

Chloroform) *Hydro-p-toluolsulfonat* von **1r** in Form feiner, dünner Plättchen vom Smp. 230–231°. NMR.-Spektrum in DMSO (ppm): 0,89 (6H, s); 1,5–1,95 (6H, m); 2,29 (3H, s); 3,0–3,4 (6H, m); 3,54 (2H, s); 7,0–7,6 (4H, m).

$C_{18}H_{28}BrNO_3S$ (418,38) Ber. C 51,67 H 6,75 N 3,35% Gef. C 51,89 H 6,80 N 3,38%

Hydroperchlorat von 4-*t*-Butylchinuclidin (**1d**). Zu ca. 600 mg Lithiumpulver (ca. 86 mMol) (aus 2 g Lithiumdispersion in Vaseline durch Waschen und Zentrifugieren mit abs. Hexan) in 80 ml über Lithiumaluminiumhydrid destilliertem Tetrahydrofuran wurde unter 99,99proz. Stickstoff eine Lösung von 0,66 g (2,68 mMol) Bromid **1r** (Base wie üblich aus dem *p*-Toluolsulfonatsalz freigesetzt) in 40 ml abs. Tetrahydrofuran getropft. Nach 4 Std. Kochen unter Rückfluss wurde das Reaktionsgemisch mit 15 ml Methanol versetzt, mit 2N HCl angesäuert und am RV. eingedampft. Der Rückstand wurde in ca. 25 ml Wasser gelöst und mit Benzol extrahiert (Benzol-extrakt verworfen). Die saure wässrige Lösung wurde eingedampft und die Base wie üblich aus dem Rückstand extrahiert. Aus der über Kaliumcarbonat getrockneten ätherischen Phase wurde mit HCl/Äther das Hydrochlorid gefällt: 0,46 g (83,6%) rohes Hydrochlorid von **1d**. Kristallisation aus Isopropylalkohol ergaben 0,42 g (76,4%) dünn-schichtchromatographisch reines (Fließmittel: 3% Methanol in Chloroform) Hydrochlorid, das ins Hydroperchlorat umgewandelt wurde (Rohausbeute: 0,54 g, 74,5%). Aus Isopropylalkohol 0,37 g (51%) analysenreines *Hydroperchlorat* von **1d** in Form kurzer, dünner Nadeln vom Smp. 279–281° unter Zersetzung (Kupferblock, unkorrigiert). NMR.-Spektrum in $CDCl_3$ (ppm): 0,88 (9H, s); 1,6–2,0 (6H, m); 3,1–3,6 (6H, m).

$C_{11}H_{22}ClNO_4$ (267,76) Ber. C 49,34 H 8,28 N 5,23% Gef. C 49,06 H 8,45 N 5,40%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] C. A. Grob & E. Renk, *Helv.* **37**, 1672, 1681 (1954).
- [2] W. Eckhardt, C. A. Grob & W. D. Treffert, *Helv.* **55**, 2432 (1972).
- [3] C. A. Grob, R. M. Hoegerle & M. Ohta, *Helv.* **45**, 1823 (1962).
- [4] C. W. Woodworth, V. Buss & P. v. R. Schleyer, *Chem. Commun.* **1968**, 569.
- [5] H. Koch & W. Haaf, *Liebigs Ann. Chem.* **618**, 251 (1958); J. Falbe, «Synthesen mit Kohlenmonoxid», Springer Verlag **1967**, S. 120.
- [6] G. A. Wiley, R. L. Herschkowitz, B. M. Rein & B. C. Chung, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 964 (1964).
- [7] H. P. Fischer & C. A. Grob, *Helv.* **51**, 153 (1968).

244. Die Wechselwirkung zwischen *Walsh*- und π -Orbitalen im 7-Cyclopropyriden-norbornadien¹⁾

von F. Brogli, E. Heilbronner und J. Ipaktschi

Physikalisch-chemisches Institut, Universität Basel, Schweiz
Organisch-chemisches Institut, Universität Heidelberg, BRD

(30. VI. 72)

Summary. The qualitative analysis of the PE.-spectrum of 7-cyclopropylidene-norbornadiene (**3**) shows that the 'through-space' interaction of the e_A -*Walsh* orbital with the antisymmetric linear combination $\pi_- = (\pi_a - \pi_b)/\sqrt{2}$ of the two π -orbitals in **3** is of the same order as the analogous interaction between π_- and the π -orbital of the exocyclic double bond in 7-isopropylidene-norbornadiene (**2**).

