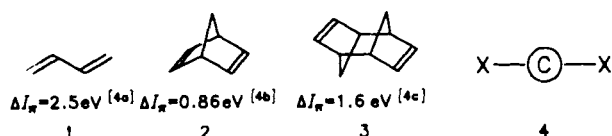


Das Bicyclo[1.1.1]pentan-Gerüst, ein ausgezeichnetes Relais für π/σ -Konjugation **

Von Rolf Gleiter*, Karl-Heinz Pfeifer,
Günter Szeimies* und Uwe Bunz

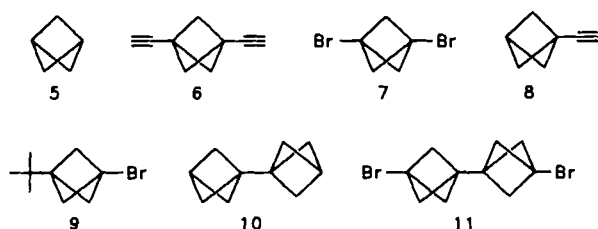
Professor Franz Effenberger zum 60. Geburtstag gewidmet

Ein geeignetes Maß für die Wechselwirkung zweier π -Einheiten, z. B. zweier Vinylengruppen, ist die Energiedifferenz zwischen ihren besetzten π -MOs. Diese Wechselwirkung kann entweder direkt wirksam sein, „through space“^[1], oder über ein σ -Gerüst vermittelt werden, „through bond“^[1, 2]. Bei Gültigkeit von *Koopmans'* Theorem^[3] können solche Wechselwirkungen direkt durch He(I)-Photoelektronen-(PE)-Spektroskopie beobachtet und durch Interpretation der PE-Banden quantifiziert werden. Einige Beispiele, in denen Konjugation, Homokonjugation und Through-bond-Wechselwirkung wirksam sind, sind in Schema 1 zusammen mit dem jeweiligen ΔI_p -Wert aufgeführt^[4]. Dieser Wert entspricht der Energiedifferenz der den π -MOs zugeordneten Ionisationsenergien.



Schema 1.

Anstelle einer σ -Bindung kann auch als verbindendes Glied zwischen zwei π -Systemen das starre σ -Gerüst eines bicyclischen Systems, wie es in allgemeiner Form in 4 dargestellt ist, dienen. In kürzlich durchgeführten Experimenten mit Cuban^[5a], Bicyclo[2.2.1]heptan^[5b] und Bicyclo[2.2.2]octan^[5c] als Zentraleinheit und zwei Bromatomen oder zwei Ethinylresten als X-Komponenten wurde nur eine geringfügige Aufspaltung gemessen^[5].



Hier berichten wir über das Auftreten einer erheblichen Aufspaltung, wenn als Relais das Bicyclo[1.1.1]pentan-Gerüst fungiert. Um dies zu veranschaulichen, sind in Abbildung 1 die PE-Spektren von Bicyclo[1.1.1]pentan^[6a] 5, 1,3-Diethynylbicyclo[1.1.1]pentan^[6b] 6 und 1,3-Dibromobicyclo[1.1.1]pentan^[6c] 7 dargestellt. Zum Vergleich sind in Tabelle 1 außerdem die PE-Daten von 1-Ethynylbicyclo[1.1.1]-

pentan^[8a] 8 und 1-Brom-3-tert-butylbicyclo[1.1.1]pentan^[6d] 9 aufgeführt.

