

Alkyl- sowie Aryllithium in Äther bei 20°C unter Bildung der Metallverbindungen (5) bzw. (6). Durch Hydrolyse bei 0°C und anschließende Amin-Eliminierung bei 25°C lassen sich aus (5) 1,2-Dihydro-pentalen (7) [gelbes, luftempfindliches und thermisch labiles Öl,  $K_p = 15^\circ\text{C}/10^{-2}$  Torr;  $\lambda_{\text{max}} = 378$  (2.68), 272 (3.70), 263 (4.04), 258 (4.08), 255 (4.09), 250 (4.04) nm (log  $\epsilon$ ) in n-Hexan; NMR-Spektrum (in  $\text{CCl}_4$ ): Multipletts zentriert bei  $\tau = 3.29$  (H-3, H-5), 3.96 (H-4), 4.18 (H-6), 6.93 ( $\text{H}_2$ -2), 7.39 ( $\text{H}_2$ -1) und aus (6) die entsprechenden 1,2-Dihydro-pentale (8) gewinnen.

Die Konstitution der isolierten Verbindungen (4), (7) und (8) wurde durch Elementaranalyse, UV-, NMR- und Massenspektren gesichert. Versuche zur Überführung von (3), (7) und (8) in die entsprechenden Pentalene werden zur Zeit durchgeführt.

Eingegangen am 7. August 1970 [Z 252]

## Wechselwirkung der einsamen Elektronenpaare in Pyridazin, Pyrimidin und Pyrazin<sup>[1]</sup>

Von *Rolf Gleiter, Edgar Heilbronner und Volker Hornung*<sup>[\*]</sup>

Im Orbitaldiagramm der Abbildung 1 sind die Niveaus  $\epsilon(\psi_j)$  der obersten besetzten Orbitale  $\psi_j$  des Benzols (1), Pyridins (2), Pyridazins (3), Pyrimidins (4) und Pyrazins (5) miteinander korreliert. Die Orbitalenergien  $\epsilon(\psi_1)$  ent-

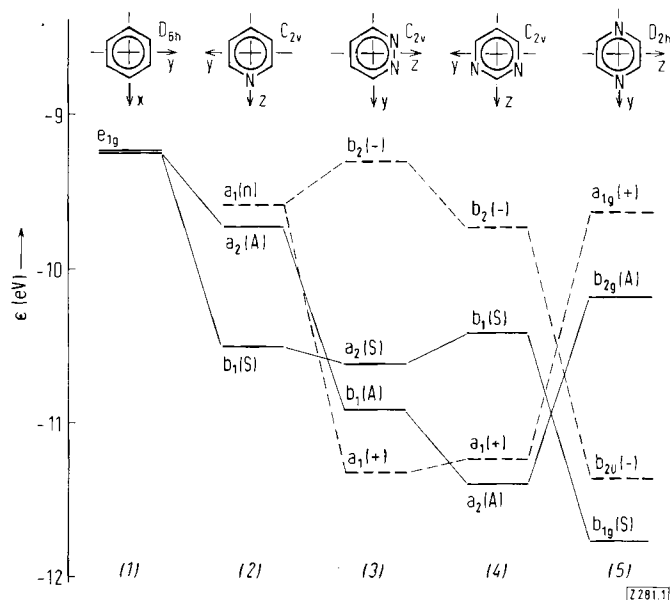


Abb. 1. Korrelationsdiagramm. Es sei darauf hingewiesen, daß sich (S) und (A) *nicht* auf die wahre Symmetrie des Moleküls beziehen, sondern ausschließlich das Stammorbital in (1) kennzeichnen aus welchem das betreffende  $\pi$ -Orbital hervorgeht.

sprechen den vertikalen Ionisationspotentialen  $I_V(J)$  (Tabelle 1), die aus hochaufgelösten Photoelektron(PE)-Spektren<sup>[2]</sup> erhalten wurden:  $\epsilon(\psi_J) = -I_V(J)$ . (Frühere Messungen vgl. z. B. <sup>[4]</sup>). Die Bezeichnung der Orbitale  $\psi_J$  legt in der üblichen Nomenklatur das Symmetrieverhalten

