

δ 5,95 (s, 2H, Methylendioxy); δ 6,51 (s, 1H, Vinylproton); δ 6,69 (s, 1H, Benzyliden-3); δ 7,20, 7,39 (2d, 8 Hz, 2H, Phthalan-6,7); δ 7,70 (s, 1H, Benzyliden-6).

Wir danken der physikalisch-chemischen Abteilung der *F. Hoffmann-La Roche AG*, Basel, unter Leitung von Herrn Prof. Dr. *W. Boguth* für analytische und spektroskopische Daten herzlichst.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Letzte Mitteilung auf diesem Gebiet: *W. Klötzer, S. Teitel & A. Bossi*, *Helv. 55*, 2228 (1972).
 [2] *M. & M. Polonovski*, *Bull. Soc. chim. France 47*, 361 (1930).
 [3] *K. W. Bentley & A. W. Murray*, *J. chem. Soc. 1963*, 2491.

225. Bemerkung zur Gleichheit der Aufspaltungen ΔI
(zwischen den ersten beiden π -Ionisationspotentialen) und ΔE
(zwischen den entsprechenden $\pi^* \leftarrow \pi$ Übergangsenergien)
des Spiro[4,4]nonatetraens

Vorläufige Mitteilung

von **Christopher Batich, Edgar Heilbronner** und **Martin F. Semmelhack**

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel, Klingelbergstr. 80, 4056 Basel,
 und Department of Chemistry, Cornell University, Ithaca, New York 14850

(14. VIII. 73)

Summary. For a given molecule *M*, the difference ΔI between the first two vertical ionization potentials $I_{v,1}$ and $I_{v,2}$ (from MOs ψ_1 and ψ_2) and ΔE between the corresponding singlet-singlet excitation energies E_1 and E_2 (transitions $\psi_{-1} \leftarrow \psi_1$, $\psi_{-1} \leftarrow \psi_2$) are related by $\Delta E = \Delta I - (J_{2,-1} - J_{1,-1}) - 2(K_{1,-1} - K_{2,-1})$, using *Koopmans* approximation. A simple MO model suggests that under certain conditions of symmetry and quasi-alternancy (e.g. in spiro[4,4]nonatetraene **1**) the bracketed differences between the *Coulomb*- and exchange-integrals should vanish to first order, thus leading to the simple (almost) equality $\Delta E = \Delta I$. It is shown that the results from a photoelectron- and electron-spectroscopic investigation of **1** support this conclusion *i.e.* $\Delta I = 1.23$ eV, $\Delta E = 1.19$ to 1.23 eV.

Es seien ψ_1 und ψ_2 die beiden obersten besetzten MO einer Molekel *M* ($\psi_1 \equiv \text{HOMO}$) und ψ_{-1} dessen unterstes unbesetztes MO ($\psi_{-1} \equiv \text{LUMO}$). In der von *Koopmans* [1] vorgeschlagenen Näherung betragen die ersten beiden vertikalen Ionisationspotentiale von *M* $I_{v,1} = -\varepsilon(\psi_1) \equiv -\varepsilon_1$ bzw. $I_{v,2} = -\varepsilon(\psi_2) \equiv -\varepsilon_2$ und ihre Aufspaltung ist demzufolge $\Delta I = I_{v,2} - I_{v,1} = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$. Promoviert man ein Elektron von ψ_1 oder ψ_2 nach ψ_{-1} , so sind für diese Anregungen innerhalb eines einfachen HMO-Schemas, welches die Wechselwirkung zwischen den Elektronen nicht explizit berücksichtigt, die Energien $E_1 = \varepsilon_{-1} - \varepsilon_1$ bzw. $E_2 = \varepsilon_{-1} - \varepsilon_2$, aufzuwenden. Da auch hier eine Aufspaltung zwischen den beiden entsprechenden Banden des Elektronenspektrums im Betrag von $\Delta E = E_2 - E_1 = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$ vorausgesagt wird, würde man anhand dieses sehr vereinfachten Modells erwarten, dass die Beziehung

