

199. Die Photoelektronen-Spektren des Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonadiens und seines 3,4-Diaza-Analogons.

Ein Beitrag zur Kenntnis der Wechselwirkung zwischen den einsamen Elektronenpaaren der *cis*-konfigurierten Azogruppe¹⁾

von Franz Brogli, Wolfgang Eberbach, Edwin Haselbach,
Edgar Heilbronner, Volker Hornung und David M. Lemal

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel, CH-4056 Basel, Klingelbergstrasse 80
Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg, D-78 Freiburg i. Br., Albertstrasse 21
Department of Chemistry, Dartmouth College, Hannover, New Hampshire 03755

Herrn Prof. Dr. Christoph Tamm zum 50. Geburtstag gewidmet

(1. VI. 73)

Summary. A comparative photoelectron spectroscopical investigation of the title compound (**11**) and its 3,4- and 7,8-dihydro derivatives (**9** and **10**) indicates that a considerable 'through bond' interaction exists between the π -orbitals in **11**. The PE. spectra of the 3,4-diaza-analogue of **10** and **11**, which contain a *cis* azo group in a four-membered ring, yield a splitting Δ_n (4-memb. ring) = 1.55–1.60 eV between the nitrogen lone-pair orbital energies. This value contrasts with those obtained for a three-membered ring analogue (3,3-dimethyldiazirine (**5**), Δ_n (3-memb. ring) = 3.55 eV) and for a five-membered ring analogue (2,3-diazanorbornene (**7**), Δ_n (5-memb. ring) = 3.10 eV). The sequence Δ_n (3-memb. ring) > Δ_n (4-memb. ring) < Δ_n (5-memb. ring) is satisfyingly reproduced by MINDO/2- and EHT-calculations for the model systems $\overline{\text{N}=\text{N}}-(\text{CH}_2)_{n-2}$ with $n = 3, 4, 5$. A similar trend can be deduced from MINDO/2-calculations for *cis*-diimid where Δ_n becomes minimal for a N=N–H angle $\varphi \approx 100^\circ$, whereas Δ_n for the corresponding *trans*-structure goes through a maximum in this region. The experimental findings as well as the calculated results confirm the predictions made by Gimarc [15] who attributes the behaviour of Δ_n for *cis*-azo groups to a 'through-bond' interaction of the n_+ -orbital with a lower lying N–N σ -orbital; this interaction becomes maximal for N=N–R angles of the size present in a fourmembered ring, e.g. in **12** or **13**.

Einleitung. – Vor einiger Zeit haben wir über die Photoelektronen-(PE.)-Spektren des Azomethans **3** [2] und des 3,3-Dimethyl-diazirins **5** [3] berichtet. Im Vordergrund des Interesses stand die Bestimmung des Ausmasses der Wechselwirkung zwischen den einsamen Elektronenpaaren, d. h. die Messung der Energiedifferenz

$$\Delta_n = \varepsilon(\psi(n_-)) - \varepsilon(\psi(n_+)) \quad (1)$$

zwischen den Orbitalenergien derjenigen Molekelorbitale $\psi(n_-)$ und $\psi(n_+)$, zu denen die semilokalisierten Linearkombinationen

$$\begin{aligned} n_- &= (\mathbf{n}_1 - \mathbf{n}_2)/\sqrt{2} \\ n_+ &= (\mathbf{n}_1 + \mathbf{n}_2)/\sqrt{2} \end{aligned} \quad (2)$$

mit grösstem Gewicht beitragen. Aus den PE.-Spektren der genannten Verbindungen wurde erhalten: $\Delta_n = -3,3 \pm 0,2$ eV für **3**, $\Delta_n = +3,5 \pm 0,1$ eV für **5**. Die Wechsel-

¹⁾ «Elektronenstruktur und physikalisch-chemische Eigenschaften von Azoverbindungen», Teil XVIII; Teil XVII siehe [1].

wirkung zwischen den Orbitalen \mathbf{n}_1 und \mathbf{n}_2 ist im wesentlichen als direkte Konjugation zu betrachten ('through space interaction' in der Terminologie nach *Hoffmann* [4]). Da in **3** das Überlappungsintegral $S = \langle \mathbf{n}_1 | \mathbf{n}_2 \rangle$ negativ ist, findet man dort $\psi(\mathbf{n}_+)$ über $\psi(\mathbf{n}_-)$, entsprechend einem negativen Δ_n , während in **5** bei positivem S das Orbital $\psi(\mathbf{n}_+)$ unter $\psi(\mathbf{n}_-)$ zu liegen kommt; d. h. Δ_n ist positiv.

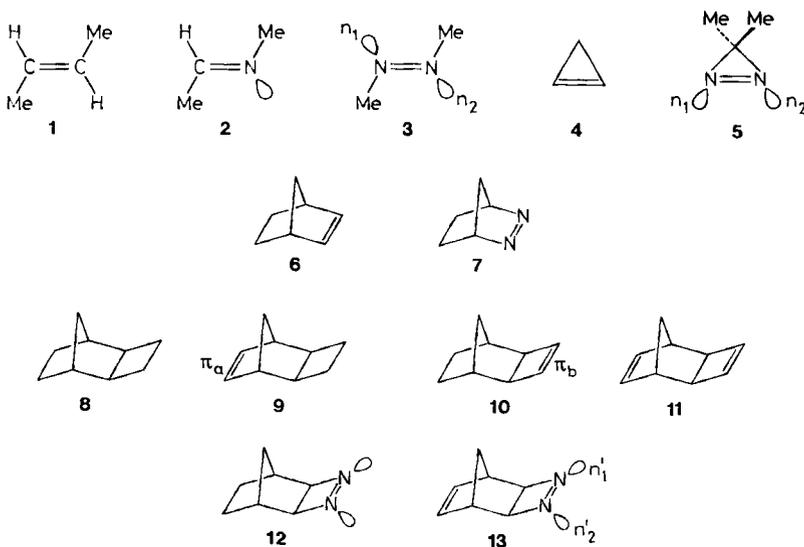
Ein von *Hoffmann* [4] als 'through bond' bezeichneter Mechanismus, ist für die oft beträchtliche Wechselwirkung räumlich weit getrennter π -Orbitale π_a , π_b in cyclischen Dienen verantwortlich [5]. Tritt vornehmlich eine der beiden, meist symmetriegerechten Linearkombinationen

