

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, $K_p = 15 \text{ }^{\circ}\text{C}/10^{-2} \text{ Torr}$; $\lambda_{\text{max}} = 378$ (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 CCl_4): Multiplets zentriert bei $\tau = 3.29$ (H-3, H-5), 3.96 (H-4), 4.18 (H-6), 6.93 (H-2), 7.39 (H-1)] und aus (6) die entsprechenden 1,2-Dihydro-pentalene (8) gewinnen.

Die Konstitution der isolierten Verbindungen (4), (7) und (8) wurde durch Elementaranalyse, UV-, NMR- und Massen-Spektren 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^[1]

Von *Rolf Gleiter, Edgar Heilbronner und Volker Hornung* [*]

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

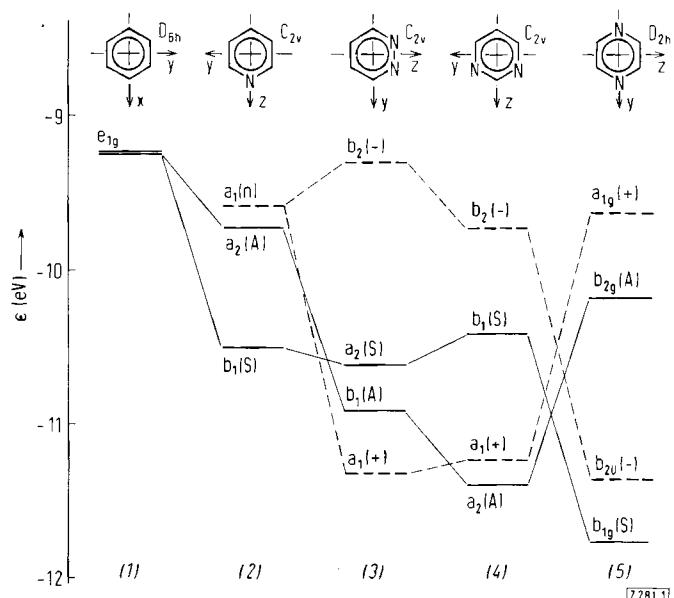


Abb. 1. Korrelationsdiagramm. Es sei darauf hingewiesen, daß sich (S) und (A) nicht auf die wahre Symmetrie des Moleküls beziehen, sondern ausschließlich das Stammorbital in (I) kennzeichnen aus welchem das betreffende π -Orbital hervorgeht.

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

des Orbitals bezüglich der Symmetrieroberationen der Gruppe des Moleküls fest. Die Buchstaben S und A kennzeichnen das Verhalten der beiden entarteten π -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 π -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 ψ_j , zu denen n_+ oder n_- vornehmlich beitragen, sind in Abbildung 1 mit (+) bzw. (-) gekennzeichnet.

Die Zuordnung der einzelnen Banden der PE-Spektren zu π - bzw. zu n/σ -Ionisationsprozessen stützt sich sowohl auf die charakteristischen Bandenformen von π - bzw. n/σ -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⁽⁵⁾.

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 σ -Orbitalen des Moleküls ("through bond")^[6]. 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^[7] berechnen lassen.

| | Ψ_- | Ψ_+ | $\Delta_{\text{exp.}} (\text{eV})$ | $\Delta_{\text{theor.}} (\text{eV})$ |
|-----|---------------|---------------|------------------------------------|--------------------------------------|
| (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 Δ , 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 σ -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

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

| | I _v (1) | I _v (2) | I _v (3) | I _v (4) |
|------------------------|--|--------------------------------------|---|--|
| (1) (D ₆ h) | 9.24 e _{1g} (π) | | | |
| (2) (C _{2v}) | 9.59 a ₁ (n) [a] | 9.73 a ₂ (π , A) [a] | 10.50 b ₁ (π , S) | |
| (3) (C _{2v}) | 9.31 b ₂ (n ₋) | 10.61 a ₂ (π , S) | 10.9 [b] b ₁ (π , A) | 11.31 a ₁ (n ₊) |
| (4) (C _{2v}) | 9.73 b ₂ (n ₋) | 10.41 b ₁ (π , S) | 11.23 a ₁ (n ₊) | 11.39 a ₂ (π , A) |
| (5) (D _{3h}) | 9.63 a _{1g} (n ₊) | 10.18 b _{2g} (π , A) | 11.35 b _{2g} (n ₋) | 11.77 b _{1g} (π , S) |

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

[a] Partiell aufgelöste Doppelbande, der Anstieg zeigt typische n-B
 [b] Unsicherer Wert wegen Überlappung mit den Banden 2 und 4.

