

Schema 2. Die eingeklammerten Massenzahlen beziehen sich auf den Abbau von (1a).

men an, daß die Gerüstumlagerungen – Erweiterung des Heteroringes sowie Wasserstoffverschiebung – schon im Ion mit $m/e = 258$ stattfinden.

Eingegangen am 11. Januar 1972 [Z 621]

[1] E. K. Fields u. S. Meyerson, Accounts Chem. Res. 2, 273 (1969).

[2] Die niedrig aufgelösten Massenspektren wurden mit einem Hitachi RMU-6D mit Direkteinlaß der festen Proben bei $50 \mu\text{A}$ aufgenommen.

[3] E. J. Kupchik u. V. A. Perciaccante, J. Organometal. Chem. 10, 181 (1967). Wir danken Herrn Prof. Kupchik für die Proben.

[4] Ein vollständiges hochauflöste Massenspektrum für (1) wurde auf einem doppelfokussierenden Massenspektrometer CEC 21-110B aufgenommen, das mit einem Computer IBM 1800 des Massachusetts Institute of Technology gekoppelt war. Wir danken Herrn Prof. K. Biemann für die Aufnahme des Spektrums.

[5] Zur Zuordnung der metastabilen Ionen ($m^* = m_2^2/m_1$) wurde ein ähnliches Computerprogramm verwendet, wie es R. E. Rhodes, M. Barber und R. L. Anderson, Anal. Chem. 38, 48 (1966), angaben. Die endgültige Zuordnung wurde von Hand unter Berücksichtigung der Intensitäten für m_1 und m_2 getroffen.

[6] F. W. McLafferty: Interpretation of Mass Spectra. Benjamin, New York 1966, Kap. 8.

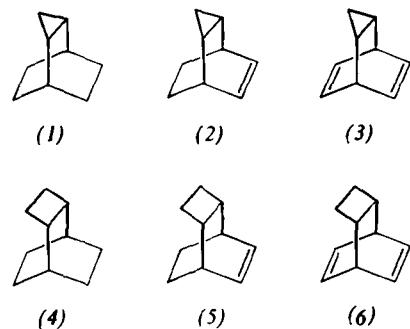
Photoelektronenspektren ungesättigter Systeme mit Cyclopropan- und Cyclobutanringen^[1]

Von Peter Bruckmann und Martin Klessinger^[*]

Die Wechselwirkung von Doppelbindungen mit den Walsh-Orbitalen des Cyclopropans hängt stark von der Konformation ab. So zeigten Heilbronner et al.^[2] anhand der Photoelektronenspektren (PES), daß die für diese Wechselwirkung charakteristische Größe $\beta_{\mu\nu} = (2p_{\mu} | \mathcal{H} | 2p_{\nu})$ im *endo*-Cyclopropano-norbornen praktisch gleich Null ist, während sie im *exo*-Isomeren mit $\beta_{\mu\nu} = -0.3 \text{ eV}$ nahezu denselben Wert hat wie bei der Wechselwirkung zwischen nicht konjugierten Doppelbindungen in ähnlicher sterischer Anordnung. In der vorliegenden Arbeit vergleichen wir die PE-Spektren von (1), (2) und (3) mit den Spektren von (4), (5) und (6)^[3], in denen der Cyclopropanring durch einen Cyclobutanring ersetzt ist.

[*] Dipl.-Chem. P. Bruckmann und Prof. Dr. M. Klessinger
Organisch-Chemisches Institut der Universität
44 Münster, Orléans-Ring 23

Nach Walsh^[5] läßt sich das oberste besetzte entartete Orbital des Cyclopropans (e_u in D_{3h}) aus reinen p-Orbitalen aufbauen; dagegen ergibt beim Cyclobutan die Konstruktion von Symmetrieorbitalen nach D_{4h} neben dem besetzten



a_{1g} - und b_{1u} -Orbital ein entartetes e_u -Orbital aus reinen p-AO's und ein weiteres e_u -Paar aus sp^2 -Hybrid-AO's^[6], die in erster Näherung nicht-bindend sind und daher miteinander mischen. Je nach Wahl des Koordinatensystems erhält man so für das besetzte e_u -Orbital die in Abb. 1 dargestellte Form (a) oder (b).

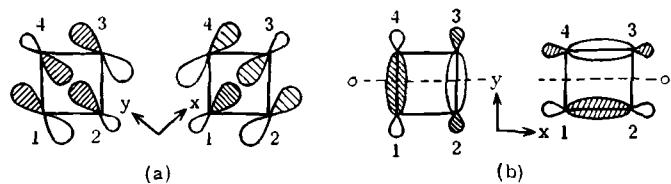


Abb. 1. Die obersten besetzten Orbitale des Cyclobutans (e_u).