$$\begin{aligned}\pi_- &= (\pi_a - \pi_b) / \sqrt{2} \\ \pi_+ &= (\pi_a + \pi_b) / \sqrt{2}\end{aligned}\quad (3)$$

mit σ - oder σ^* -Orbitalen in Wechselwirkung, so resultiert eine Aufspaltung der sonst (zufällig) entarteten Orbitale π_- , π_+ . Auch hier kann je nach der relativen Grösse und dem Vorzeichen der Überlappungsintegrale $\langle \pi_+ | \sigma \rangle$ und $\langle \pi_- | \sigma \rangle$ die Differenz

$$\Delta_\pi = \varepsilon(\psi(\pi_-)) - \varepsilon(\psi(\pi_+)) \quad (4)$$

positiv oder negativ ausfallen. In (4) sind $\psi(\pi_-)$ und $\psi(\pi_+)$ wiederum jene Molekelorbitale, zu denen π_- bzw. π_+ mit grösstem Gewicht beitragen.



In der vorliegenden Arbeit werden nun Systeme untersucht, in denen beide Typen von Wechselwirkung simultan auftreten.

Das Orbitalschema der cis-konfigurierten Azogruppe. – Die Korrelation der PE.-Spektren von **1**, **2** und **3** [2] ergab, dass die Reihenfolge der drei höchstliegenden, besetzten Orbitale von **3** nach abnehmender Energie $\psi(\mathbf{n}_+)$, $\psi(\pi)$, $\psi(\mathbf{n}_-)$ ist, in Übereinstimmung mit den Voraussagen der Theorie. Es stellt sich die Frage, ob, abgesehen von der zu erwartenden Vertauschung von $\psi(\mathbf{n}_+)$ und $\psi(\mathbf{n}_-)$ (vgl. [3]), auch in der *cis*-

konfigurierten Azogruppe das π -Orbital $\psi(\pi)$ zwischen $\psi(n_-)$ und $\psi(n_+)$ zu liegen kommt, so wie dies im Falle des Diazirins **5** beobachtet wurde. Als Modellverbindung dient uns das 2,3-Diaza-norbornen **7** [6].

Eine Strukturanalyse des Δ^1 -Diazolins lieferte $R(N=N) = 1,23 \text{ \AA}$ und $\sphericalangle N=N-C \approx 113^\circ$ [7]. Nimmt man an, dass dieser Winkel in **7** um den gleichen Betrag kleiner ist als der Differenz des C=C-C-Winkels im Cyclopenten ($\sphericalangle C=C-C = 111^\circ$ [8]) und im Norbornen ($\sphericalangle C=C-C$ im Norbornadien = 108° [9]) entspricht, so erwartet man $\sphericalangle N=N-C = 111^\circ$. Die Elektronenbeugung am gasförmigen **3** liefert $\sphericalangle N=N-C = 111,9^\circ$ [10] und $R(N=N) = 1,254 \text{ \AA}$. Aus diesen Daten darf man schliessen, dass **7** eine ideale Modellverbindung für eine *cis*-Azogruppe darstellt.

Die folgende Diskussion bezieht sich auf das Korrelationsdiagramm der Fig. 1, in welchem die PE.-Spektren der Verbindungen **1** bis **7** sowie **12** miteinander verglichen wurden. Die vertikalen Balken entsprechen der Lage des betreffenden Bandenmaximums (ca. vertikales Ionisationspotential I_V). Die schraffierte Fläche kennzeichnet den Bereich des PE.-Spektrums, der vom σ -Bandensystem eingenommen wird. Die Kante der Fläche entspricht der Lage des ersten Maximums dieses Systems. Die zugehörigen Ionisationspotentiale sind in der Tab. 1 zusammengestellt. Die PE.-Spektren wurden auf einem Spektrometer PS-16 der Firma *Perkin-Elmer* Ltd. (Beaconsfield) aufgenommen.

Tabelle 1. *Bandenlagen* (in eV) *der PE.-Spektren der Verbindungen 1 bis 13* $I(n_+)$, $I(n_-)$: Lage der PE.-Banden, die den Orbitalen $\psi(n_+)$, $\psi(n_-)$ (vgl. (2)) zugeordnet wurden. $I(\pi_+)$, $I(\pi_-)$: Lage der PE.-Banden, die den Orbitalen $\psi(\pi_+)$, $\psi(\pi_-)$ (vgl. (3)) zugeordnet wurden. σ -Ons.: Beginn des Anstiegs («onset») des σ -Bandensystems; σ -Max.: erstes Maximum des σ -Bandensystems. Alle Werte sind auf $\pm 0,05$ eV gerundet:

Verbindung	$I(\pi_+)$	$I(\pi_-)$	$I(n_+)$	$I(n_-)$	$I(\sigma)$		Ref.
					σ -Ons.	σ -Max.	
1	9,1 ₀				11,4	11,9	[2]
2	10,6 ₅			9,5 ₀	12,2	12,9	[2]
3	11,7 ₀		9,0 ₀	12,3		13,5	[2]
4	9,8 ₅				10,6	11,0	[17]
5	12,1 ₀		13,3 ₀	9,7 ₅			[3]
6	8,9 ₅				10,2	10,5 ₅	[11]
7	11,5 ₀		12,0	8,9 ₀	12,4	12,6	
8						9,5	
9	8,7 ₀					9,8	
10		9,0 ₀				10,0 ₅	
11	8,6 ₅	9,8 ₀				10,4	
12	11,3 ₀		10,4 ₅	8,9 ₀		11,5	
13	9,4 ₅	11,8 ₀	10,6 ₅	9,0 ₅		12,2	

Implizit werden wir von *Koopmans'* Theorem in der Form

$$\epsilon_J(\psi) = -I_J \quad (5)$$

Gebrauch machen, indem wir den negativen Wert der Lage I_J eines Bandenmaximums der Orbitalenergie ϵ_J desjenigen Molekelorbitals ψ gleichsetzen, aus welchem formal das Photoelektron stammt.

