

π -Orbital-Wechselwirkungen „through space“ und „through bond“ in Tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octadienen¹⁾

Rolf Gleiter, Edgar Heilbronner*, Mirko Hekman und Hans-Dieter Martin

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel, CH-4056 Basel, Klingelbergstraße 80, und Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität Freiburg im Breisgau

Eingegangen am 11. August 1972

Die vier ersten Banden im Photoelektronenspektrum des *anti*- und des *syn*-Tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octadiens (**2** bzw. **3**) werden, unter Verwendung des Konzepts der „through space“- und „through bond“-Wechselwirkung zwischen den beiden Basis- π -Orbitalen, bestimmten Molekülorbitalen zugeordnet. Wegen der unterschiedlichen Konfiguration von **2** und **3** lassen sich im vorliegenden Fall die beiden Wechselwirkungstypen trennen. Sowohl in **2** als auch überraschenderweise in **3** dominiert die „through bond“-Wechselwirkung, so daß in beiden Fällen die symmetrische Linearkombination π_+ der π -Orbitale (in **2** bezüglich der zweizähligen Achse, in **3** bezüglich der Spiegelebene) energetisch über der antisymmetrischen Kombination π_- zu liegen kommt. Die Energiedifferenz $\epsilon(\pi_+) - \epsilon(\pi_-)$ beträgt in **2** 0.97 eV, in **3** 0.36 eV.

π -Orbital Interaction „Through Space“ and „Through Bond“ in Tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octadienes

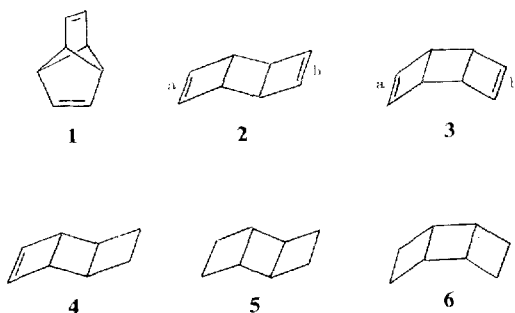
The first four bands in the photoelectron spectra of *anti*- and *syn*-tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octadiene (**2** and **3**, respectively) have been assigned to specific molecular orbitals. This assignment is based on the concept of „through space“ and „through bond“ interaction between the two basis π -orbitals. Because of the different configurations of **2** and **3** it is possible to separate the two types of interactions. In both cases the „through bond“ interaction dominates. As a result the symmetric linear combination π_+ (symmetric with respect to the twofold rotation axis in **2** or the plane of symmetry in **3**) lies above the antisymmetric combination π_- . The orbital energy differences $\epsilon(\pi_+) - \epsilon(\pi_-)$ are 0.97 eV in **2** and 0.36 eV in **3**.

Unter den C₈H₈-Tricyclooctadienen beanspruchen die drei Kohlenwasserstoffe **1** (Tricyclo[3.3.0.0^{2,6}]octa-3,7-dien), **2** und **3** (*anti*- und *syn*-Tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octa-3,7-dien) besonderes Interesse, da in ihnen eine Wechselwirkung der π -Orbitale der beiden Doppelbindungen über Walsh-Orbitale des zentralen Cyclobutanrings²⁾ möglich ist^{2,3)}.

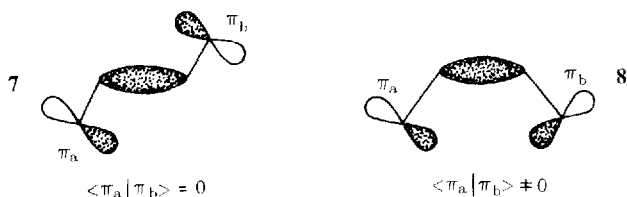
¹⁾ Diese Arbeit ist Teil 42 der Reihe: „Anwendungen der Photoelektronen-Spektroskopie“. Teil 41: Ch. Batich, E. Heilbronner, V. Hornung, A. J. Ashe III, D. T. Clark, U. T. Cogley, D. Kilcast und I. Scanlan, J. Amer. chem. Soc., im Druck.

²⁾ L. Salem, Chem. in Britain **5**, 449 (1969); R. Hoffmann und R. B. Davidson, J. Amer. chem. Soc. **93**, 5699 (1971); P. Bischof, E. Haselbach und E. Heilbronner, Angew. Chem. **82**, 952 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 953 (1970).

³⁾ R. Gleiter und T. Kobayashi, Helv. chim. Acta **54**, 1081 (1971).