Wie bereits vor einiger Zeit für das 7-Isopropyliden-norbornadien (**2**) gezeigt wurde [2], besteht zwischen dem π -Orbital π_c der exozyklischen Doppelbindung und

¹⁾ 40. Mitteilung über «Anwendungen der Photoelektronen-Spektroskopie». 39. Mitteilung [1].

der b_2 -Linearkombination $(\pi_a - \pi_b)/\sqrt{2}$ des Norbornadien-Teils eine «*through-space*»-Wechselwirkung [3], die durch ein Resonanzintegral $\langle \pi_a | \mathcal{H} | \pi_c \rangle \approx -0,4_5$ eV beschrieben werden kann [4]. Dies ist inzwischen auch anhand des 7-Methylen-norbornadiens (6) bestätigt worden [5]. Photoelektronen-spektroskopische Untersuchungen am Fulven (7) [6] und am Homofulven (8) (= Spiro[2.4]hepta-4,6-dien) [7] haben ergeben, dass die direkten Wechselwirkungen a) $\langle \pi_a | \mathcal{H} | \pi_c \rangle$ zwischen den π -Orbitalen zweier konjugierter Doppelbindungen und b) $\langle \pi_a | \mathcal{H} | e_A \rangle$ zwischen dem π -Orbital einer Doppelbindung und dem antisymmetrischen *Walsh*-Orbital [8] eines konjugierten Cyclopropanrings von vergleichbarer Grössenordnung sind, wenn letzterer bezüglich der Doppelbindung in der sogenannten «*bisected*»-Konformation vorliegt (vgl. dazu [9]). Es schien deshalb von Interesse zu überprüfen, ob analoge Verhältnisse auch für *nicht* direkt miteinander konjugierte Orbitalpaare π_c/π_a und e_A/π_a gelten, wie sie in 2 und im 7-Cyclopropylyden-norbornadien (3) [10] vorliegen.

In Fig. 1 ist das PE.-Spektrum von 3 dargestellt (PS-16 Spektrometer der Firma *Perkin-Elmer*, Beaconsfield; HeI Photonen von 21,21 eV). Das sich daraus ergebende Korrelationsdiagramm A (bezogen auf Norbornadien (1) und Cyclopropylyden-norbornan (5)) ist in Fig. 2 dem bereits früher veröffentlichten Korrelations-

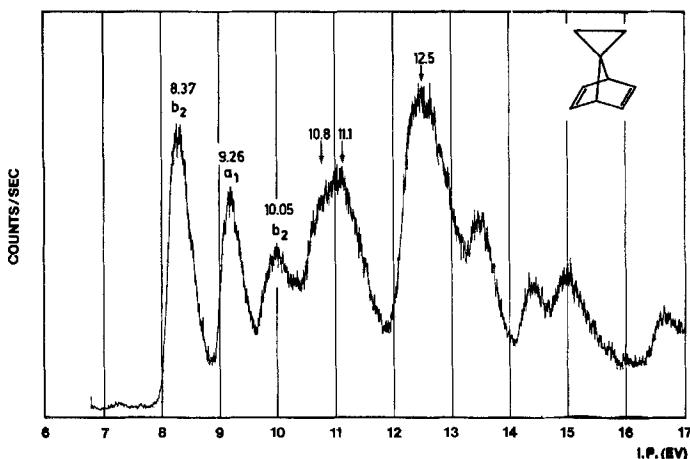


Fig. 1. Photoelektronen-Spektrum des 7-Cyclopropylyden-norbornadiens

Die den Banden zugeordneten Zahlen entsprechen den vertikalen Ionisationspotentialen in eV.

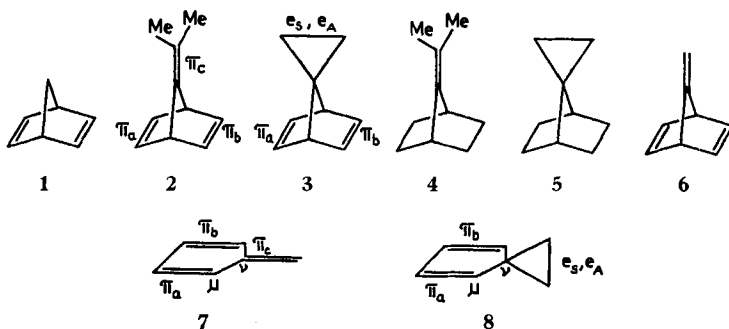
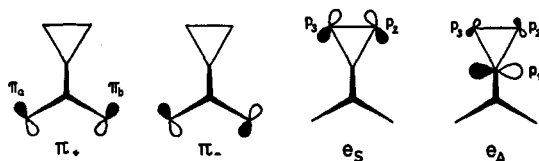