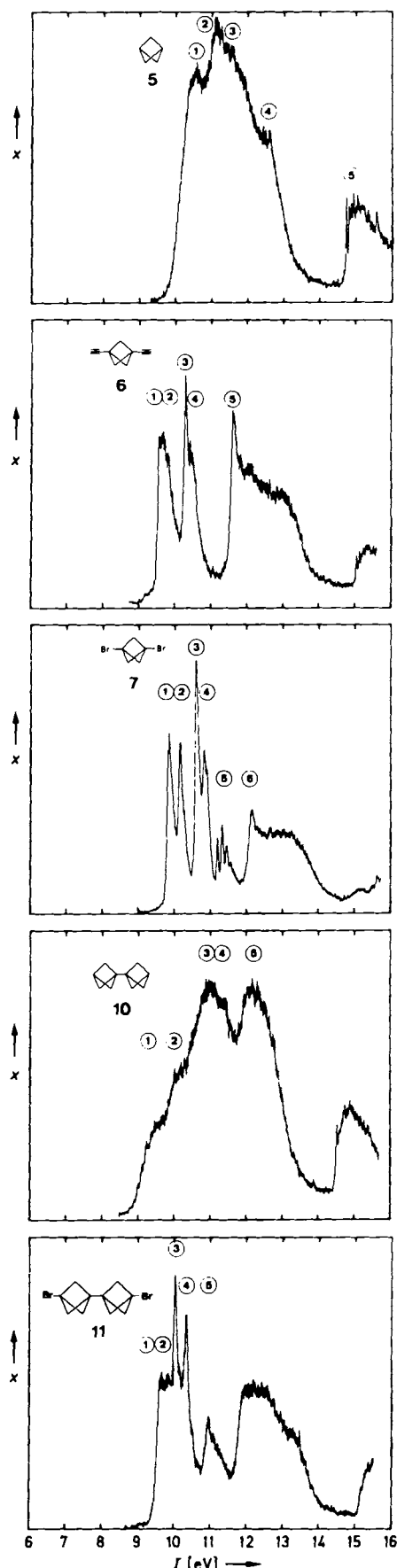


Abb. 1. He(I)-PE-Spektren von 5–7, 10 und 11. x = Zählrate.

[*] Prof. Dr. R. Gleiter, Dipl.-Chem. K. H. Pfeifer
Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg
Prof. Dr. G. Szeimies, Dipl.-Chem. U. Bunz
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlsruhe 23, D-8000 München

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn A. Flatow für die Aufnahme der Photoelektronenspektren.

Tabelle 1. Vergleich der vertikalen Ionisierungsenergien $I_{v,j}$ von **5–11** mit den berechneten Orbitalenergien ϵ_j . Alle Werte in eV.

Verbindung	Bande	$I_{v,j}$	Zuordnung	$-\epsilon_j(\text{STO-3G})$	$-\epsilon_j(4-31\text{G})$	$-\epsilon_j(\text{AM1})$
5	1	10.60	$2a_2''$	10.88	11.93	11.05
	2	11.10	$3e'$	11.00	12.03	11.40
	3	11.50	$1e''$	11.35	12.36	12.09
	4	12.50	$1a_2'$	12.69	13.48	12.17
6	1	9.55	$2e''(\pi)$	8.86	10.15	10.47
	2	9.80				
	3	10.31	$4e'(\pi)$	9.38	10.77	10.80
	4	10.40				
	5	11.73	$3e'(\sigma)$	11.90	12.96	12.39
7	1	9.84	$2e''(\pi)$	8.35		10.69
	2	10.15				
	3	10.61	$4e'(\pi)$	8.83		11.12
	4	10.83				
	5	11.31	$3a_2'(\sigma)$	9.98		11.84
8	1	9.90	$5e'(\pi)$	8.95	10.27	10.53
	2	11.00	$4e'(\sigma)$	11.31	12.33	11.67
	3	11.55	$7a_1(\sigma)$	11.45	12.76	11.73
	4	11.40	$4e_u$	11.09	12.13	11.52
9	1	9.60	$6e[a]$	8.17 [a]		10.57 [a]
	2	9.97				
	3	10.80	$7a_1$	9.97		11.51
10	1	9.50	$5a_{1g}$	9.64	10.90	10.59
	2	10.00	$4e_g$	10.06	11.15	10.75
	3	11.00	$3e_g$	11.04	12.02	11.59
	4	11.40	$4e_u$	11.09	12.13	11.52
11	1	9.70	$5e_g$	8.27		10.63
	2	9.90				
	3	10.10	$5e_u$	8.38		10.77
	4	10.40				
	5	11.60	$6a_{1g}$	9.45		11.17

[a] Die Zuordnung und die berechneten Orbitalenergien beziehen sich auf 1-Brom-3-methylbicyclo[1.1.1]pentan.

