential auftritt als die entsprechende Bande im Spektrum von **2**. Eine mögliche Erklärung liefert die eingangs durchgeführte gruppentheoretische Betrachtung: Während in **2** nur ein einziges bindendes Orbital ( $1\mathbf{a}_2(\pi)$ ) existiert, welches zur irreduziblen Darstellung  $A_2$  von  $C_{2v}$  gehört, sind es in **1** deren zwei. Dies bedeutet, dass zwischen den beiden semilokalisierten Basisorbitalen des Dienteils und des Cyclopropanrings die zu  $A_1$  gehören eine Wechselwirkung zweiter Ordnung auftritt, welche die Linearkombination  $2\mathbf{a}_2(\pi)$  von **1** relativ zu  $1\mathbf{a}_2(\pi)$  von **2** anhebt. Eine andere Möglichkeit besteht darin, dass sich in **1** der polare Effekt des Cyclopropanrings in nicht vorhergesehener Weise auf die Orbitalenergie  $\varepsilon(2\mathbf{a}_2(\pi))$  auswirkt. Die letztgenannte Deutung wird durch die Resultate einer EHT.-Berechnung gestützt (vgl. dazu [13]).

Tabelle 3. Orbitalenergien der obersten besetzten Molekelorbitale des Homofulvens und Fulvens, berechnet nach dem Hoffmannschen EHT.-Verfahren

Alle Werte in eV. Die unter «EHT» angegebenen Zahlen beziehen sich auf die innerhalb dieses Modells übliche Bezifferung

Homofulven <b>1</b>			Fulven <b>2</b>		
EHT.			EHT.		
Nr.	$\varepsilon_J$	$\psi_J$	Nr.	$\varepsilon_J$	$\psi_J$
19	-12,26	$2\mathbf{a}_2(\pi)$	16	-12,28	$1\mathbf{a}_2(\pi)$
20	-12,84	$4\mathbf{b}_1(\pi)$	17	-12,82	$2\mathbf{b}_1(\pi)$
21	-12,88	$12\mathbf{a}_1(\sigma)$			
22	-13,43	$11\mathbf{a}_1(\sigma)$	18	-13,40	$11\mathbf{a}_1(\sigma)$
23	-13,72	$7\mathbf{b}_2(\sigma)$	19	-13,74	$7\mathbf{b}_2(\sigma)$
			20	-13,82	$10\mathbf{a}_1(\sigma)$
24	-14,29	$6\mathbf{b}_2(\sigma)$	21	-14,28	$6\mathbf{b}_2(\sigma)$
25	-14,51	$3\mathbf{b}_1(\pi)$	22	-14,52	$1\mathbf{b}_1(\pi)$

5) Obschon die *Hoffmann'sche* «*Extended*»-Hückel *Methode* [14] (EHT.-Methode) keine zuverlässigen Absolutwerte der Orbitalenergien und oft überzählige, hochliegende  $\sigma$ -Orbitale liefert, sind die berechneten relativen Orbitalenergien in vielen Fällen von der richtigen Grössenordnung. Die Ergebnisse, die nach dem genannten Verfahren für **1** und **2** erhalten wurden, sind in der Tab. 3 zusammengefasst.

Die den Berechnungen zugrunde gelegten Strukturen sind durch folgende Parameter definiert: Für **1** wurden folgende Bindungslängen angenommen: C1—C3 = 1,53 Å, C3—C7 = 1,53 Å, C4—C5 = 1,34 Å, C5—C6 = 1,46 Å. In **2** wurde die Geometrie des Ringes gegenüber **1** nicht geändert. Der C1—C6 Abstand wurde mit 1,4 Å eingesetzt. Für alle C—H-Abstände wurde ein Wert von 1,10 Å angenommen. Die Ionisationspotentiale und *Slater*-Exponenten entsprechen den Angaben in [14] mit Ausnahme des H-Exponenten, für den ein Wert von 1,3 eingesetzt wurde.

