

- [17] *H. Bock, H. Seidl & M. Fochler*, Chem. Ber. 101, 2815 (1968).
 [18] *H. Bock & H. Alt*, J. Amer. chem. Soc. 92, 1569 (1970); *H. Oehling, W. Schäfer & A. Schweig*, Angew. Chem. (in print).
 [19] *F. Gerson, J. Heinzer & H. Bock*, Mol. Physics 18, 461 (1970); *F. Gerson, U. Krynitz & H. Bock*, Helv. 52, 2512 (1969).
 [20] *D. G. Anderson, M. A. M. Brandney & D. E. Webster*, J. chem. Soc. (B) 1968, 450, 1008.
 [21] *D. W. Turner*, Proc. Roy. Soc. A 307, 15 (1968).
 [22] *P. Bischof, R. Gleiter, E. Heilbronner, V. Hornung & G. Schröder*, Helv. 53, 1645 (1970).

32. Notiz über die Photoelektronen-Spektren des Nortricyclens und des Triasterans¹⁾

von **E. Haselbach, E. Heilbronner, H. Musso** und **A. Schmelzer**

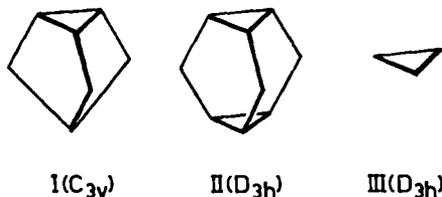
Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel
und

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe

(11. XI. 71)

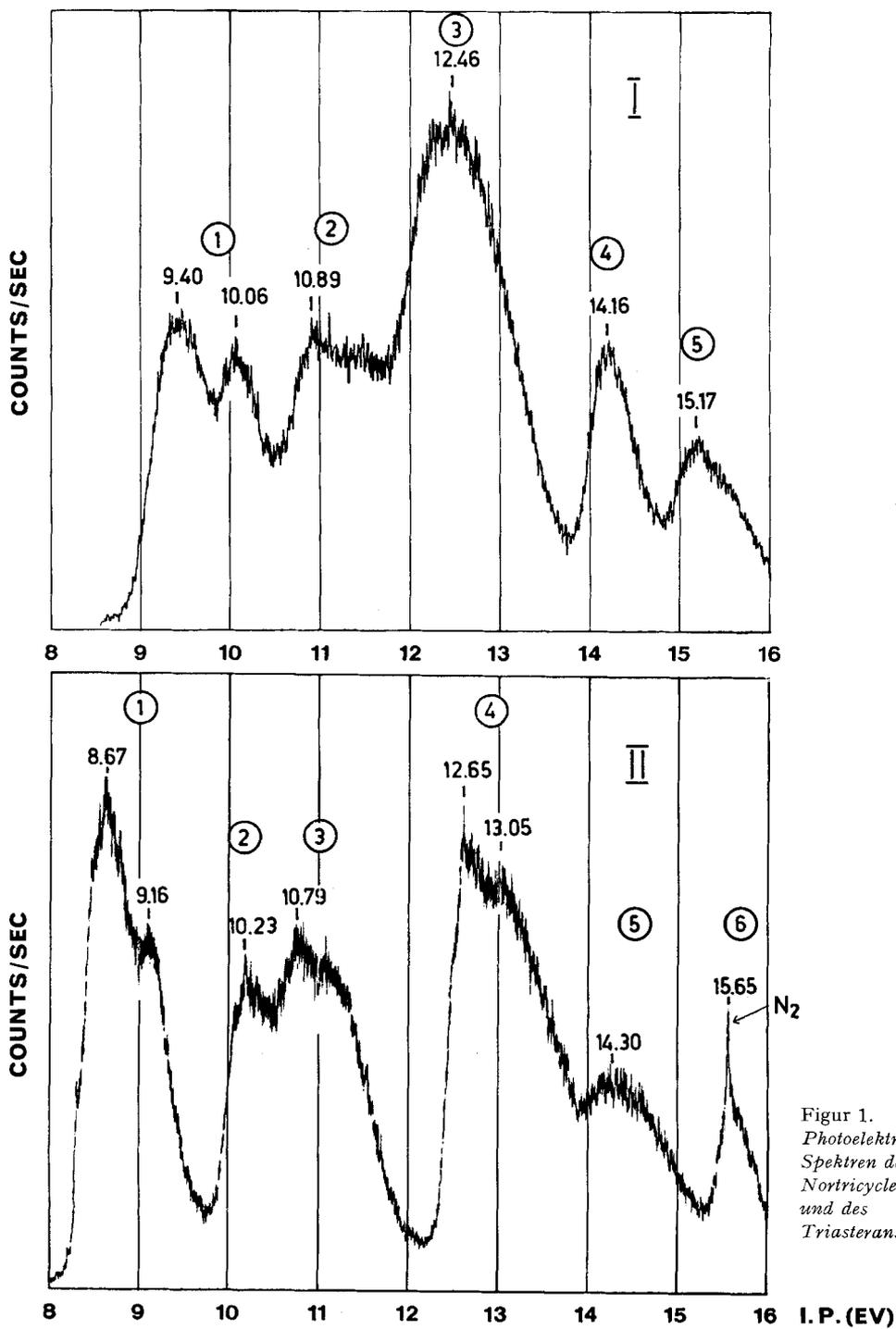
Summary. The photoelectron spectra of nortricyclene (= tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptane) and of triasterane (= tetracyclo[3.3.1.0^{2,8}.0^{4,6}]nonane) have been recorded and a tentative assignment of the bands has been put forward on the basis of MINDO/2 SCF calculations.