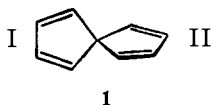
$$\Delta E = \Delta I \quad (1)$$

zumindest in erster Näherung für den Grossteil der Molekeln gilt. Dies ist nun keineswegs der Fall. Ausgehend von den wohlbekannten Matrix-Elementen des *Hamilton-Operators* für den Grundzustand und die einfach angeregten Singulett-Zustände von M (vgl. z.B. [2]) erhält man nämlich [3]

$$\Delta E = \Delta I - (J_{2,-1} - J_{1,-1}) - 2(K_{1,-1} - K_{2,-1}), \quad (2)$$

worin die *Coulomb*- und Austausch-Integrale ($J_{r,s}$ bzw. $K_{r,s}$) ihre übliche Bedeutung haben (vgl. z.B. [2]). Da nun im allgemeinen $J_{2,-1} - J_{1,-1} \neq 0$ und $K_{1,-1} - K_{2,-1} \neq 0$ sind, kann Beziehung (1) nur in Ausnahmefällen, nämlich bei zufälliger Kompensation der zusätzlichen Terme in (2), zutreffen. Bedeutung und Aussagemöglichkeiten von (2) sind von *Haselbach et al.* [3] [4] diskutiert worden.

Man kann sich nun die Frage stellen, welche strukturellen Voraussetzungen M erfüllen muss, damit die Differenzen $J_{2,-1} - J_{1,-1}$ und $K_{1,-1} - K_{2,-1}$, jede für sich, voraussagbar Null oder zumindest sehr klein werden. Am Beispiel des Spiro[4,4]nonatetraens (1) [5] soll kurz erläutert werden, welcher Art diese Voraussetzungen unter anderem sein können, ohne dass hier auf Einzelheiten eingetreten wird (vgl. [6]).



Bezüglich der Symmetrie D_{2d} von **1** ist $\psi_1 \equiv 1a_2(\pi)$ und $\psi_2 \equiv 1b_1(\pi)$ während das Niveau ε_{-1} entartet ist, so dass anstelle von ψ_{-1} das MO-Paar $\psi_{-1}, \psi_{-2} \equiv 8e(\pi^*)$ tritt. Die MO $\psi_1, \psi_2, \psi_{-1}$ und ψ_{-2} sind in guter Näherung Linearkombinationen der semilokalisierten π -MO $\Phi_{R,1}$ bzw. $\Phi_{R,-1}$ der *cis*-Dien-Teilsysteme $R = I$ und II: $\psi_1 = (\Phi_{I,1} - \Phi_{II,1})/\sqrt{2}$, $\psi_2 = (\Phi_{I,1} + \Phi_{II,1})/\sqrt{2}$, $\psi_{-1} = (\Phi_{I,-1} + \Phi_{II,-1})/\sqrt{2}$ und $\psi_{-2} = (\Phi_{I,-1} - \Phi_{II,-1})/\sqrt{2}$. Wegen der Alternanz der Teilsysteme I und II genügen die semilokalisierten MO der Bedingung $\Phi_{R,1}^2 = \Phi_{R,-1}^2$. Obschon Spirokonjugation [7–8] zwangsläufig zum Verlust der Alternanz führt [7], lässt sich leicht zeigen, dass die dadurch verursachten Unterschiede in den einander entsprechenden Linearkombinationen ψ_1, ψ_{-1} und ψ_2, ψ_{-2} gering sind und somit in guter Näherung $\psi_1^2 \approx \psi_2^2 \approx \psi_{-1}^2 \approx \psi_{-2}^2$ gilt. Dies führt zu $J_{1,-1} \approx J_{1,-2} \approx J_{2,-1} \approx J_{2,-2}$, so dass die Differenzen zwischen zwei dieser *Coulomb*-Integrale praktisch Null werden.