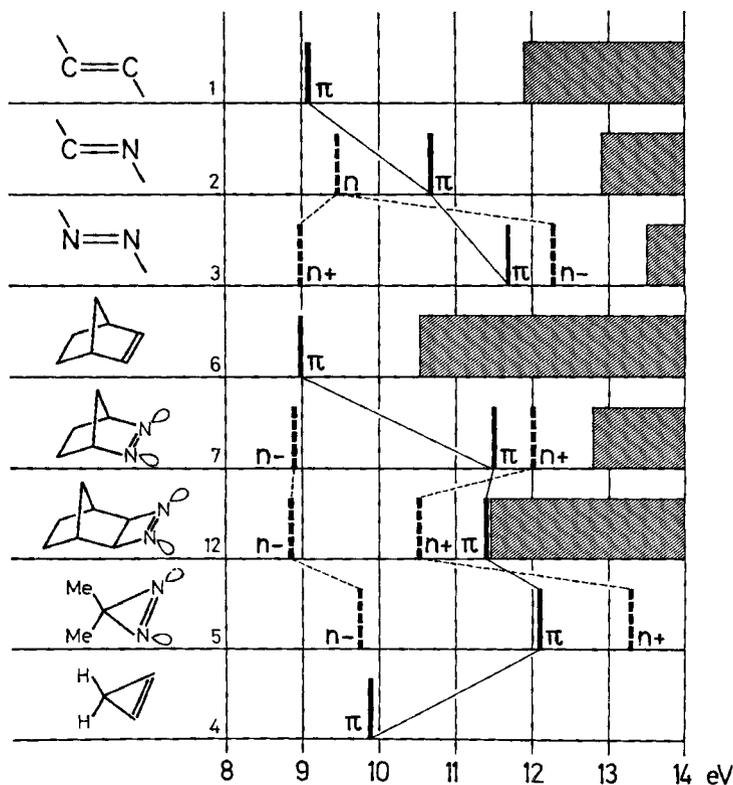


Fig. 1. Korrelationsdiagramme für die π - und n -Banden in den PE.-Spektren der Verbindungen 1 bis 7 und 12

Die Korrelation der PE.-Spektren von 1, 2 und 3 ergab (vgl. Fig. 1), dass durch den Ersatz der beiden Kohlenstoffzentren in 1 durch Stickstoffzentren die Orbitalenergie $\varepsilon(\pi)$ von $-9,1_0$ eV in 1 auf $-11,7_0$ eV in 3 [2] abgesenkt wird, was modellmässig einer Verschiebung des Coulomb-Integrals $A(\pi) = \langle \pi | \mathcal{H} | \pi \rangle$ um $\delta A(\pi) = A_{NN}(\pi) - A_{CC}(\pi) = -2,6$ eV gleichkommt. Nimmt man an, dass die gleiche Verschiebung auch für das Paar 6, 7 gilt, so erwartet man, bezogen auf $A_{CC}(\pi) = -8,9_5$ eV für 6 [11] eine π -Orbitalenergie von $A_{NN}(\pi) = -11,5$ eV für 7. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem beobachteten Wert von $I(\pi) = 11,5$ eV der zweiten Bande im Spektrum von 7. Ist somit die π -Bande im PE.-Spektrum von 7 identifiziert, so müssen die beiden n -Banden jene bei $I(n_-) = 8,9$ eV und $I(n_+) \approx 12,0$ eV sein. Dies liefert nach (1) und (5) eine Aufspaltung $\Delta_n = I(n_+) - I(n_-) = 3,1$ eV, d.h. einen Wert, der betragsmässig um ca. 0,2 eV kleiner ist als der für 3 beobachtete. Die respektive Zuordnung der ersten und der dritten Bande im PE.-Spektrum von 7 zu den Orbitalen $\psi(n_-)$ und $\psi(n_+)$ beruht auf den Ergebnissen der theoretischen Berechnungen.

Wir betrachten nun die Verbindung 12, in welcher die *cis*-Azogruppe in einen viergliedrigen Ring eingebaut ist. (Das PE.-Spektrum von 12 ist im Diagramm der später zu besprechenden Fig. 4 den Spektren der entsprechenden carbocyclischen Systeme gegenübergestellt.) Nimmt man wiederum an, dass der Ersatz der Kohlenstoff-

zentren im Kohlenwasserstoff **10** (vgl. Fig. 4) durch Stickstoffzentren das π -Ionisationspotential relativ zu $I(\pi) = 9,0_0$ eV (in **10**) um 2,6 eV nach höheren Werten verschiebt (entsprechend einem Absenken der π -Orbitalenergie von $A_{CC}(\pi)$ auf $A_{NN}(\pi)$), so erwartet man die π -Bande im PE.-Spektrum von **12** bei 11,6 eV. Im Gegensatz zu den vorher diskutierten Fällen **3**, **5** und **7** wird man deshalb zu dem Schluss gezwungen, dass im PE.-Spektrum von **12** die beiden ersten Banden bei 8,9₀ und 10,4₅ eV Ionisationsprozessen entsprechen müssen, bei welchen das Photoelektron eines der beiden Orbitale $\psi(n_-)$, $\psi(n_+)$ verlässt. Die in (1) definierte Aufspaltung $\Delta_n = I(n_+) - I(n_-) = 10,4_5 - 8,9_0 = 1,5_5$ eV ist nun überraschenderweise wesentlich kleiner geworden als in **3**, **5** oder **7**. Dieses Ergebnis wird auch durch die weiter unten angegebene Analyse des PE.-Spektrums von **13** bestätigt (vgl. Fig. 4), die eine Aufspaltung $\Delta_n = I(n_+) - I(n_-) = 1,6_0$ eV liefert.