In Fig. 1 sind die Photoelektronen-Spektren (= PE.-Spektren) des Nortricyclens I (= Tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan) und des Triasterans II (= Tetracyclo[3.3.1.0^{2,8}.0^{4,6}]nonan) abgebildet. Beide Kohlenwasserstoffe enthalten den Cyclopropanring als charakteristische Einheit.



Basch, Robin, Kuebler, Baker & Turner [2] konnten anhand des PE.-Spektrums von Cyclopropan III zeigen, dass die ersten drei Banden den folgenden Orbitalen zuzuordnen sind: Bande ①: *Walsh*-Orbital 3e'(CC) [3], $\epsilon_{\text{exp}}(3e') = -10,9$ eV (*Jahn-Teller*-Aufspaltung 0,8 eV, vgl. [4]); Bande ②: Orbital 1e''(CH), $\epsilon_{\text{exp}}(1e'') = -13,2$ eV (*Jahn-Teller*-Aufspaltung $< \sim 0,3$ eV, vgl. [4]); Bande ③: *Walsh*-Orbital 3a₁'(CC), $\epsilon_{\text{exp}}(3a_1') = -15,7$ eV. Bei der Zuordnung «experimenteller» Orbitalenergien $\epsilon_{\text{exp}}(\psi)$ haben wir implizit vom *Koopmans*-Theorem in der Form $\epsilon_{\text{exp}}(\psi_J) = -I_{v,J}$ Gebrauch gemacht, wobei $I_{v,J}$ das vertikale Ionisationspotential derjenigen Bande ① ist, die mit dem Orbital ψ_J korreliert wurde.