Ein Vergleich zwischen den berechneten Resultaten^[9] und den aus den PE-Spektren ermittelten Werten (Tabelle 1) macht deutlich, daß die ersten beiden Signale (Banden ①, ② und ③, ④) im PE-Spektrum von **6** Ionisierungen aus den π -MOs $2e''$ und $4e'$ zugeordnet werden können. Diese Zuordnung wird durch die kleine Aufspaltung dieser Signale (Jahn-Teller-Effekt) bestätigt. Dieselbe Zuordnung läßt sich auch für die ersten vier Banden im PE-Spektrum von **7** treffen, wobei hier die ${}^2E'$ - und die ${}^4E'$ -Zustände jeweils um 0.2–0.3 eV aufgespalten sind, was auf die in der Regel auftretende Spin-Bahn-Kopplung von Bromverbindungen zurückgeführt werden kann^[12]. Ähnlich sind sich **6** und **7** darin, daß sie beide eine Energiedifferenz von 0.7 eV zwischen ${}^2E''$ und ${}^4E'$ aufweisen, und sich somit eine erhebliche Wechselwirkung ihrer π -Einheiten bemerkbar macht.

Diese Aufspaltung läßt sich auf die unterschiedliche Wechselwirkung zwischen den Valenz-MOs von **5** und den π -MOs der Substituenten zurückführen. Die obige Interpretation des PE-Spektrums von **5** ergibt fünf nahe beieinander liegende MOs ($2a''$, $3e'$, $1e''$) mit hohem p-Charakter (siehe Tabelle 1, Abb. 2). Unter Berücksichtigung der Symmetrieverhältnisse können nur $1e''$ und $3e'$ mit den π -MOs der Substituenten von **6** und **7** in Wechselwirkung treten. Da e'' vorwiegend am σ -Gerüst lokalisiert ist, fällt die Wechselwirkung zwischen $e''(\pi)$ und $e''(\sigma)$ stärker als die Wechselwirkung zwischen den beiden e' -Linearkombinationen aus.

Die PE-Spektren von 1,1'-Bi(bicyclo[1.1.1]pentan)^[8b] **10** und 3,3'-Dibrom-1,1'-bi(bicyclo[1.1.1]pentan)^[8b] **11** (Abb. 1, Tabelle 1) lassen sich in die obige Reihe eingliedern. Zudem sind ihre PE-Spektren von Interesse im Zusammenhang mit einer Reihe von Versuchen, die Bicyclo[1.1.1]pentan-Einheit als Baustein für Oligomere zu verwenden^[13].

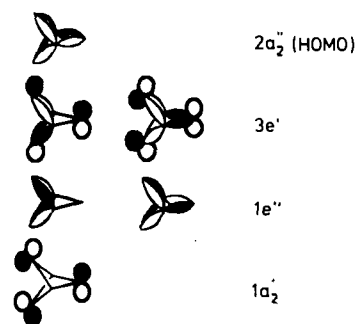


Abb. 2. Schematische Darstellung der höchsten besetzten MOs von **5**.