Zusammenfassend ergibt sich somit folgendes Bild:

Verbindung	Konfiguration	\sphericalangle N=N-C	Δ_n (eV)
3	<i>trans</i>	112° [10]	-3,3 ₀
7	<i>cis</i>	111°	3,1 ₀
12	<i>cis</i>	95°	1,5 ₅
13	<i>cis</i>	95°	1,6 ₀
5	<i>cis</i>	65,5° [12]	3,5 ₅

(6)

Aus dieser Zusammenstellung lassen sich zwei Folgerungen ablesen:

a) Für einen Winkel von ca. 110° ist der Betrag $|\Delta_n|$ für die *cis*- und die *trans*-konfigurierte Azogruppe etwa gleich gross.

b) Für eine *cis*-konfigurierte Azogruppe, die in einen n-gliedrigen Ring eingebaut ist, hängt Δ_n stark vom Winkel N=N-C ab. Die Aufspaltung Δ_n wird minimal ($\sim 1,5$ eV), wenn \sphericalangle N=N-C $\approx 90^\circ$, d. h. wenn die Azogruppe einem Vierring angehört.

Eine Parabel, die durch die Werte des Winkels N=N-C und die Aufspaltung Δ_n der Verbindungen **5**, **7** und **12** definiert ist, besitzt die Form $\Delta_n = 1,4 \text{ eV} + 3,73 \cdot 10^{-3} (89,5 - \sphericalangle \text{N=N-C})^2 \text{ eV}$. Ihr Minimum liegt demnach bei $\sphericalangle \text{N=N-C} = 89,5^\circ$; der dazugehörige Wert der Aufspaltung beträgt $\Delta_n = 1,4 \text{ eV}$.

Es soll nun gezeigt werden, dass dieses Verhalten den Voraussagen entspricht, die sich aus Molekelorbital-Modellen herleiten lassen.

In Fig. 2 ist das Verhalten der Orbitale $\psi(n_+)$, $\psi(n_-)$ und $\psi(\pi)$ des Diimids (H-N=N-H) angegeben, wie es sich als Funktion des Bindungswinkels $\varphi = \sphericalangle \text{H-N=N}$ im Rahmen einer MINDO/2 SCF Berechnung [13] ergibt. Dabei wurde angenommen, dass die durch φ gekennzeichnete Verbiegung so durchgeführt wird, dass in der *trans* (*cis*)-Verbindung die Symmetrie C_{2h} (C_{2v}) erhalten bleibt.

Wie ersichtlich, ist im *trans*- bzw. *cis*-Diimid das oberste besetzte Orbital $\psi(n_+)$ bzw. $\psi(n_-)$, entsprechend der Zuordnung eines negativen, bzw. positiven Vorzeichens zu Δ_n . Während die Abhängigkeit der Orbitalenergien $\epsilon(\psi(n_+))$ im *trans*-Diimid und $\epsilon(\psi(n_-))$ im *cis*-Diimid vom Winkel φ sehr ähnlich ist, verhalten sich die tiefer liegenden Orbitale $\psi(n_-)$ bzw. $\psi(n_+)$ des *trans*- bzw. *cis*-Diimids deutlich verschieden. So beobachtet man, dass $\epsilon(\psi(n_-))$ des *trans*-Diimids stark von φ abhängig und bei $\varphi \approx 120^\circ$ ein Minimum durchläuft, während $\epsilon(\psi(n_+))$ des *cis*-Diimids weitgehend von φ unab-

hängig ist. Die Konsequenz dieses unterschiedlichen Verhaltens ist, dass im Falle der *trans*-Verbindung der Betrag von Δ_n in Funktion von φ ein flaches Maximum durchläuft, im Falle der *cis*-Verbindung aber ein deutliches Minimum (vgl. Fig. 2).

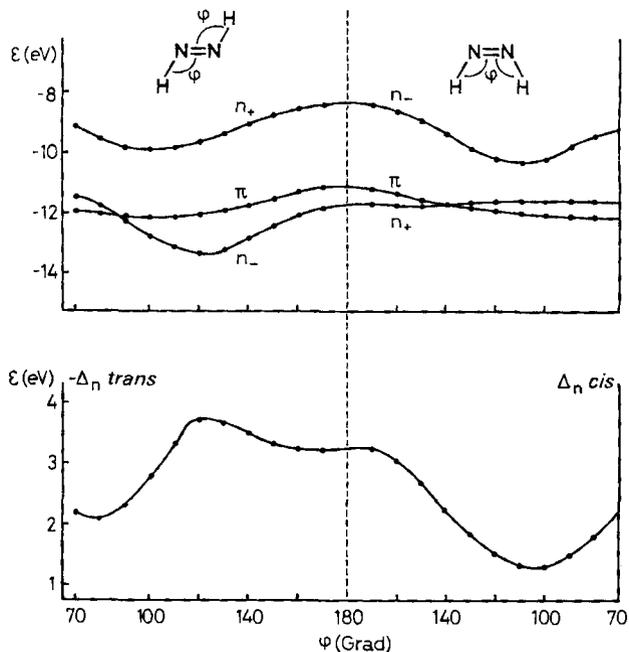


Fig. 2. Abhängigkeit der Orbitalenergien der $\psi(n_+)$, $\psi(n_-)$ und $\psi(\pi)$ -Orbitale (oben) sowie (unten) der Energiedifferenz Δ_n (vgl. Formel (1)) für *cis*- und *trans*-Diimid vom H-N=N Winkel (MINDO/2-Berechnungen)