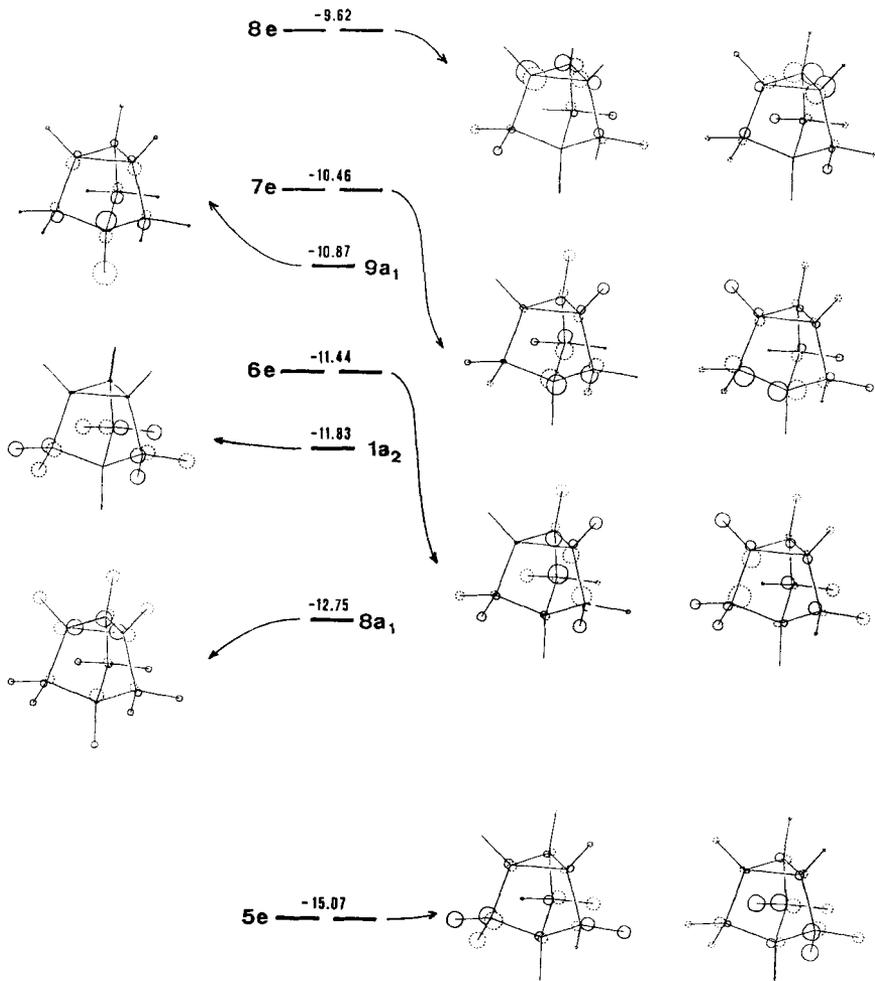
¹⁾ 32. Mitteilung über «Anwendungen der Photoelektronen-Spektroskopie». 31. Mitteilung: [1].



Figur 1.
Photoelektronen-
Spektren des
Nortricyclens (I)
und des
Triasterans (II)

Entsprechend der bisherigen Erfahrung [1] [5] war zu erwarten, dass insbesondere die *Walsh*-Orbitale der Cyclopropan-Einheiten in I und II ihre Eigenständigkeit bewahren. Somit sollte es möglich sein, die in Fig. 1 wiedergegebenen Spektren auf qualitativ durchsichtige Art mit diesen Orbitalen oder – in II – mit ihren symmetriegerechten Linearkombinationen zu korrelieren. Dies ist nicht der Fall. Erst die Verwendung von berechneten MO-Modellen ermöglicht es, die hier vorgeschlagene, provisorische Zuordnung zu treffen, die allerdings bestenfalls den Anspruch erheben kann, eine plausible Arbeitshypothese zu sein.