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

Abschließend seien zum Vergleich die Δ -Werte für *trans*-Azomethan ($\Delta = -3.3$ eV)^[8] und für 3,3-Dimethyl-diazirin ($\Delta = 3.5$ eV)^[9] 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^[1]

Von *Edwin Haselbach, Edgar Heilbronner, Albrecht Mannschreck und Werner Seitz*^[*]

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^[2] ($\Delta = -3.3$ eV; vgl. dazu^[3]). Die Funktionen $\psi(n_-)$ und $\psi(n_+)$ sind jene Molekülorbitale, zu welchen die Linearkombinationen

Symmetrieverhalten unter
 C_{2h} C_{2v}

$$n_- = \frac{1}{\sqrt{2}} (n_1 - n_2) \quad B_u \quad B_2$$

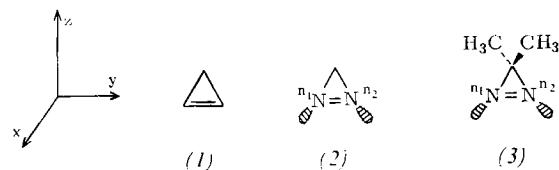
$$n_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (n_1 + n_2) \quad A_g \quad A_1$$

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 ϵ für die fünf obersten besetzten MOs des Cyclopropens (1), Diazirins (2) und 3,3-Dimethyl-diazirins (3) zusammengestellt.

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

| ab initio | (1) | | (2) | | (3) | |
|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------|---------|
| | MINDO/2 | 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 $b_1(\pi)$ | | |

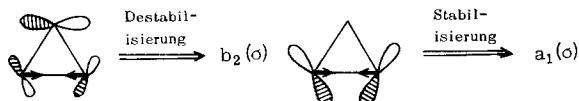


Die nach dem MINDO/2-Verfahren^[4] für (2) berechnete Orbitalsequenz unterscheidet sich von derjenigen, die *Wiberg et al.*^[5] anhand eines ab-initio-Modells erhielten, in der Reihenfolge der beiden Orbitale $a_1(n_+)$ und $a_1(\sigma)$. Erfahrungsgemäß ergibt MINDO/2 für ungesättigte Systeme zu hoch liegende σ -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^[9].

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

| | $I_V(1)$ | $I_V(2)$ | $I_V(3)$ |
|-----|--|----------|--|
| (1) | 9.86 ($\Delta\tilde{\nu} \approx 1250 \text{ cm}^{-1}$) | 11.02 | 12.7 ($\Delta\tilde{\nu} \approx 1100 \text{ cm}^{-1}$) |
| (3) | 9.76 | 12.11 | 13.31 |

Tabelle 2 enthält die PE-spektroskopisch gemessenen^[6] 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 zusammengestellten theoretischen Daten auf folgende Überlegung: Die Bande 1 bei 9.9 eV im PE-Spektrum von (1) ist in ihrem Habitus eine typische π -Bande (Schwingungsfeinstruktur; mittlere Aufspaltung 0.15 eV, entsprechend $\Delta\tilde{\nu} \approx 1200 \text{ cm}^{-1}$). Die beiden nächsten σ -Banden (bei 11.0 und 12.7 eV) entsprechen den Orbitalen $b_2(\sigma)$ und $a_1(\sigma)$, welche aus den Walsh-e'-Orbitalen^[7] des Cyclopropans (D_{3h}) 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 $\Delta\tilde{\nu} \approx 1100 \text{ cm}^{-1}$ der Bande 3 (bei 12.7 eV) im Spektrum von (1). Der Ersatz der beiden Kohlenstoffzentren in (1) durch Stickstoffzentren lässt ein Absinken des π -Orbitals von der gleichen Größenordnung erwarten wie im Falle des Übergangs *trans*-2-Buten ($\epsilon(\pi) = -9.11 \text{ eV} \rightarrow$ *trans*-Azomethan ($\epsilon(\pi) = -11.84 \text{ eV}$)^[2,3]. Für (2) ergibt dies die Voraussage $\epsilon(b_1(\pi)) = -9.86 - 2.73 = -12.59 \text{ eV}$. Dieser Wert ist für (3) eine obere Grenze, da die beiden Methylgruppen das π -Orbital relativ zu (2) anheben. Somit ist die Bande bei