Das im wesentlichen gleiche Verhalten von Δ_n in Abhängigkeit von φ bei der oben beschriebenen Deformation des *cis*- bzw. *trans*-Diimids kann auch den EHT-Berechnungen [14] von *Gimarc* [15] entnommen werden. Dort wurde auch darauf hingewiesen, dass das unterschiedliche Verhalten in Funktion von φ des jeweils tiefer liegenden n-Orbitals (d.h. n_- im Falle des *trans*-Diimids bzw. n_+ im Falle des *cis*-Diimids (vgl. Fig. 2)) auf die Präsenz eines tieferliegenden, totalsymmetrischen σ -Orbitals zurückzuführen ist. Dieses führt im Falle der *cis*-Biegung zu einer 'through-bond'-Wechselwirkung zwischen den Basisorbitalen n_1 und n_2 (vgl. (2)), was zu einer Destabilisierung von n_+ und somit von $\psi(n_+)$ führt und ein Absinken dieses Orbitals – wie es für $\psi(n_-)$ des *trans*-Diimids beobachtet wird – verhindert. Im Falle des *trans*-konfigurierten Diimids ist eine solche Wechselwirkung mit n_- aus Symmetriegründen nämlich nicht möglich. Gestützt auf diese Modellrechnungen ist somit zu erwarten, dass Δ_n in den PE.-Spektren von **12** und **13** kleiner ist als in den Spektren von **5** und **7**, was in der Tat beobachtet wird.

Eine zusätzliche Stütze erfährt diese Voraussage durch die Berechnung der Orbitalschemata der Modellverbindungen Δ^1 -Diazirin (**14**), Δ^1 -Diazetin (**15**) und Δ^1 -Dia-

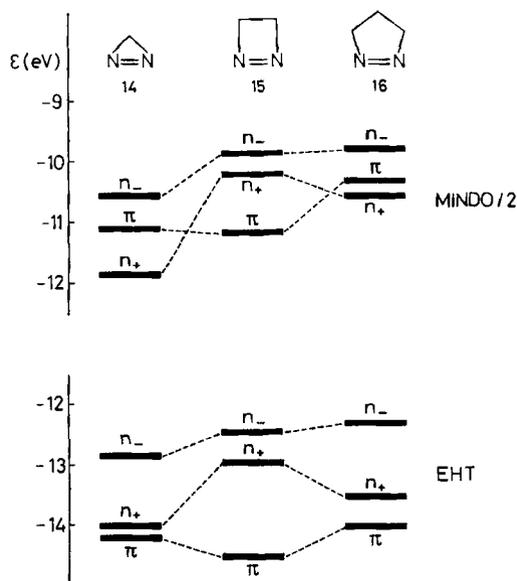


Fig. 3. *MINDO/2* (oben) und *EHT* (unten) Ergebnisse für die Orbitalenergien $\epsilon(\psi(n_-))$, $\epsilon(\psi(n_+))$ und $\epsilon(\psi(\pi))$ der Modellverbindungen **14** bis **16**

zolin (**16**) nach dem EHT und dem MINDO/2 Verfahren, die in Fig. 3 zusammengestellt sind. Nach beiden Modellrechnungen wird vorausgesagt, dass Δ_n in **15** wesentlich kleiner sein muss als in **14** und **16**:

	N=N 14	N=N 15	N=N 16	
MINDO/2:	$\epsilon(\psi(n_-))$	-10,57	- 9,85	- 9,77 eV
	$\epsilon(\psi(n_+))$	-11,70	-10,20	-10,54 eV
	Δ_n	1,13	0,35	0,77 eV
EHT:	$\epsilon(\psi(n_-))$	-12,85	-12,43	-12,29 eV
	$\epsilon(\psi(n_+))$	-14,02	-12,96	-13,50 eV
	Δ_n	1,17	0,53	1,21 eV

(8)

Die Orbitale des Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonadiens und seines 3,4-Diaza-Analogs. – Es wurde bereits in vorhergehenden Arbeiten dieser Reihe gezeigt, dass auch zwischen räumlich getrennten π -Orbitalen (π_a , π_b) mit vernachlässigbarem Überlappungsintegral $\langle \pi_a | \pi_b \rangle \approx 0$ beträchtliche 'through bond' Wechselwirkungen auftreten können [5]. Der Kohlenwasserstoff **11** und sein Diaza-Analogon **13** sind weitere Beispiele für diesen Typ von Wechselwirkung, wobei bemerkenswert ist, dass sich im Falle von **11** die Konsequenzen der dadurch erzwungenen Orbital-Sequenz auch im Bereich der photochemischen Reaktivität verfolgen lässt [16].

In Fig. 4 ist das Korrelationsdiagramm der PE.-Spektren von **8** bis **13** sowie zu Vergleichszwecken von **1** bis **3** angegeben (vgl. Tab. 1).

In Übereinstimmung mit den Beobachtungen an den PE.-Spektren anderer Kohlenwasserstoffe [11], verschiebt sich das in Fig. 4 als schraffierter Bereich angegebene σ -Bandensystem mit zunehmender Zahl von Doppelbindungen nach höheren Ionisationspotentialen (8: $I(\sigma) = 9,5$ eV; 9 und 10: $I(\sigma) = 9,8$ bis $10,0_5$ eV; 11: $I(\sigma) =$