Unsere Untersuchungen an **10** ergaben einen Bereich zwischen 9 und 13 eV mit ausgeprägter Überlappung der Banden. Die MO-Berechnungen für **10** zeigen, daß die Banden^[13] der zugehörigen Valenz-MOs von **10** aus Linearkombinationen derer von **5** hervorgehen (Tabelle 1). Für **11** beobachtet man eine breite Bande mit zwei aufgesetzten Peaks (① und ② in Abb. 1 unten), gefolgt von zwei ausgeprägten Peaks (③ und ④). Die breite Bande kann dem $5e_g$ -Orbital zugeordnet werden. Die zugehörige Wellenfunktion setzt sich aus einer Mischung der 4p-Orbitale an den Bromatomen und den großen Koeffizienten am Kohlenstoffgerüst zusammen (Abb. 3). Dies liefert auch die Erklärung dafür, warum die

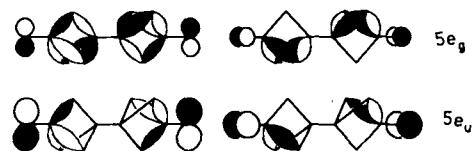


Abb. 3. Schematische Darstellung der höchsten besetzten MOs von **11**.

Spin-Bahn-Kopplung sich hier so schwer nachweisen läßt. Die beiden scharfen Signale sind das Resultat einer Spin-Bahn-Kopplung der $5e_u$ -Bande, deren Wellenfunktion zum größten Teil an den Bromatomen lokalisiert ist (Abb. 3). Ausgehend von dieser Interpretation beträgt die Aufspaltung zwischen $5e_g$ und $5e_u$ 0.4 eV und gibt somit einen Hinweis auf die gute Relaiswirkung der Bi(bicyclo[1.1.1]pentan)-Einheit. Dieser Effekt ist im Hinblick auf σ -Gerüst-vermittelte Energietransferprozesse von Bedeutung^[14].

Eingegangen am 29. November 1989 [Z 3659]

- [1] R. Hoffmann, *Acc. Chem. Res.* **4** (1971) 1; H.-D. Martin, B. Mayer, *Angew. Chem.* **95** (1983) 281; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 283.
- [2] R. Gleiter, *Angew. Chem.* **86** (1974) 770; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13** (1974) 696; M. N. Paddon-Row, *Acc. Chem. Res.* **15** (1982) 245.
- [3] T. Koopmans, *Physica* **1** (1934) 104.
- [4] a) D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker, C. R. Brundle: *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, Wiley-Interscience, London 1970; K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki, S. Iwata: *Handbook of He(I) Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules*, Japan Scientific Societies Press, Tokio 1981; b) P. Bischof, J. A. Hashmall, E. Heilbronner, V. Hornung, *Helv. Chim. Acta* **52** (1969) 1745; c) W. Grimme, L. Schumachers, R. Gleiter, K. Gubernator, *Angew. Chem.* **93** (1981) 98; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 113.
- [5] a) E. Honegger, E. Heilbronner, T. Urbanek, H.-D. Martin, *Helv. Chim. Acta* **68** (1985) 23; b) E. Honegger, E. Heilbronner, N. Hess, H.-D. Martin, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2927; c) *ibid.* **120** (1987) 187.
- [6] a) **5** wurde in 30% Ausbeute durch Reduktion von Bicyclo[1.1.1]pent-1-ylphenylthioether [7a] mit Lithiumsand (2% Natriumgehalt) in Triglyme

und 1,6-Diaminohexan dargestellt. b) **6** wurde in 70% Ausbeute aus 1,3-Bis(1-chlorvinyl)bicyclo[1.1.1]pentan durch Eliminierung mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak erhalten. 1,3-Bis(1-chlorvinyl)bicyclo[1.1.1]pentan wurde in 80% Ausbeute durch Umsetzung von 1,3-Diacetylbicyclo[1.1.1]pentan [7b] mit PPh_3 /Dibromtetrachlorethan in Benzol dargestellt. c) **7** wurde in 31% Ausbeute durch Bestrahlung von [1.1.1]Propellan [7a] in PPh_3 /Dibromtetrachlorethan synthetisiert. Als zweites Produkt konnten wir 3,3'-Dibrom-1,1'-bibicyclo[1.1.1]pentan **11** in 21% Ausbeute isolieren. d) **9** wurde in 30% Ausbeute durch Bestrahlung von [1.1.1]Propellan in *tert*-Butylbromid [7c] erzeugt.