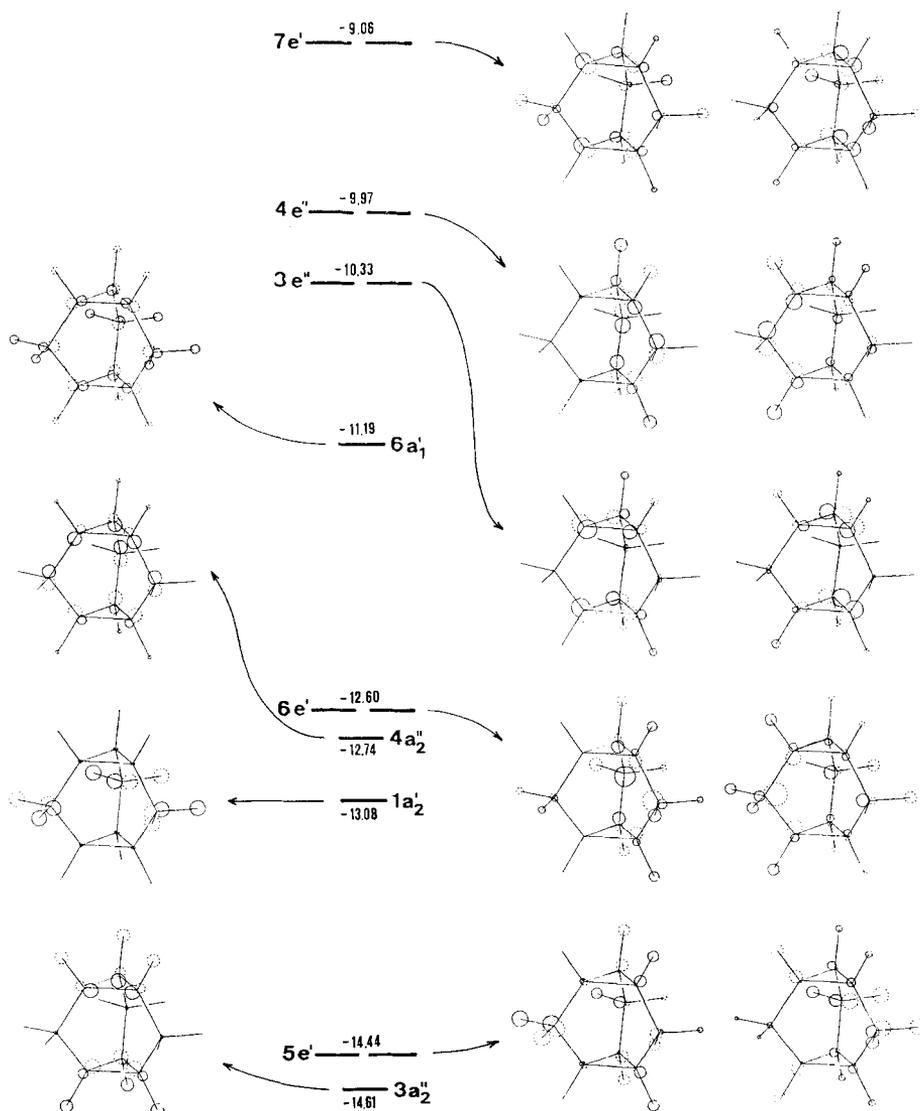
Die Ergebnisse einer MINDO/2-SCF-Berechnung [6] der besetzten Orbitale von I und II sind in Fig. 2 und 3 graphisch dargestellt [7]. Die zu Vergleichszwecken nach



Figur 2. Molekelorbitale des Nortricyclens (I) berechnet nach dem MINDO/2-SCF-Verfahren

dem selben Verfahren berechneten Orbitalenergien (ϵ) der obersten vier besetzten Orbitale von III sind:

Orbital	$3e'$	$1e''$	$3a_1'$	$1a_2''$
$-\epsilon$ (eV)	10,50	11,43	14,72	16,61
$I_0(\text{exp}) [2]$ (eV)	10,9	13,2	15,7	16,4



Figur 3. Molekelorbitale des Triasterans (II) berechnet nach dem MINDO|2-SCF-Verfahren

Die hier zur Diskussion gestellte Zuordnung der Banden (J) in den PE.-Spektren von I und II (siehe Fig. 1) zu berechneten Orbitalen (Fig. 2 und 3) ist:

I		II
① \longleftrightarrow 8e	(1)	① \longleftrightarrow 7e' (2)
		② \longleftrightarrow 4e'' (4)
③ \longleftrightarrow 1a ₂ , ...	(6)	③ \longleftrightarrow 3e'' (3)
		④ \longleftrightarrow 1a ₂ ', ... (6)
		⑤
		⑥ \longleftrightarrow 3a ₂ '' (5)

wobei sich die in Klammern stehenden Zahlen auf nachstehende Bemerkungen beziehen:

1) Das oberste besetzte Orbital 8e(I) entspricht im wesentlichen dem Orbital 3e'(III), das mit einer symmetriegerechten Linearkombination von σ -CH-Orbitalen mischt. Entsprechend unserem Modell (Fig. 2) liegt in I das Orbital 8e um 0,9 eV höher als 3e' in III. Die experimentell beobachtete Differenz $I_{v,7}(\text{III}) - I_{v,7}(\text{I})$, korrigiert für die *Jahn-Teller*-Aufspaltung, beträgt 1,1₅ eV. Da sich 8e in I auch über die benachbarten Methylengruppen erstreckt, erwartet man relativ zu III eine kleinere *Jahn-Teller*-Aufspaltung der ersten Bande: $\Delta_{J.T.} = 0,65$ eV für Bande ① von I, $\Delta_{J.T.} = 0,8$ eV für Bande ① von III [2].

2) Das oberste besetzte Orbital 7e' in II entspricht der bezüglich σ_h symmetrischen Linearkombination der *Walsh*-Orbitale 3e' (in III) der beiden Cyclopropanringe, die mit einer symmetriegerechten Linearkombination der äquatorialen σ -CH-Orbitale mischt. Entsprechend unserem Modell (Fig. 3) sollte in II $\epsilon(7e')$ um 1,4₅ eV höher liegen als $\epsilon(3e')$ in III. Die beobachtete Differenz $I_{v,7}(\text{III}) - I_{v,7}(\text{II})$ der vertikalen Ionisationspotentiale der einander entsprechenden Banden ①, korrigiert für die *Jahn-Teller*-Aufspaltung, beträgt 2,0 eV. Da sich das Orbital 7e' über zwei Cyclopropanringe und ausserdem über die äquatorialen Methylengruppen erstreckt, erwarten wir eine *Jahn-Teller*-Aufspaltung, die kleiner ist als für I: $\Delta_{J.T.} = 0,4_5$ eV für Bande ① von II, verglichen mit $\Delta_{J.T.} = 0,6_5$ eV für Bande ① von I.

3) Das Orbital 3e'' in II besitzt eine Knotenebene, welche die Methylengruppen enthält. Somit ist 3e'' eine praktisch reine, bezüglich σ_h antisymmetrische Linearkombination der beiden 3e' (in III) Orbitale der Cyclopropaneinheiten, die zudem räumlich weit getrennt sind. Demzufolge sollte die Orbitalenergie $\epsilon(3e'')$ in II praktisch mit $\epsilon(3e')$ in III zusammenfallen. In der Tat sagt unser Modell voraus, dass beide Energien eng beieinander liegen: $\epsilon(3e'') = -10,33$ eV in II, $\epsilon(3e') = -10,50$ eV in III. Da die Bande ① im PE.-Spektrum von III bei $I_{v,7} = 10,9$ eV liegt, ist 3e''(II) mit Bande ③ im PE.-Spektrum von II zu korrelieren. Die Bandenform deutet auf eine *Jahn-Teller*-Aufspaltung von ca. 0,3 eV hin, was wiederum der Erwartung entspricht (vgl. 2).

4) Aus den Zuordnungen 2) und 3) der Banden ① und ③ im PE.-Spektrum von II folgt zwangsläufig, dass die Bande ② dem Orbital 4e' entspricht. Dieses Orbital ist bezüglich D_{3h} vom Typus «pseudo- π », ähnlich wie das Orbital 1e' in III. Dies erklärt, warum sich die *Jahn-Teller*-Aufspaltung der Beobachtung entzieht (vgl. dazu [4]).