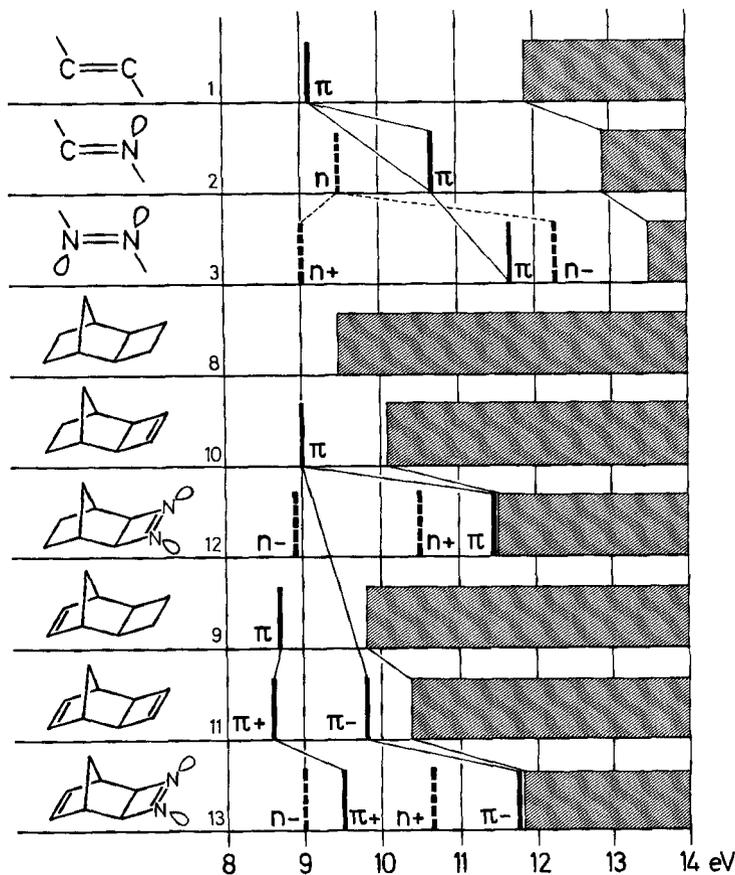


Fig. 4. Korrelationsdiagramm für die π - und n -Banden in den PE. Spektren der Verbindungen 1 bis 3 und 8 bis 13

10,4 eV). Die zusätzliche Verschiebung, die beim Ersatz der zwei doppelgebundenen Kohlenstoffatome durch zwei Stickstoffatome eintritt (10 \rightarrow 12 und 11 \rightarrow 13) beträgt 1,5 bis 1,8 eV, d.h. etwa gleich viel wie im Falle der Paare 1 \rightarrow 3 (1,6 eV) und 6 \rightarrow 7 (2,2 eV).

Dem PE.-Spektrum von 9 entnimmt man, dass $A_{CC}(\pi_a) = -8,7$ eV beträgt, ein Wert der um 0,3 eV über $A_{CC}(\pi_b) = -9,0$ eV, der Basis- π -Orbitalenergie in 10 liegt. Diese Reihenfolge entspricht derjenigen, die in den Cycloalken-PE.-Spektren gefunden wurde [17]. Um die für 11 beobachteten Lagen der beiden π -Banden zu deuten, machen wir die Annahme, dass die Differenz der Energien der lokalisierten Basis- π -

Orbitale auch in **11** erhalten bleibt: $A'_{CC}(\pi_a) - A'_{CC}(\pi_b) = A_{CC}(\pi_a) - A_{CC}(\pi_b) = 0,3 \text{ eV}$. Ausserdem soll die Aufspaltung symmetrisch bezüglich $(A'_{CC}(\pi_a) + A'_{CC}(\pi_b))/2$ sein. Eine weitere Annahme ist, dass die für die 'through bond'-Wechselwirkung mit den bindenden (σ) und antibindenden (σ^*) σ -Orbitalen der Bindungen 1–2 und 5–6 ausschlaggebenden Überlappungsintegrale vom Typ $\langle \pi | \sigma \rangle$ bzw. $\langle \pi | \sigma^* \rangle$ für π_a und π_b in etwa gleich gross sind. Eine solche Annahme entspricht der Erfahrung, die z.B. anhand der PE.-Spektren des anti-Tricyclo-[4.2.0.0^{2,6}]octadiens [5] gemacht wurde. Im schematischen Korrelationsdiagramm der Fig. 5 sind die Basisorbitalener-

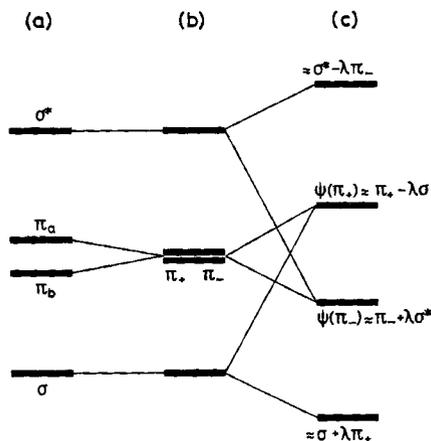


Fig. 5. Korrelationsdiagramme für das Zustandekommen der Orbitalsequenz im Dien **11**

gien $A'_{CC}(\pi_a)$ und $A'_{CC}(\pi_b)$ unter (a) eingetragen. Der erste Schritt von (a) nach (b) im Diagramm entspricht der Bildung der Linearkombinationen (3), die wegen der fehlenden 'through space'-Wechselwirkung entartet sind (Orbitalenergie $\varepsilon(\pi_+) = \varepsilon(\pi_-) = (A'_{CC}(\pi_a) + A'_{CC}(\pi_b))/2 = -9,23 \text{ eV}$). Dieser Wert liegt um $-0,38 \text{ eV}$ tiefer als das Mittel aus $A_{CC}(\pi_a)$ und $A_{CC}(\pi_b)$, den aus den PE.-Spektren von **9** und **10** berechneten Basis-Orbitalenergien (vgl. [5]).

Unter diesen Voraussetzungen kann die 'through bond' Wechselwirkung zwischen π_a und π_b formal in einem Wechselwirkungsterm B zusammengefasst werden, der das Mischen der Linearkombinationen π_+ und π_- mit den σ -Orbitalen σ und σ^* simuliert, so wie dies im Diagramm der Fig. 5 als Schritt (b) \rightarrow (c) angegeben ist. Ausgehend von $A'_{CC}(\pi_a) = -9,08 \text{ eV}$ und $A'_{CC}(\pi_b) = -9,38 \text{ eV}$ erhält man aus den Daten für **11** den Wert $B = 0,56 \text{ eV}$.