- [7] a) K. Semmler, G. Szeimies, J. Belzner, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6410; b) P. Kaszynski, J. Michl, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 4593; c) J. Belzner, G. Szeimies, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 3099.
- [8] a) U. Bunz, G. Szeimies, *Tetrahedron Lett.* 30 (1989) 2087; b) U. Bunz, K. Polborn, H.-U. Wagner, G. Szeimies, *Chem. Ber.* 121 (1988) 1785.
- [9] Die MO-Berechnungen an **5–11** wurden mit der HF-SCF-Methode mit einem STO-3G-Basisatz [10] und außerdem mit der AM1-Methode [11] durchgeführt. Für die kleineren Moleküle konnte auch ein 4-31G-Basisatz verwendet werden [10]. Die geometrischen Parameter für **5–8** und **10** wurden mit dem STO-3G-Basisatz und der AM1-Methode ermittelt. Für die ab-initio-Berechnungen an **11** übernahmen wir die Röntgenstrukturparameter, die für den Bisthioether von **10** [8b] angegeben sind. Für **9** verwendeten wir die Strukturparameter des Bicyclo[1.1.1]pentan-Gerüsts von **5**; die *tert*-Butylgruppe wurde durch eine Methylgruppe ersetzt.
- [10] W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople: *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York 1986.
- [11] M. J. S. Dewar, S. Olivella, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 5771.
- [12] J. A. Hashmall, E. Heilbronner, *Angew. Chem.* 82 (1970) 320; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 305.
- [13] G. Szeimies in A. de Meijere, S. Blechert (Hrsg.): *Strain and its Implications in Organic Chemistry*, NATO ASI-Series, Kluwer, Dordrecht 1988, S. 361 ff.; J. Michl, P. Kaszynski, A. C. Friedli, G. S. Murthy, H.-C. Yang, R. E. Robinson, *ibid.*, S. 463; G. S. Murthy, K. Hassenrück, V. M. Lynch, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 7262; A.-D. Schlüter, *Angew. Chem.* 100 (1988) 283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 296.
- [14] M. N. Paddon-Row, K. D. Jordan in J. F. Liebmann, A. Greenberg (Hrsg.): *Modern Models of Bonding and Delocalization*, VCH, Weinheim/New York 1988, S. 115 ff., zit. Lit.

Se₁₀²⁻, ein bicyclisches Polyselenid

Von Dieter Fenske, Gertrud Kräuter und Kurt Dehnicke*

Mit Ausnahme des Undecaselenids **1**, dessen Anion eine spirocyclische Struktur aufweist^[1] und des kürzlich beschriebenen Hexadecaselenids **2**, dessen Anion aus Se₆-Ring und zwei Se₅²⁻-Ketten aufgebaut ist^[2], sind alle anderen strukturell untersuchten Polyselenide acyclisch. Bekannt sind das Diselenid **3**^[3], die Tetraselenide **4–8**^[4–7], die Pentaselenide **9–12**^[7–10] sowie die Hexaselenide **13** und **14**^[11, 12].

(PPh ₄) ₂ Se ₁₁	Cs ₄ Se ₁₆	Na ₂ Se ₂	[Ba(222-Crypt)]Se ₄	[Ba(en) ₄]Se ₄
1	2	3	4	5
(NC ₄ H ₈ O) ₂ Se ₄	(NC ₅ H ₁₀) ₂ Se ₄	[Ph ₃ PNPPh ₃] ₂ Se ₄ ·4 CH ₃ CN	Rb ₂ Se ₅	
6	7	8	9	
Cs ₂ Se ₅	[Cs([18]Krone-6)] ₂ Se ₅ ·CH ₃ CN	(PPh ₄) ₂ Se ₅	(NBu ₄) ₂ Se ₆	
10	11	12	13	
[(CH ₃) ₃ N(CH ₂) ₁₃ CH ₃] ₂ Se ₆				
14				