**Tabelle 1. Vertikale Ionisationspotentiale  $I_v(J)$  (in eV) [3].**

	$I_V(1)$	$I_V(2)$	$I_V(3)$	$I_V(4)$
(1) ( $D_{6h}$ )	9.24 $e_1 g(\pi)$			
(2) ( $C_{2v}$ )	9.59 $a_1(n, [a])$	9.73 $a_2(\pi, A, [a])$	10.50 $b_1(\pi, S)$	
(3) ( $C_{2v}$ )	9.31 $b_2(n_-)$	10.61 $a_2(\pi, S)$	10.9 [b] $b_1(\pi, A)$	11.31 $a_1(n_+)$
(4) ( $C_{2v}$ )	9.73 $b_2(n_-)$	10.41 $b_1(\pi, S)$	11.23 $a_1(n_+)$	11.39 $a_2(\pi, A)$
(5) ( $D_{2h}$ )	9.63 $a_1 g(n_+)$	10.18 $b_{2g}(\pi, A)$	11.35 $b_{2u}(n_-)$	11.77 $b_{1g}(\pi, S)$

[a] Partiell aufgelöste Doppelbande; der Anstieg zeigt typische n-Bandenstruktur.

[b] Unsicherer Wert wegen Überlappung mit den Banden 2 und 4.

des Orbitals bezüglich der Symmetrieeoperationen der Gruppe des Moleküls fest. Die Buchstaben S und A kennzeichnen das Verhalten der beiden entarteten  $\pi$ -Orbitale  $e_S = (2\Phi_1 + \Phi_2 - \Phi_3 - 2\Phi_4 - \Phi_5 + \Phi_6)/\sqrt{12}$  und  $e_A = (\Phi_2 + \Phi_3 - \Phi_5 - \Phi_6)/2$  des Benzols bei der Spiegelung an der x,z-Ebene. Sie werden in Abbildung 1 lediglich verwendet, um die  $\pi$ -Orbitale der Systeme (2) bis (5) mit denjenigen „Stamm-Orbitalen“ des Benzols zu korrelieren, aus denen sie hervorgegangen sind. Aus den als lokalisiert gedachten Atomorbitalen  $n_1$  und  $n_2$  der beiden einsamen Elektronenpaare in (3), (4) und (5) sind zunächst die symmetriegerechten Linearkombinationen  $n_+ = (n_1 + n_2)/\sqrt{2}$  und  $n_- = (n_1 - n_2)/\sqrt{2}$  (in ZDO-Näherung) zu bilden. Diejenigen Molekülorbitale  $\psi_j$ , zu denen  $n_+$  oder  $n_-$  gekennzeichneter, sind in Abbildung 1 mit (+) bzw. (–) gekennzeichnet.

Die Zuordnung der einzelnen Banden der PE-Spektren zu  $\pi$ - bzw. zu  $n/\sigma$ -Ionisationsprozessen stützt sich sowohl auf die charakteristischen Bandenformen von  $\pi$ - bzw.  $n/\sigma$ -Banden als auch auf Modellrechnungen. Aus der Feinstruktur der beiden  $n$ -Banden von (5) läßt sich schließen, daß die erste  $n$ -Bande ( $I_V(1) = 9.63$  eV) einem Ionisationsprozeß entspricht, bei welchem das Photoelektron einem Orbital ( $a_{1g}$ ) entstammt, welches die Linearkombination  $n_+$  enthält, während dem  $n_-$  enthaltenden Orbital ( $b_{2u}$ ) die dritte Bande ( $I_V(3) = 11.35$  eV) zugeordnet werden muß<sup>[5]</sup>.

Für die Wechselwirkung zwischen den Orbitalen  $n_1$  und  $n_2$  zweier einsamer Elektronenpaare kommen primär zwei Mechanismen in Frage: a) Direkte Überlappung ("through space"), b) Wechselwirkung mit anderen bindenden und/oder antibindenden  $\sigma$ -Orbitalen des Moleküls ("through bond")<sup>[6]</sup>. Mechanismus a) führt stets zur Sequenz  $\epsilon(\psi_-)$  über  $\epsilon(\psi_+)$ , während Mechanismus b), je nach der relativen Stellung der beiden Orbitale  $n_1$ ,  $n_2$  im Molekül, zur gleichen oder zur entgegengesetzten Sequenz führen kann.