Nimmt man an, dass die Wechselwirkung zwischen π_a und π_b in **13** ebenfalls durch $B = 0,56 \text{ eV}$ beschrieben wird, so erhält man aus dem PE.-Spektrum dieser Verbindung: $A'_{CC}(\pi_a) = -9,59 \text{ eV}$; $A'_{NN}(\pi_b) = -11,66 \text{ eV}$. Beide Orbitalenergien liegen erwartungsgemäss tiefer als in **11**, und zwar $A'_{CC}(\pi_a)$ um $-0,5 \text{ eV}$ und $A'_{NN}(\pi_b)$ um $-2,3 \text{ eV}$, letzterer ein Wert, der mit den entsprechenden Verschiebungen in den Paaren **1, 3** ($-2,6 \text{ eV}$) und **6, 7** ($-2,5_5 \text{ eV}$) zu vergleichen ist. Die Annahme, dass eine praktisch reine 'through bond'-Wechselwirkung vorliegt, d.h. dass B eine positive Grösse ist, führt dazu, dass das Orbital $\psi(\pi_+)$ über dem Orbital $\psi(\pi_-)$ zu liegen kommt.

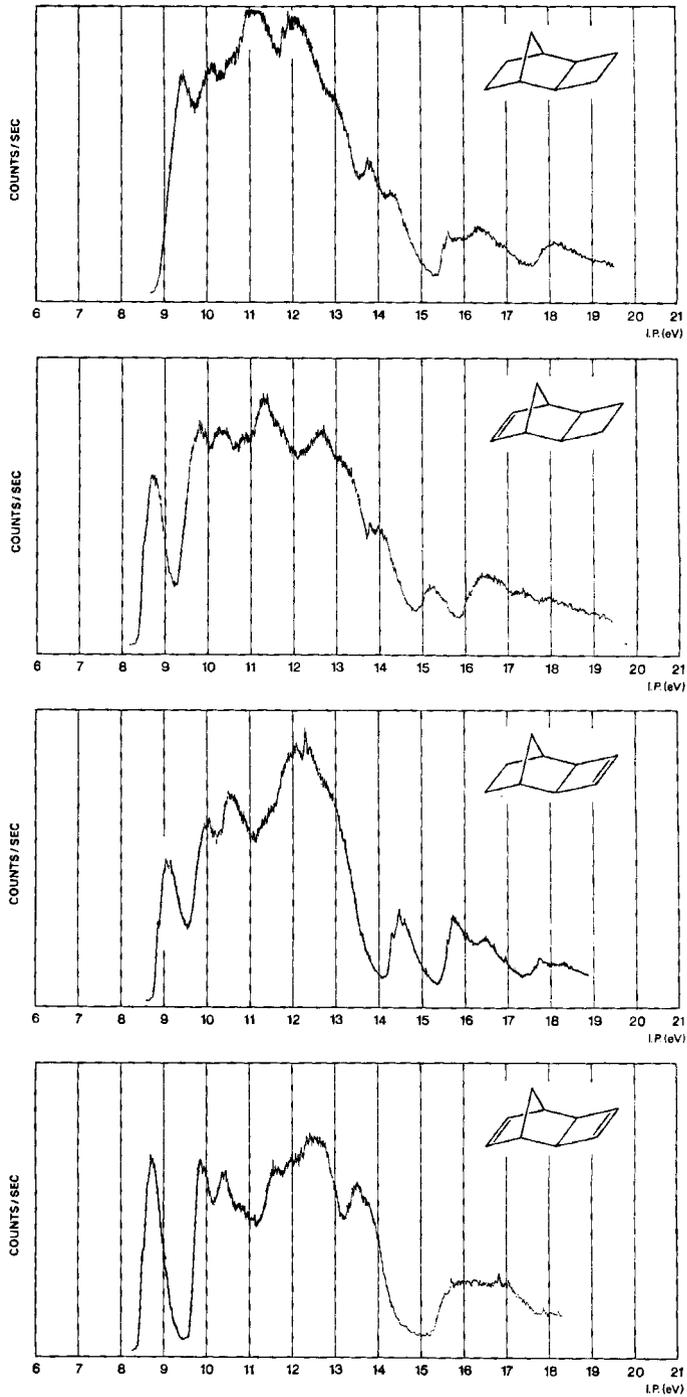


Fig. 6. PE.-Spektren der Kohlenwasserstoffe 8 bis 11

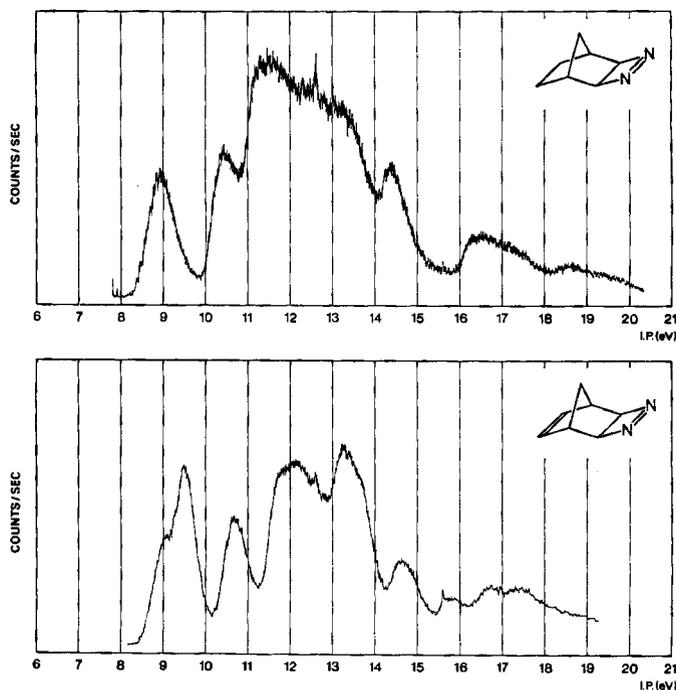


Fig. 7. PE-Spektren der Diazaverbindungen **12** und **13**

Wie uns Prof. D. C. Frost und Dr. J. C. Bünzli nach Abschluss der vorliegenden Arbeit mitgeteilt haben, wurde von Ihnen ebenfalls die Verbindung **7** untersucht. Ihre Werte decken sich mit unseren innerhalb der üblichen Fehlergrenzen: $I(n_-) = 8,96$ eV; $I(\pi) = 11,53$ eV; $I(n_+) = 11,91$ eV [19].