[*] Prof. Dr. K. Dehnicke, G. Kräuter
Fachbereich Chemie der Universität
Hans Meerwein-Straße, D-3550 Marburg
Prof. Dr. D. Fenske
Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe

Die Bedingungen, die zu den Polyseleniden führen, sind im einzelnen noch nicht bekannt, doch läßt sich erkennen, daß neben der Größe, der Ladung und der Gestalt der Gegenionen auch die Reaktionsbedingungen wie Lösungsmittel und Temperatur bedeutsam sind. So entsteht in Acetonitril aus Cs₃TaSe₄ in Gegenwart von [Ph₃PNPPh₃]⁺Cl⁻ bei Raumtemperatur das Tetraselenid **8**^[7], während wir aus einer Polyselenidlösung in Dimethylformamid (DMF) nach Erhitzen auf 100 °C und Abkühlen der Lösung das bisher unbekannte bicyclische Decaselenid [Ph₃PNPPh₃]₂Se₁₀·DMF in Form schwarzer Kristalle in sehr guter Ausbeute erhielten.

Nach der Kristallstrukturanalyse^[13] enthält die Verbindung pro Formeleinheit ein Molekül DMF, das in zwei zueinander senkrechten Positionen fehlgeordnet ist. Das Se₁₀²⁻-Ion befindet sich auf einer kristallographisch zweizähligen Achse; seine Symmetrie entspricht der Punktgruppe C₂. Die beiden Selen-Sechsringe haben Sesselkonformation (Abb. 1). Gegenüber dem Decalin-Molekül ist das Decasele-

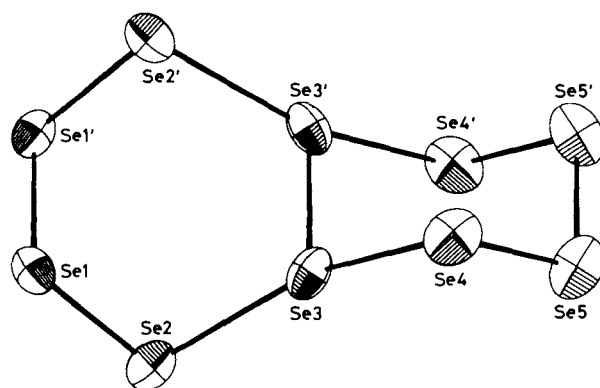
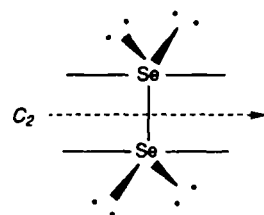


Abb. 1. Struktur des Se₁₀²⁻-Ions im Kristall (ORTEP-Darstellung, 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei -70 °C).

nid-Ion um vier Valenzelektronen reicher, wenn man ein Se-Atom als isolobal zu einer CH₂-Gruppe betrachtet. Dies hat Konsequenzen für die zentrale Se-Se-Einheit; die Selenatome sind verzerrt pseudo-trigonal-bipyramidal koordiniert, wobei die Selenatome Se3 und Se3' äquatorial miteinander verbunden sind. Die beiden freien Elektronenpaare dieser Selenatome können dann im Einklang mit den Gillespie-Nyholm-Regeln^[14] ebenfalls äquatoriale Positionen besetzen (Schema 1).



Schema 1. Idealisierte Wiedergabe der zentralen Einheit Se₃-Se_{3'} des Se₁₀²⁻-Ions mit der äquatorial-äquatorial-Verknüpfung der beiden trigonal-bipyramidal umgebenen Selenatome.

Diese Anordnung erlaubt eine relativ kurze Se₃-Se_{3'}-Bindung von 246 pm, während die Se-Se-Abstände zu den axial angeordneten Se-Atomen 257 und 276 pm betragen. Diese