Aus Symmetriegründen benutzen wir die zuerst von Salem^[7] angegebenen Orbitale (b), die sich nach einer INDO-Rechnung^[8] durch folgende Linearkombination der 2p- und 2s-AO's der C-Atome μ sowie der 1s-AO's h_{μ} und h'_{μ} der an C_{μ} gebundenen H-Atome darstellen lassen:

$$\begin{aligned}\phi(e_u)_S &= 0.44(p_{x1} - p_{x2} + p_{z3} - p_{z4}) + 0.08(s_1 - s_2 - s_3 + s_4) \\ &\quad + 0.11(h_1 + h'_1 - h_2 - h'_2 - h_3 - h'_3 + h_4 + h'_4)\end{aligned}\quad (I)$$

$$\begin{aligned}\phi(e_u)_A &= 0.44(p_{x1} - p_{x2} + p_{z3} - p_{z4}) + 0.08(s_1 + s_2 - s_3 - s_4) \\ &\quad + 0.11(h_1 + h'_1 + h_2 + h'_2 - h_3 - h'_3 - h_4 - h'_4)\end{aligned}$$

Meßwerte und Deutung der PE-Spektren^[9] sind in Tabelle 1 sowie in Abb. 2 und Abb. 3 wiedergegeben. Ähnlich wie im *exo*-Cyclopropano-norbornen stoßen sich in (2) das π -MO (a') und das a' -Walsh-Orbital des Cyclopropanrings gegenseitig ab, während das a'' -Walsh-Orbital die gleiche Energie besitzt wie in (1). In (3) kann das a'' -Walsh-Orbital nur mit der a' -Kombination der π -MO's, die dem b_{1u} - π -MO in (8) entspricht, in Wechselwirkung treten, da bei der anderen Kombination die Wechselwirkungsterme mit den beiden Doppelbindungen entgegengesetztes Vorzeichen besitzen und sich aufheben. Das zweite π -MO ist daher gegenüber dem a_{1g} -MO in (8) praktisch nicht verschoben. Quantitativ läßt sich das Verhalten von (2) und (3) durch eine einfache HMO-Berechnung der Wechselwirkung reproduzieren, welche die in der Tabelle in Klammern angegebenen Werte liefert. Dabei wurde davon ausgegangen, daß die Cyclopropanorbitale um 0.15 eV pro Doppelbindung gegenüber (1) stabilisiert werden, und

Tabelle 1. Vertikale Ionisationspotentiale (in eV) der Verbindungen (1)–(6) (berechnete Werte in Klammern).

Orbital	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
$\pi_1(a')$	—	8.8 (8.88)	8.6 (8.7)	—	9.0 (8.99)	8.8 (8.75)
$\pi_2(a')$	—	—	9.5 (9.4)	—	—	9.4 (9.50)
$e_g(a')$	9.3	9.5 (9.61)	9.8 (9.8)	9.4,	9.5 (9.65)	9.8 (9.82)
$e_A(a'')$	10.0	10.0 (10.15)	10.1, (10.3)	9.9	9.9 (10.05)	10.3 (10.3)
$a_1(a')$	—	—	—	10.2	10.3	10.7
σ	10.4,	10.5	11.3	10.8	11.3	11.5

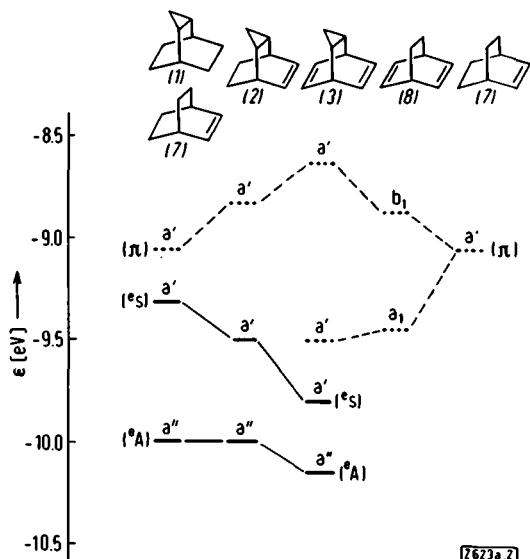


Abb. 2. Korrelationsdiagramm der Verbindungen (1)–(3).

daß für die Wechselwirkung zwischen dem a' -Walsh-Orbital und der π -Bindung in (2) bzw. der entsprechenden π -Bindung in (3) wie beim *exo*-Cyclopropano-norbornen $\beta_{\mu\nu} = -0.3$ eV gilt, während für die Wechselwirkung mit der anderen π -Bindung in (3) wie beim *endo*-Cyclopropano-norbornen $\beta_{\mu\nu} = 0$ ist^[10].