Wir danken Herrn Prof. T. Koenig für die Überlassung einer Probe von 2,3-Diazanorboren (**7**).

Die vorliegende Arbeit ist Teil Nr. 55 des Projekts SR 2.477.71 des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung. Ferner wurde sie von den Firmen Ciba-Geigy AG, F. Hoffmann-La Roche & Co AG und Sandoz AG (Basel) unterstützt.

Experimenteller Teil

Die HeI-PE-Spektren der Verbindungen **8** bis **13** sind in den Fig. 6 und 7 dargestellt. Sie wurden auf einem modifizierten PS-16 Spektrometer der Firma Perkin-Elmer Ltd. (Beaconsfield, England) aufgenommen, dessen Spezifikationen weitgehend den Angaben von Turner [18] entsprechen. Die entsprechenden Ionisationspotentiale sind in Tab. 1 angegeben.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. Haselbach, A. Mannschreck & W. Seitz, Helv., im Druck.
- [2] E. Haselbach & E. Heilbronner, Helv. 53, 684 (1970); E. Haselbach, J. A. Hashmall, E. Heilbronner & V. Hornung, Angew. Chem. 81, 897 (1969); Int. Ed. 8, 878 (1969).
- [3] E. Haselbach, E. Heilbronner, A. Mannschreck & W. Seitz, Angew. Chem. 82, 879 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. 9, 902 (1970).
- [4] R. Hoffmann, Acc. chem. Research 4, 1 (1971).

- [5] *R. Hoffmann, E. Heilbronner & R. Gleiter*, J. Amer. chem. Soc. **92**, 706 (1970); *P. Bruckman & M. Klessinger*, Angew. Chem. **84**, 543 (1972); *R. Gleiter, E. Heilbronner, M. Hekman & H. D. Martin*, Chem. Ber. **106**, 28 (1972); *Ch. Batich, P. Bischof & E. Heilbronner*, J. Electron Spectrosc. **1**, 333 (1972/73); *R. Gleiter, E. Heilbronner, L. A. Paquette, G. L. Thompson & R. E. Wingard, Jr.*, Tetrahedron **29**, 565 (1973); *E. Heilbronner*, Israel J. Chem. **10**, 143 (1972); siehe auch [11].
- [6] *P. G. Gassmann, K. T. Mansfield, G. N. Taylor & K. B. Wiberg*, Org. Synthesis **49**, 1 (1969); *M. Heyman, V. T. Bandurco & J. P. Snyder*, Chem. Commun. **1971**, 297.
- [7] *L. Calglioti, E. Foresti & L. Riva di Sanseverino*, Tetrahedron Letters **1970**, 1347.
- [8] *M. I. Davis & T. W. Muecke*, J. phys. Chemistry **74**, 1104 (1970).
- [9] *G. Dallinza & L. H. Toneman*, Rec. trav. chim. Pays Bas **87**, 805 (1968).
- [10] *C. H. Chang, R. F. Porter & S. H. Bauer*, J. Amer. chem. Soc. **92**, 5313 (1970).
- [11] *P. Bischof, J. A. Hashmall, E. Heilbronner & V. Hornung*, Helv. **52**, 1745 (1969).
- [12] *L. Pierce & Sr. V. Dobyms*, J. Amer. chem. Soc. **84**, 2651 (1962).
- [13] *M. J. S. Dewar & E. Haselbach*, J. Amer. chem. Soc. **92**, 590 (1970); *N. Bodor, M. J. S. Dewar, A. Harget & E. Haselbach*, *ibid.* **92**, 3854 (1970); *J. N. Murrell & A. Harget*, 'Semiempirical SCF-MO Theory of Molecules', Wiley, New York (1972).
- [14] *R. Hoffmann*, J. chem. Physics **39**, 1397 (1963).
- [15] *B. M. Gimarc*, J. Amer. chem. Soc. **92**, 266 (1969).
- [16] *E. Haselbach & W. Eberbach*, Helv. **56**, 1944 (1973).
- [17] *P. Bischof & E. Heilbronner*, Helv. **53**, 1677 (1970).
- [18] *D. W. Turner*, Proc. Roy Soc. [London] **A 307**, 15 (1968).
- [19] *D. C. Frost & J. C. Bünzli*, persönliche Mitteilung.

200. The Photolysis of Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonadiene: Support of a Dougherty 'Type N' Mechanism from Photoelectron Spectroscopical Studies

by **Edwin Haselbach**

Physikalisch-Chemisches Institut, Universität Basel (Switzerland)

and **Wolfgang Eberbach**

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg (Western Germany)

(7. 6. 73)

Summary. In earlier work on the photolysis of derivatives of tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonadiene (I), the intermediacy of a biallyl-like structure has been postulated which is formed by C₁-C₂ bond cleavage of I in its first excited state. This mechanism is now supported by the results of photoelectron spectroscopical studies on I and its two dihydroderivatives. Further support is gained from the theoretically calculated *Ehrensön* C₁-C₉-bond indices for the ground and the first excited state of these molecules. While the results for I in principle can be rationalized on the (one-electron) basis of 'through bond' interaction between the two π -bonds, the absence of C₁-C₂ photocleavage for a substituted tricyclo[4.2.2.0^{2,5}]decadiene also requires consideration of an (all-electron) thermochemical driving force.

Derivatives of tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonadiene (I) upon irradiation yield the isomeric tricyclic system II, and in some cases III [1]¹⁾.

From the substituent effects on the general course of the photoreaction, as well as from the substitution pattern in the products, it was concluded that the (biallyl)-radi-

¹⁾ Photochemical studies with the unsubstituted hydrocarbon I are currently under way.