diagramm B [2] [4] für **2** (bezogen auf **1** und 7-Isopropyliden-norbornan (**4**)) gegenübergestellt. Bereits ein qualitativer Vergleich bestätigt die Erwartung, dass die Wechselwirkungen zwischen den π -Orbitalen der beiden Doppelbindungen und den Walsh-Orbitalen des Cyclopropanrings in **3** weitgehend jenen entsprechen, die zwischen den drei π -Orbitalen in **2** (und **6**) auftreten.

Die im Korrelationsdiagramm der Fig. 2 angegebenen Orbitalenergien wurden unter Annahme der Gültigkeit des Theorems von *Koopmans* entsprechend $\varepsilon = -I_V$ (I_V = vertikales Ionisationspotential) den PE.-Spektren der einzelnen Verbindungen entnommen. Die abgekürzte Charakterisierung der Orbitale bezieht sich auf die Symmetrie C_{2v} und auf die nachstehenden symmetriegerechten Linearkombinationen:

$$\begin{aligned}\pi_+ &= (\pi_a + \pi_b)/\sqrt{2} \\ \pi_- &= (\pi_a - \pi_b)/\sqrt{2} \\ e_S &= (p_2 - p_3)/\sqrt{2} \\ e_A &= (2p_1 - p_2 - p_3)/\sqrt{6}\end{aligned}$$



Die numerischen Werte der Orbitalenergien lauten:

Verbindung	$-\varepsilon$		
1	8,69 $b_2(\pi_-)$;	9,55 $a_1(\pi_+)$.	
2	7,97 $b_2(\pi_c - \kappa\pi_-)$;	9,25 $b_2(\pi_- + \kappa\pi_c)$;	9,54 $a_1(\pi_+)$
3	8,37 $b_2(\pi_- - \lambda e_A)$;	9,26 $a_1(\pi_+ - \xi e_S)$;	10,05 $b_2(e_A + \lambda\pi_-)$
4	8,49 $b_2(\pi_c)$		
5	9,6 $b_2(e_A)$;	10,9 $a_1(e_S)$	

Die in Fig. 2 mit σ bezeichneten Niveaus charakterisieren den Beginn der nach tieferen Werten eng gestaffelten σ -Orbitale.

Den beiden Linearkombinationen π_+ und π_- wurden im System **2** die Basisenergien $\varepsilon(\pi_+) = -9,43$ eV und $\varepsilon(\pi_-) = -8,58$ eV zugeordnet [4]. Wegen der Substitution am Zentrum 7 des Norbornadien-Gerüsts unterscheiden sie sich geringfügig von den für **1** beobachteten Werten ($-9,55$ und $-8,69$ eV). In Anbetracht der bisherigen Erfahrung mit den Photoelektronen-Spektren von Kohlenwasserstoffen, die einen dreigliedrigen Ring enthalten (vgl. z.B. [3] [6] [8] [11]), nehmen wir an, dass die für **2** hergeleiteten Basisenergien $\varepsilon(\pi_+)$ und $\varepsilon(\pi_-)$ auch für **3** gültig sind.

Im Falle von **2** konnte ferner gezeigt werden, dass für $\varepsilon(\pi_c)$ eine Orbitalenergie von $-8,79$ eV einzusetzen ist, d.h. ein Wert, der um $-0,3$ eV unterhalb dem für **4** beobachteten liegt ($-8,49$ eV) [3]. Demzufolge erwarten wir eine Korrektur ähnlicher Grössenordnung für die Lage der Orbitale e_S und e_A in **3**, relativ zu den für **5** beo-