An den Molekülen (3), (4) und (5) findet man experimentell die folgenden Werte für die Aufspaltungen

$$\Delta_{\text{exp.}} = \varepsilon(\psi_-) - \varepsilon(\psi_+) = I_V(\psi_+) - I_V(\psi_-)$$

die mit denjenigen theoretischen Größen verglichen werden, die sich aufgrund des EHT-Modells<sup>[7]</sup> berechnen lassen.

	$\psi_-$	$\psi_+$	$\Delta_{\text{exp.}} (\text{eV})$	$\Delta_{\text{theor.}} (\text{eV})$
(3)	$b_2(n_-)$	$a_1(n_+)$	2.00	0.99
(4)	$b_2(n_-)$	$a_1(n_+)$	1.50	0.80
(5)	$b_{2u}(n_-)$	$a_{1g}(n_+)$	-1.72	-1.67

Wie auch qualitativ leicht einzusehen, nimmt der Beitrag zu  $\Delta$ , der auf den Mechanismus a) zurückzuführen ist, wegen des wachsenden Abstandes zwischen  $n_1$  und  $n_2$  in der Reihenfolge (3), (4), (5) ab. Im Gegensatz dazu wirkt sich der Mechanismus b) in allen drei Fällen in etwa gleich aus. Da  $\psi(n_+)$  vornehmlich mit den tieferliegenden, bindenden  $\sigma$ -Orbitalen gleichen Symmetrieverhaltens in Wechselwirkung tritt,  $\psi(n_-)$  hingegen mit den antibindenden, wird durch den Mechanismus b)  $\epsilon(\psi(n_+))$  angehoben und  $\epsilon(\psi(n_-))$  gesenkt. Dies führt in (5) zur Inversion der Orbitale  $\psi(n_+)$ ,  $\psi(n_-)$  relativ zu (3) und (4) und somit zu einem negativen

$\Delta$ -Wert. In (3) und (4) dominiert die direkte Wechselwirkung zwischen  $n_1$  und  $n_2$  (Mechanismus a)).

Abschließend seien zum Vergleich die  $\Delta$ -Werte für *trans*-Azomethan ( $\Delta = -3.3$  eV)<sup>[8]</sup> und für 3,3-Dimethyldiazirin ( $\Delta = 3.5$  eV)<sup>[9]</sup> angegeben.

Eingegangen am 27. Juli 1970 [Z 281]

[\*] Dr. R. Gleiter, Prof. Dr. E. Heilbronner und  
Dipl.-Chem. V. Hornung  
Physikalisch-Chemisches Institut der Universität  
CH-4056 Basel, Klingelbergstraße 80 (Schweiz)

[1] 15. Mitteilung über Anwendungen der Photoelektron-Spektroskopie. Diese Arbeit ist Teil des Projekts Nr. SR 2.120.69 des Schweizerischen Nationalfonds. – 14. Mitteilung: P. Bischof, R. Gleiter, E. Heilbronner, V. Hornung u. G. Schröder, *Helv. Chim. Acta*, im Druck.

[2] D. W. Turner, *Proc. Roy. Soc. (London) A* 307, 15 (1968).

[3] Die Photoelektron-Spektren wurden auf einem modifizierten PS-15-Spektrometer der Fa. Perkin Elmer Ltd. (Beaconsfield, England) aufgenommen.

[4] (2): D. W. Turner, *Tetrahedron Lett.* 1967, 3419; (2) und (5): A. D. Baker, D. Betteridge, N. R. Kemp u. R. E. Kirby, *Chem. Commun.* 1970, 286; (5): L. Åsbrink, E. Lindholm u. O. Edqvist, *Chem. Phys. Lett.* 5, 609 (1970); (2), (3), (4) und (5): D. W. Turner, *Advan. Phys. Org. Chem.* 4, 31 (1966); M. J. S. Dewar u. S. D. Worley, *J. Chem. Phys.* 51, 263 (1969). Die in diesen Arbeiten angegebenen adiabatischen Ionisationspotentiale stimmen mit den von uns erhaltenen  $I_a(J)$ -Werten innerhalb der Fehlergrenzen überein; hingegen unterscheidet sich die Zuordnung der Banden grundlegend, da Turner die Wechselwirkung zwischen  $n_1$  und  $n_2$  vernachlässigt, während sie Dewar u. Worley nur im Falle von (3) berücksichtigen.

Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen sind die PE-Spektren der Diazine erneut diskutiert worden: D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker u. C. R. Brundle: *Molecular Photoelectron Spectroscopy*. Interscience, New York 1970, S. 327.

[5] E. Heilbronner u. K. A. Muszkat, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 3818 (1970).

[6] R. Hoffmann, A. Imamura u. J. W. Hehre, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 1499 (1968); R. Hoffmann, E. Heilbronner u. R. Gleiter, *ibid.* 92, 706 (1970).

[7] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* 39, 1397 (1963); 40, 2474, 2480, 2745 (1964); *Tetrahedron* 22, 521, 539 (1966).

[8] E. Haselbach, J. A. Hashmall, E. Heilbronner u. V. Hornung, *Angew. Chem.* 81, 897 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 878 (1969); E. Haselbach u. E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* 53, 684 (1970).

[9] E. Haselbach, E. Heilbronner, A. Mannschreck u. W. Seitz, *Angew. Chem.* 82, 879 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, Nr. 11 (1970).

### Wechselwirkung der einsamen Elektronenpaare in 3,3-Dimethyl-diazirin<sup>[1]</sup>

Von Edwin Haselbach, Edgar Heilbronner, Albrecht Mannschreck und Werner Seitz<sup>[\*]</sup>

Über die photoelektron(PE)-spektroskopische Bestimmung der Wechselwirkung

$$\Delta = \epsilon(\psi(n_-)) - \epsilon(\psi(n_+))$$

zwischen den einsamen Elektronenpaaren  $n_1$  und  $n_2$  der *trans*-konfigurierten Azogruppe in Azomethan wurde bereits berichtet<sup>[2]</sup> ( $\Delta = -3.3$  eV; vgl. dazu<sup>[3]</sup>). Die Funktionen  $\psi(n_-)$  und  $\psi(n_+)$  sind jene Molekülorbitale, zu welchen die Linearkombinationen

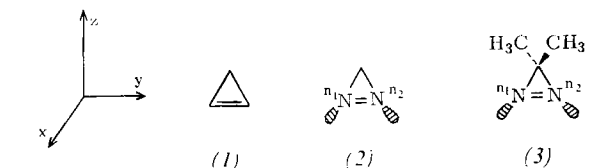
$$\begin{array}{ccc} \text{Symmetrieverhalten unter} & C_{2h} & C_{2v} \\ n_- = \frac{1}{\sqrt{2}} (n_1 - n_2) & B_u & B_2 \\ n_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (n_1 + n_2) & A_g & A_1 \end{array}$$

den größten Beitrag liefern. Wir haben nun auch die Wechselwirkung von  $n_1$  und  $n_2$  in einem Diazirin-Derivat, in welchem die *cis*-Azogruppe vorliegt, untersucht.

In Tabelle 1 sind theoretisch ermittelte Orbitalenergien  $\epsilon$  für die fünf obersten besetzten MOs des Cyclopropens (1), Diazirins (2) und 3,3-Dimethyl-diazirins (3) zusammengestellt.

Tabelle 1. Berechnete Orbitalenergien ( $-\epsilon$ ) für Cyclopropen (1), Diazirin (2) und 3,3-Dimethyl-diazirin (3) [in eV].

(1)		(2)		(3)
ab initio	MINDO/2	ab initio	MINDO/2	MINDO/2
8.97 $b_1(\pi_-)$	9.54 $b_1(\pi_-)$	10.46 $b_2(n_-)$	10.47 $b_2(n_-)$	9.72 $b_2(n_-)$
10.58 $b_2(\sigma)$	9.95 $b_2(\sigma)$	12.31 $b_1(\pi_-)$	11.17 $b_1(\pi_-)$	10.51 $b_1(\pi_-)$
12.39 $a_1(\sigma)$	10.86 $a_1(\sigma)$	14.46 $a_1(n_+)$	11.76 $a_1(\sigma)$	11.46 $a_1(\sigma)$
15.11 $b_1(\pi_-)$	14.55 $a_1(\sigma)$	16.73 $a_1(\sigma)$	13.45 $a_1(n_+)$	11.95 $a_1(n_+)$
17.12 $a_1(\sigma)$	14.72 $b_1(\pi_-)$	17.44 $b_1(\pi_-)$	15.65 $b_1(\pi_-)$	12.25 $b_1(\pi_-)$