Die EHT.-Methode macht folgende, mit den experimentellen Resultaten (vgl. Tab. 1 und Fig. 1) sowie mit unseren semiquantitativen Betrachtungen (vgl. Tab. 2) übereinstimmende Voraussagen: In **1** betragen die berechneten  $\pi$ -Orbitalenergie-Differenzen  $\varepsilon(2\mathbf{a}_2(\pi)) - \varepsilon(4\mathbf{b}_1(\pi)) = 0,58$  eV und  $\varepsilon(4\mathbf{b}_1(\pi)) - \varepsilon(3\mathbf{b}_1(\pi)) = 1,67$  eV. Ihr Verhältnis ist  $0,58:1,67 = 1:2,9$ , verglichen mit dem experimentellen Wert von  $(I_{v2} - I_{v1}) : (I_{v5} - I_{v2}) = 1,32$  eV :  $3,2$  eV =  $1:2,4$ . Für **2** wird praktisch die gleiche Lage der  $\pi$ -Banden wie für **1** vorausgesagt, was sich bis auf die oben erwähnte Verschiebung der Bande ① von **1** nach niedrigeren Ionisationspotentialen mit der Beobachtung deckt. Wie sich aus den berechneten Linearkombinationen ablesen lässt, ist das Orbital  $12\mathbf{a}_1(\sigma)$  ein praktisch ungestörtes *Walsh*- $e_s$ -Orbital des Cyclopropanrings, dessen Orbitalenergie  $\varepsilon(12\mathbf{a}_1(\pi))$  zwischen  $\varepsilon(4\mathbf{b}_1(\pi))$  und  $\varepsilon(3\mathbf{b}_1(\pi))$  zu liegen kommt. Schliesslich sind die Linearkombinationen von  $7\mathbf{b}_2(\sigma)$  in **1** und **2** praktisch identisch und besitzen die gleiche Orbitalenergie.

Eine weitere Bestätigung des in (4) angegebenen Wertes für  $\beta_{bc}$  liefert des PE.-Spektrum des Cyclopropyläthylens (**3**) ( $C_5H_8$ ; Symmetrie  $C_s$ ), das in anderem Zusammenhang eingehender beschrieben werden soll [9]. Die uns hier interessierenden Lagen der ersten drei PE.-Banden sind in Tab. 1 angegeben.

Wir setzen voraus, dass **3** in der «bisected» Konformation (3) der Symmetrie  $C_s$  vorliegt. Von den 19 bindenden Molekelorbitalen gehören 14 zur irreduziblen Darstellung  $A'$  und 5 zu  $A''$ . Entsprechend ist die in Tab. 1 und in der Folge verwendete Numerierung zu verstehen. Setzen wir, wie im Fall **1**, die Orbitalenergien der *Walsh*-Orbitale als  $\varepsilon(\mathbf{e}_A) = \varepsilon(\mathbf{e}_S) = -10,7$  eV fest und verwenden wir, wie für **2**, den Wert  $\varepsilon(\pi) = -10,3$  eV für das  $\pi$ -Orbital der Vinylgruppe in **3**, so erhalten wir die in der nachstehenden Tab. 4 angegebenen Voraussagen für die Orbitalenergien  $\varepsilon_J$  der obersten drei besetzten Orbitale  $\psi_J$  von **3**. Wie ersichtlich, ist die Übereinstimmung mit den gemessenen Werten ausgezeichnet.

Tabelle 4. Vergleich der entsprechend (11) berechneten Orbitalenergien des Cyclopropyläthylens (**3**) mit den betreffenden experimentellen Werten

Alle Angaben in eV

Bande	Orbital	Typus	Orbitalenergie $\varepsilon$	
			berechnet	beobachtet
①	$5\mathbf{a}''(\pi)$	$\pi - \mathbf{e}_A$	- 9,4	- 9,2
②	$14\mathbf{a}'(\sigma)$	$\mathbf{e}_S$	- 10,7	- 10,7
③	$4\mathbf{a}''(\pi)$	$\pi + \mathbf{e}_A$	- 11,6	- 11,7



Die Photoelektronen-Spektren wurden auf einem PE.-Spektrometer PS-16 der Firma *Perkin-Elmer Ltd.* (Beaconsfield) von Herrn Dr. *V. Hornung* aufgenommen, dem wir für seine Hilfe unseren besten Dank aussprechen. Betreffend experimentelle Details sei auf vorhergehende Arbeiten dieser Reihe verwiesen.