Die Zuordnung der Spektren von (4), (5) und (6) wird durch einen charakteristischen Bandenzug erleichtert, der den beiden e_g -Orbitalen und dem a_1 -Orbital des Cyclobutans entspricht^[11], wobei das Zentrum der e_g -Orbitale infolge der Substitution durch zwei sp^3 -Zentren um 1.7 eV

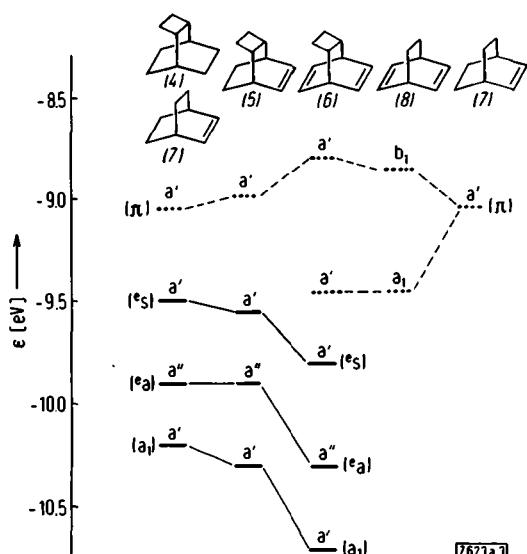


Abb. 3. Korrelationsdiagramm der Verbindungen (4)–(6).

von 11.35 im Cyclobutan^[11] auf 9.65 eV in (4) verschoben wird. Beim Cyclopropanring in (1) ist dieser Effekt mit 1.25 eV^[2] deutlich geringer. Das Korrelationsdiagramm für (4), (5) und (6) in Abb. 3 ist dem der Abb. 2 sehr ähnlich, doch sind die Wechselwirkungen infolge des geringeren p-Charakters der Cyclobutanorbitale kleiner. Dementsprechend wurde bei der HMO-Berechnung der Wechselwirkung nur der durch Gl. (I) gegebene p-Anteil des Cyclobutanorbitals berücksichtigt. Wie bei (2) und (3) wurde ferner $\beta_{\mu\nu} = -0.3$ eV bzw. $\beta_{\mu\nu} = 0$ gesetzt und angenommen, daß die Cyclobutanorbitale um 0.15 eV pro Doppelbindung gegenüber (4) stabilisiert werden^[10], was zu guter Übereinstimmung mit den gemessenen Werten führt.

Überraschend ist das starke Absinken des $a''(e_A)$ - und des $a'(a_1)$ -Orbitals des Cyclobutanteils beim Übergang von (5) nach (6). Hierfür könnte der gegenüber dem Cyclopropan erhöhte σ -Anteil verantwortlich sein, der diese Orbitale wie gewöhnliche σ -Orbitale bei der Einführung von Doppelbindungen absinken läßt.

Eingegangen am 2. Februar 1972 [Z 623a]

[1] Photoelektronenspektren organischer Verbindungen, 1. Mitteilung.

[2] P. Bischof, E. Heilbronner, H. Prinzbach u. H. D. Martin, Helv. Chim. Acta 54, 1072 (1971).

[3] Die Kohlenwasserstoffe (1)–(6) wurden durch anodische Bisdecarboxylierung der entsprechenden Maleinsäureaddukte dargestellt [4] und durch präparative Gaschromatographie gereinigt.

[4] H. Westberg u. H. Dauben, Tetrahedron Lett. 1968, 1523.

[5] A. D. Walsh, Nature 159, 167, 172 (1947); Trans. Faraday Soc. 45, 179 (1949).

[6] Da es auch eine Kombination von CH-Orbitalen mit gleichem Symmetrieverhalten gibt, enthält dieses MO auch einen geringen Anteil H-1s-AO's.

[7] L. Salem u. J. S. Wright, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5947 (1969).

[8] J. A. Pople, D. L. Beveridge u. P. A. Dobosh, J. Chem. Phys. 47, 2026 (1967).

[9] Die Messungen wurden mit einem Spektrometer PS 16 der Firma Perkin-Elmer Ltd. (Beaconsfield, England) durchgeführt. Die Genauigkeit beträgt ± 0.03 eV.

[10] Für die π -Bindung in (2) und (5) wurde aus (7) der Wert $\epsilon_g(a') = -9.05$ eV eingesetzt, für die π -Bindungen in (3) und (6) der Schwerpunkt der π -Orbitale in (8) $[\epsilon_g(a_1) + \epsilon_g(b_1)]/2 = -9.16$ eV.

[11] P. Bischof, E. Haselbach u. E. Heilbronner, Angew. Chem. 82, 952 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 953 (1970).

Ionisationspotentiale substituierter Benzole^[1]

Von Martin Klessinger^[*]

Störungstheoretische Überlegungen im Rahmen der HMO-Methode führen oft zu einer überraschend guten Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment (vgl. die

[*] Prof. Dr. M. Klessinger
Organisch-Chemisches Institut der Universität
44 Münster, Orléans-Ring 23