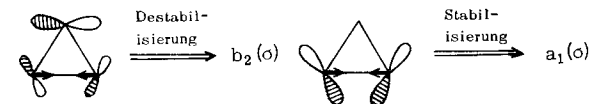


Die nach dem MINDO/2-Verfahren<sup>[4]</sup> für (2) berechnete Orbitalsequenz unterscheidet sich von derjenigen, die Wiberg et al.<sup>[5]</sup> anhand eines ab-initio-Modells erhalten, in der Reihenfolge der beiden Orbitale  $a_1(n_+)$  und  $a_1(\sigma)$ . Erfahrungsgemäß ergibt MINDO/2 für ungesättigte Systeme zu hoch liegende  $\sigma$ -Orbitale, so daß auch im Fall von (2) und (3) das Auftreten von  $a_1(\sigma)$  zwischen  $b_1(\pi_-)$  und  $a_1(n_+)$  als Artefakt der Methode zu betrachten ist<sup>[6]</sup>.

Tabelle 2. Vertikale Ionisationspotentiale  $I_v(J)$  der ersten drei Banden im Photoelektron-Spektrum des Cyclopropens (1) und 3,3-Dimethyldiazirins (3) [in eV].  $\Delta\tilde{\nu}$  = Stafflung der Feinstruktur.

	$I_v(1)$	$I_v(2)$	$I_v(3)$
(1)	9.86 ( $\Delta\tilde{\nu} \approx 1250$ cm <sup>-1</sup> )	11.02	12.7 ( $\Delta\tilde{\nu} \approx 1100$ cm <sup>-1</sup> )
(3)	9.76	12.11	13.31

Tabelle 2 enthält die PE-spektroskopisch gemessenen<sup>[6]</sup> vertikalen Ionisationspotentiale  $I_v(J)$ , d.h. die Maxima der ersten drei Banden im Spektrum von (1) und (3). Die Zuordnung stützt sich neben den in Tabelle 1 zusammengefaßten theoretischen Daten auf folgende Überlegung: Die Bande 1 bei 9.9 eV im PE-Spektrum von (1) ist in ihrem Habitus eine typische  $\pi$ -Bande (Schwingungsfeinstruktur; mittlere Aufspaltung 0.15 eV, entsprechend  $\Delta\tilde{\nu} \approx 1200$  cm<sup>-1</sup>). Die beiden nächsten  $\sigma$ -Banden (bei 11.0 und 12.7 eV) entsprechen den Orbitalen  $b_2(\sigma)$  und  $a_1(\sigma)$ , welche aus den Walsh- $e'$ -Orbitalen<sup>[7]</sup> des Cyclopropan (D<sub>3h</sub>) durch Aufhebung der Entartung hervorgehen, wenn infolge der Einführung einer Doppelbindung der Abstand zwischen den Zentren 1 und 2 verkürzt wird:



(Diese qualitative Betrachtungsweise erklärt auch das Auftreten einer Schwingungsfeinstruktur mit  $\Delta\tilde{\nu} \approx 1100$  cm<sup>-1</sup> der Bande 3 (bei 12.7 eV) im Spektrum von (1).) Der Ersatz der beiden Kohlenstoffzentren in (1) durch Stickstoffzentren läßt ein Absinken des  $\pi$ -Orbitals von der gleichen Größenordnung erwarten wie im Falle des Übergangs *trans*-2-Buten ( $\epsilon(\pi) = -9.11$  eV)  $\rightarrow$  *trans*-Azomethan ( $\epsilon(\pi) = -11.84$  eV)<sup>[2,3]</sup>. Für (2) ergibt dies die Voraussage  $\epsilon(b_1(\pi_-)) = -9.86 - 2.73 = -12.59$  eV. Dieser Wert ist für (3) eine obere Grenze, da die beiden Methylgruppen das  $\pi$ -Orbital relativ zu (2) anheben. Somit ist die Bande bei