Diese Arbeit ist Teil des Projekts Nr. SR 2.120.69 des *Schweizerischen Nationalfonds*. Ferner danken wir der Firma *CIBA-GEIGY AG* für ihre Unterstützung und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung dieser Arbeit.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *E. Heilbronner, R. Gleiter, H. Hopf, V. Hornung & A. de Meijere*, *Helv.* **54**, 783 (1971).
- [2] *P. Bischof, R. Gleiter, E. Heilbronner, V. Hornung & G. Schröder*, *Helv.* **53**, 1645 (1970).
- [3] *A. D. Walsh*, *Nature* **159**, 167, 712 (1947); *Trans. Farad. Soc.* **45**, 179 (1949); *C. A. Coulson & W. E. Moffitt*, *Philos. Mag.* **40**, 1 (1949).
- [4] *M. I. Al-Joboury & D. W. Turner*, *J. chem. Soc.* **1964**, 4434; *J. H. D. Eland*, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Physics* **2**, 471 (1969).
- [5] *P. Bischof & E. Heilbronner*, *Helv.* **53**, 1677 (1970).
- [6] *C. R. Brundle & M. B. Robin*, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 5550 (1970).
- [7] *R. Hoffmann, E. Heilbronner & R. Gleiter*, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 706 (1970); *R. Hoffmann*, *Accounts chem. Research* **4**, 1 (1971).
- [8] *E. Haselbach, E. Heilbronner & G. Schröder*, *Helv.* **54**, 153 (1971).
- [9] *P. Bischof, E. Heilbronner & W. Lüttke*, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] *L. Praud, Ph. Millie & G. Berthier*, *Theoret. chim. Acta* **11**, 169 (1968).
- [11] *H. Basch, M. B. Robin, N. A. Kuebler, C. Baker & D. W. Turner*, *J. chem. Physics* **57**, 52 (1969).
- [12] *T. Koopmans*, *Physica* **1**, 104 (1933); *W. G. Richards*, *J. Mass Spectrom. Ion Physics* **2**, 419 (1969).
- [13] *R. A. Clark & R. A. Fiato*, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 4736 (1970).
- [14] *R. Hoffmann*, *J. chem. Physics* **39**, 1397 (1963); **40**, 2745 (1964).

### 103. Eine neue Fulvensynthese

4. Mitteilung<sup>1)</sup>

von **R. Kyburz<sup>2)</sup>**, **H. Schaltegger<sup>3)</sup>** und **M. Neuenschwander<sup>5)</sup>**

Institut für Organische Chemie der Universität Bern

(13. III. 71)

*Summary.* Fulvenes are prepared by condensation of sodium cyclopentadienide with  $\alpha$ -acetoxy- $x$ -chloro-hydrocarbon derivatives, followed by elimination of acetic acid with triethylamine. The yields are approximately 60% for 6-alkylfulvenes and similar to those of the classical synthesis for 6,6-polymethylenefulvenes. The reaction is carried out at low temperatures and under water-free conditions. The purification of the fulvenes is simple.

<sup>1)</sup> 3. vorläufige Mitteilung, s. [1].

<sup>2)</sup> Teil der Dissertation *R. Kyburz* [2].

<sup>3)</sup> *M. Neuenschwander* dankt *H. Schaltegger* für die Überlassung des Arbeitsgebietes.

<sup>4)</sup> Angesichts irrtümlicher Zitierungen in der Literatur [3] bitten wir z. H. der Sekundärliteratur um Kenntnisnahme, dass das neue Fulvenverfahren von *H. Schaltegger* und *M. Neuenschwander* stammt.

<sup>5)</sup> Adresse: Institut für Organische Chemie der Universität Bern, 3000 Bern 9, Erlachstrasse 9a.