Photoelektronen- (PES) und Elektronen-Spektrum (ES) von Spiro-[4,4]nonatetraen (1)

PES:	Orbital ψ_j	$I_{v,j}$ (eV)	
	$\psi_1 \equiv 1a_2(\pi)$	7,99	} $\Delta I = I_{v,2} - I_{v,1} = 1,23$ eV
	$\psi_2 \equiv 1b_1(\pi)$	9,22	
	$\psi_3 \equiv 7e(\pi)$	10,6	
ES:	Konfiguration	E_j (V)	
	$8e(\pi^*) \leftarrow 1a_2(\pi)$	4,11 ^{a)} 4,20 ^{b)}	} $\Delta E = E_2 - E_1 = 1,23$ eV ^{a)} 1,19 eV ^{b)}
	$8e(\pi^*) \leftarrow 1b_1(\pi)$	5,34 ^{a)} 5,39 ^{b)}	

^{a)} Lösungsmittel: *n*-Hexan [5].

^{b)} Gasphase.

Die Produkte der irreduziblen Darstellungen von D_{2d} genügen der Bedingung $A_2 \times E = B_1 \times E = E$, so dass die einfach angeregten Konfigurationen $8e(\pi^*) \leftarrow 1a_2(\pi)$ und $8e(\pi^*) \leftarrow 1b_1(\pi)$ sowie die dazugehörigen Übergangsdichten zur gleichen irreduziblen Darstellung E gehören. Dies und die Quasi-Alternanz der MO-Paare ψ_1, ψ_{-1} und ψ_2, ψ_{-2} führt, wie eine einfache Rechnung zeigt, notwendigerweise dazu, dass auch die Differenzen der Austausch-Integrale $K_{r,s}$ Null bzw. sehr klein werden.

Man kommt somit zum Schluss, dass im Falle von **1** wegen der D_{2d} -Symmetrie des Systems und der durch die Spirokonjugation erzwungenen Sequenz... $1b_1(\pi)$, $1a_2(\pi)$, $8e(\pi^*)$... der MO, sowie deren Quasi-Alternanz, die Klammerausdrücke in (2) verschwinden und deshalb aus den genannten Gründen die einfache Beziehung (1) ausnahmsweise gelten muss. Wie die Daten der Tabelle zeigen, ist dies der Fall.

Vorliegende Mitteilung ist Teil Nr. 59 aus dem Projekt 2.477.71 des *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung*. Wir danken den Firmen *Ciba-Geigy AG*, *F. Hoffmann-La Roche & Co. AG* und *Sandoz AG* für ihre Unterstützung.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *T. Koopmans*, *Physica* 1, 104 (1934).
- [2] *C. C. J. Roothaan*, *Rev. Mod. Phys.* 23, 69 (1951); *J. A. Pople*, *Proc. Roy. Soc. A* 68, 81 (1955); *J. N. Murrell*, 'The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules', Methuen & Co. Ltd., London, 1963; *L. Salem*, 'Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems', W. A. Benjamin Inc., New York, 1966.
- [3] *E. Haselbach & A. Schmelzer*, *Helv.* 54, 1575 (1971).
- [4] *E. Haselbach & A. Schmelzer*, *Helv.* 55, 1745, 3130 (1972); *E. Haselbach, Z. Lanyiova & M. Rossi*, *Helv.* (im Druck); *E. Heilbronner, J. P. Maier & E. Haselbach*, 'UV-Photoelectron Spectra of Heterocyclic Compound's in 'Physical Methods in Heterocyclic Chemistry' (A. Katritzky, Edit.), Academic Press (im Druck).
- [5] *M. F. Semmelhack, J. S. Foos & S. Katz*, *J. Amer. chem. Soc.* 94, 8637 (1972).
- [6] *C. Batich, E. Heilbronner, E. Rommel & M. F. Semmelhack*, *J. Amer. chem. Soc.*, in Vorbereitung.
- [7] *H. E. Simmons & T. Fukunaga*, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 5208 (1967).
- [8] *R. Hoffmann, A. Imamura & G. Zeiss*, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 5215 (1967).

First International Meeting on Tryptophan Metabolism: Biochemistry, Pathology and Regulation

organized by:

ISTRY International Study Group for Tryptophan Research

Padova, May 2–4, 1974

Further informations: Sign. Dr. Graziella Allegri, Istituto di Chimica Farmaceutica, Università, 35100 Padova, via Marzolo, 5.