5) Das Orbital 3a₂'' in II ist die bezüglich σ_h antisymmetrische Linearkombination der *Walsh*-Orbitale 3a₁' (in III) der beiden Cyclopropaneinheiten, welcher verschwindende Beiträge der 2p-Atomorbitale der Methylen-Kohlenstoffatome zugemischt sind. Wegen der grossen räumlichen Trennung ist die Wechselwirkung zwischen den beiden *Walsh*-Basisorbitalen gering, was auch in der Modellrechnung zum Ausdruck kommt: $\epsilon(3a_2'') = -14,61$ eV in II, $\epsilon(3a_1') = -14,72$ eV in III. Demzufolge erwartet man, dass die dem Orbital 3a₂'' im PE.-Spektrum von II entsprechende Bande am gleichen Ort auftritt wie die mit 3a₁' korrelierte Bande ③ im PE.-Spektrum von III, d. h. bei ca. 15,7 eV.

6) Die Orbitale 1a₂ von I und 1a₂' von II nehmen eine Sonderstellung ein, da sie sich, wie Fig. 2 und 3 zeigen, fast völlig auf die Methylengruppen beschränken. Ihre unterschiedlichen Orbitalenergien $\epsilon(1a_2) = -11,83$ eV und $\epsilon(1a_2') = -13,08$ eV sind durch den in I und II verschiedenen Abstand der Methylengruppen voneinander und die verschiedenen CCC-Winkel an diesen Gruppen bedingt. In Anbetracht ihrer starken Lokalisierung ist zu erwarten, dass die

entsprechenden PE.-Banden in der Gegend unterhalb von $I_v \approx 14$ eV zu suchen sind. Bezogen auf Fig. 1 bedeutet dies, dass sie innerhalb der breiten Bande ③ im PE.-Spektrum von I, bzw. ④ in jenem von II liegen sollten.

Weitere Zuordnungen lassen sich auch anhand unserer Modellrechnung kaum rechtfertigen.

Die verwendete Probe von II wurde nach dem in [8] angegebenen Verfahren dargestellt.

Die vorliegende Arbeit ist Teil des Projektes SR 2.120.69 des *Schweizerischen Nationalfonds*. Ausserdem danken wir der Firma *CIBA-GEIGY AG* für ihre Unterstützung sowie der Firma *SANDOZ AG* für die geschenkte Computerzeit. *A. Schmelzer* dankt der *Studienstiftung des deutschen Volkes* für ein Stipendium und *H. Musso* dem *Fonds der Chemie des Verbandes der Chemischen Industrie*, Frankfurt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *R. Askani, R. Gleiter, E. Heilbronner, V. Hornung & H. Musso*, Tetrahedron Letters, 1971, 4461.
 - [2] *H. Basch, M. B. Robin, N. A. Kuebler, C. Baker & D. W. Turner*, J. chem. Physics 51, 52 (1969).
 - [3] *A. D. Walsh*, Nature 159, 167, 712 (1947).
 - [4] *E. Haselbach*, Chem. Physics Letters 7, 428 (1970).
 - [5] *P. Bischof, R. Gleiter, E. Heilbronner, V. Hornung & G. Schröder*, Helv. 53, 1645 (1970); *R. Gleiter, E. Heilbronner & A. de Meijere*, Helv. 54, 1029 (1971); *P. Bischof, E. Heilbronner, H. Prinzbach & H. D. Martin*, Helv. 54, 1072 (1971).
 - [6] *M. J. S. Dewar & E. Haselbach*, J. Amer. chem. Soc. 92, 590 (1970); *M. J. S. Dewar, N. Bodor, A. Harget & E. Haselbach*, *ibid.* 92, 3854 (1970).
 - [7] *E. Haselbach & A. Schmelzer*, Helv. 54, 1299 (1971).
 - [8] *H. Musso & U. Biethan*, Chem. Ber. 100, 119 (1967).
-