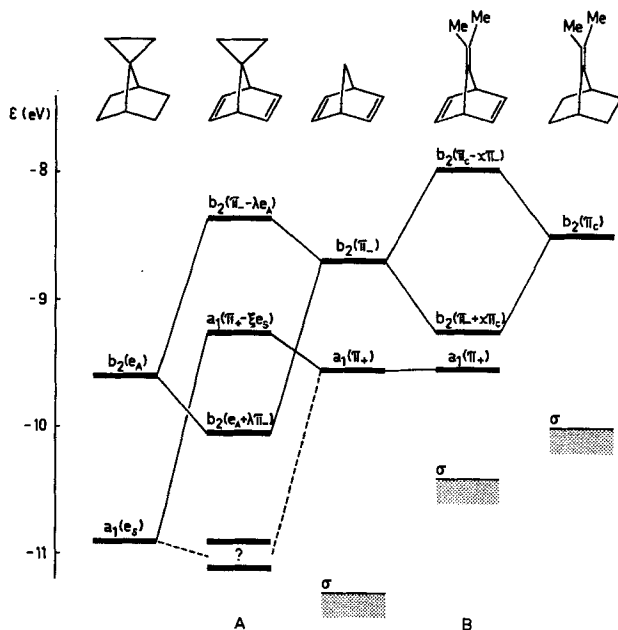


Fig. 2. Korrelationsdiagramm

Die Orbitalenergien $\varepsilon_J = -I_{v,J}$ entsprechen den *experimentellen* Werten. Die mit σ bezeichneten punktierten Zonen kennzeichnen den Beginn der σ -Bandensysteme

bachteten Werten $\varepsilon(\mathbf{b}_2(\mathbf{e}_A)) = -9,6$ eV, $\varepsilon(\mathbf{a}_1(\mathbf{e}_S)) = -10,9$ eV. Wäre die in der Folge zu diskutierende Wechselwirkung zwischen π - und *Walsh*-Orbitalen innerhalb der Darstellung B_2 ausschliesslich auf \mathbf{e}_A und π_- beschränkt, so müsste gelten, dass:

$$\varepsilon(\pi_-) + \varepsilon(\mathbf{e}_A) = \varepsilon(\mathbf{b}_2(\pi_- - \lambda \mathbf{e}_A)) + \varepsilon(\mathbf{b}_2(\mathbf{e}_A + \lambda \pi_-)).$$

Daraus erhält man $\varepsilon(\mathbf{e}_A) = -9,84$ eV, d.h. einen Wert der um $-0,24$ eV unterhalb $\varepsilon(\mathbf{b}_2(\mathbf{e}_A)) = -9,6$ eV für **5** liegt, in guter Übereinstimmung mit der für das Basisorbital π_c in **2** gefundenen Korrektur.

Gestützt auf diese Orbitalenergien der Basisorbitale \mathbf{e}_A und π_- lässt sich nun in einfacher Weise der gewünschte Wechselwirkungsterm berechnen. Zunächst erhält man aus

$$\left(\frac{\varepsilon(\mathbf{b}_2(\pi_- - \lambda \mathbf{e}_A)) - \varepsilon(\mathbf{b}_2(\mathbf{e}_A + \lambda \pi_-))}{2} \right)^2 - \left(\frac{\varepsilon(\pi_-) - \varepsilon(\mathbf{e}_A)}{2} \right)^2 = \langle \pi_- | \mathcal{H} | \mathbf{e}_A \rangle^2$$

das Matrixelement $\langle \pi_- | \mathcal{H} | \mathbf{e}_A \rangle = -0,66$ eV, wobei das negative Vorzeichen der Annahme einer «*through-space*»-Wechselwirkung entspricht [3]. Wegen $\langle \pi_- | \mathcal{H} | \mathbf{e}_A \rangle = \sqrt{2} \langle \pi_a | \mathcal{H} | \mathbf{e}_A \rangle = \sqrt{2} B_{ae_A}$ erhält man $B_{ae_A} = -0,39$ eV, d.h. einen Wert, der mit dem analogen Resonanzintegral $\langle \pi_a | \mathcal{H} | \pi_c \rangle = B_{ac} = -0,45$ eV in **2** zu vergleichen ist.

Um einen objektiveren Vergleich der hier diskutierten Wechselwirkungen zu erlauben, beziehen wir uns für beide Verbindungen **2** und **3** auf den ihnen zukommenden gleichartigen Wechselwirkungsterm $\langle \mathbf{p}_1 | \mathcal{H} | \pi_a \rangle$.

Wir erhalten:

$$\text{für } \mathbf{2}: \langle \mathbf{p}_1 | \mathcal{H} | \pi_a \rangle = \sqrt{2} B_{ac} = -0,64 \text{ eV}$$

$$\text{für } \mathbf{3}: \langle \mathbf{p}_1 | \mathcal{H} | \pi_a \rangle = \frac{\sqrt{6}}{2} B_{aeA} = -0,48 \text{ eV}$$

Dies zeigt eindrücklich, dass die «*through-space*»-Wechselwirkung, wie zu erwarten, in beiden Fällen von gleicher Grössenordnung ist, wodurch die bisherigen Ergebnisse betreffend die Konjugationsfreudigkeit von *Walsh*-Orbitalen bestätigt werden. Das Verhältnis $(-0,64)/(-0,48) = 1,3$ der für **2** und **3** gefundenen Matrixelemente $\langle \mathbf{p}_1 | \mathcal{H} | \pi_a \rangle$ ist übrigens identisch mit dem früher gefundenen Verhältnis der auf p-Orbitale bezogenen Resonanzintegrale $\langle \mathbf{p}_\mu | \mathcal{H} | \mathbf{p}_\nu \rangle$ (vgl. Formelbilder **7** und **8**) in Fulven und Homofulven: $(-2,4)/(-1,9) = 1,3$ [7].

Überträgt man die für die Basisenergie $\varepsilon(\mathbf{e}_A)$ in **3** hergeleitete Korrektur von $-0,24$ eV auch auf $\varepsilon(\mathbf{e}_S)$, so erhält man, bezogen auf $\varepsilon(\mathbf{a}_1(\mathbf{e}_S)) = -10,9$ eV für **5** den Wert $\varepsilon(\mathbf{e}_S) = -11,14$ eV. Die für **3** beobachtete Orbitalenergie $\varepsilon(\mathbf{a}_1(\pi_+ - \xi \mathbf{e}_S)) = -9,26$ eV liegt nur um $0,17$ eV über der Basisenergie $\varepsilon(\pi_+) = -9,43$ eV. Nimmt man in grober Näherung an, dass diese kleine Verschiebung vornehmlich auf die Wechselwirkung mit \mathbf{e}_S zurückzuführen ist, so sollte das durch \mathbf{e}_S dominierte Molekülorbital von **3** in der Gegend von $-11,1$ bis $-11,3$ auftreten, d.h. im Bereich der prominenten breiten Bande bei $I_V \approx 11$ eV (vgl. Fig. 1).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die hier wiedergegebene qualitative Analyse des Photoelektronen-Spektrums von **3** eindeutig zeigt, dass in diesem Molekül eine beträchtliche «*through-space*»-Wechselwirkung zwischen den π -Orbitalen des Norbornadien-Teils und den *Walsh*-Orbitalen des Cyclopropanrings auftritt.

Diese Arbeit ist Teil des Projekts SR 2.477.71 des *Schweizerischen Nationalfonds*. Ferner wurde sie in verdankenswerter Weise durch die Firma *CIBA-GEIGY AG*, Basel, unterstützt. Schliesslich dankt *F. Brogli* dem *Kanton Aargau* für die Gewährung eines Stipendiums.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *D. O. Cowan, R. Gleiter, O. Glemser & E. Heilbronner*, *Helv. 55*, 2418 (1972).
- [2] *E. Heilbronner*, XXIIIrd International Congress of Pure and Applied Chemistry 7, 9 (1971); Butterworths & Co., London.
- [3] *R. Hoffmann*, *Acc. chem. Research* 4, 1 (1971); *M. J. Goldstein & R. Hoffmann*, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 6193 (1971); *E. Heilbronner*, *Israel J. Chem.*, im Druck.
- [4] *E. Heilbronner & H.-D. Martin*, *Helv.*, 55, 1490 (1972).
- [5] *R. W. Hoffmann, R. Schüttler, W. Schäfer & A. Schweig*, *Angew. Chem.* 84, 533 (1972).
- [6] *E. Heilbronner, R. Gleiter, H. Hopf, V. Hornung & A. de Meijere*, *Helv.* 54, 783 (1971).
- [7] *R. Gleiter, E. Heilbronner & A. de Meijere*, *Helv.* 54, 1029 (1971).
- [8] *A. D. Walsh*, *Nature* 159, 167, 712 (1947); *Trans. Farad. Soc.* 45, 179 (1949); *C. A. Coulson & W. E. Moffitt*, *J. chem. Physics* 15, 151 (1947); *Philos. Mag.* 40, 1 (1949).
- [9] *P. Bischof, R. Gleiter, E. Heilbronner, V. Hornung & G. Schröder*, *Helv.* 53, 1645 (1970).
- [10] *K. Alder, H. Ache & I. Flock*, *Chem. Ber.* 93, 1888 (1960); *C. F. Wilcox, Jr. & D. R. Craig*, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 4258 (1961).
- [11] *P. Bruckmann & M. Klessinger*, *Angew. Chem.* 84, 543 (1972).