Wir möchten anhand der Photoelektronenspektren von **2** und **3** sowie ihrer Di- und Tetrahydroderivate **4**, **5** und **6** zeigen, daß sich das Konzept der Wechselwirkung semilokalisierter Orbitale durch den Raum („through space“) und über σ -Orbitale intermediärer Bindungen („through bond“)⁴⁾ sinnvoll zur Interpretation der Spektren dieser Verbindungen heranziehen läßt. Eine Trennung dieser beiden Effekte wird möglich durch die unterschiedliche Konfiguration der Diene **2** und **3**. Während nämlich im *anti*-Dien **2** die beiden Doppelbindungen a, b zu weit voneinander ent-



fernt sind, um eine effektive Überlappung der Orbitale π_a , π_b zu erlauben, findet man in **3** ein deutlich von Null verschiedenes Überlappungsintegral $\langle \pi_a | \pi_b \rangle$. Dies ist in den Diagrammen **7** und **8** veranschaulicht. Andererseits ist, wie man bereits aus **7** und **8** ablesen kann, in beiden Fällen die gleiche Wechselwirkung der π -Orbitale mit den CC- σ -Orbitalen des zentralen Cyclobutanrings zu erwarten.

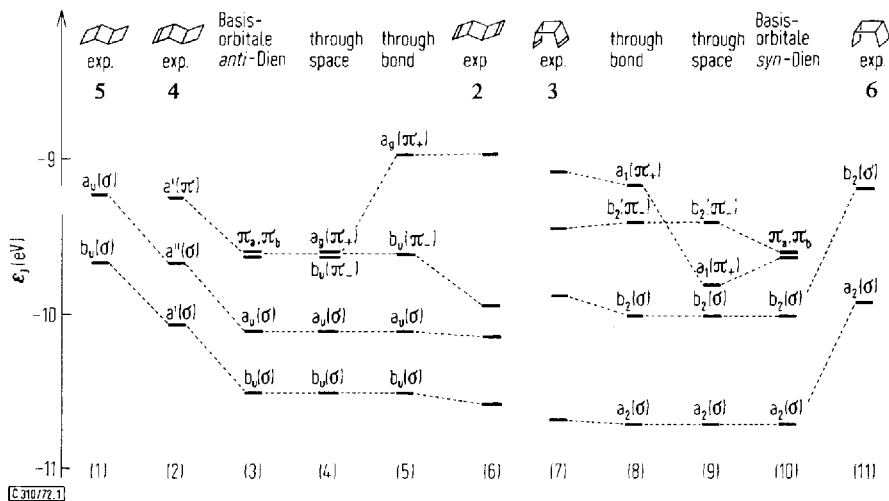
Aus den Photoelektronenspektren der Kohlenwasserstoffe **2**–**6** lassen sich die vertikalen Ionisationspotentiale $I_{v,j}$ (= Lage der betreffenden Bandenmaxima) ablesen, die in der Tabelle angegeben sind. In der Folge werden die $I_{v,j}$ -Werte unter Voraussetzung der Gültigkeit des Theorems von *Koopmans*⁵⁾ entsprechend $\epsilon_j = -I_{v,j}$ als „gemessene“ Orbitalenergien interpretiert.

In der Abbildung sind die experimentellen Ergebnisse und ihre Interpretation in Form eines Orbital-Korrelationsdiagrammes dargestellt. Die nachstehende Diskussion bezieht sich auf dieses Diagramm. Dabei wurden die Orbitale bezüglich der Symmetrie C_{2h} von **2** und C_{2v} von **3** klassifiziert, wobei im letztgenannten Fall jene Spiegel-

⁴⁾ R. Hoffmann, A. Imamura und J. Hehre, J. Amer. chem. Soc. **90**, 1499 (1968); R. Hoffmann, E. Heilbronner und R. Gleiter, ebenda **92**, 706 (1970); R. Hoffmann, Accounts chem. Res. **4**, 1 (1971).

⁵⁾ T. Koopmans, Physica **1**, 104 (1934); W. G. Richards, Int. J. Mass Spectrometry Ion Physics [Amsterdam] **2**, 419 (1969).

ebene als diskriminierendes Symmetrieelement betrachtet wurde, die π_a und π_b ineinander überführt (z. B. a_1 symmetrisch, a_2 antisymmetrisch bezüglich der genannten Spiegelung).



Orbital-Korrelationsdiagramm.

Die nach $\epsilon_J = -I_{V,J}$ gemessenen Orbitalenergien (eV) für die Verbindungen 2, 3, 4, 5 und 6 sind in den Spalten (6), (7), (2), (1) und (11) eingezeichnet. Kolonne (3) und (10) gibt die Basisenergien an. Die Wechselwirkung „through space“ und „through bond“ ist in den Spalten (4), (5), (8) und (9) dargestellt

Die Spalten (1) und (11) bzw. (6) und (7) der Abbildung zeigen die Orbitalenergien der oberen besetzten Orbitale der Diene 2 und 3 sowie ihrer Tetrahydroderivate 5 und 6 (vgl. Tabelle).

Vertikale Ionisationspotentiale $I_{V,J}$ und ihre Zuordnung zu Molekülorbitalen ψ_J gemäß $\epsilon_J = -I_{V,J}$. Alle Werte in eV

Ver- bindung	$I_{V,1}$ ①	ψ_1	$I_{V,2}$ ②	ψ_2	$I_{V,3}$ ③	ψ_3	$I_{V,4}$ ④	ψ_4
2	8.96	$a_g(\pi_+)$	9.93	$b_u(\pi_-)$	10.13	$a_u(\sigma)$	10.57	$b_u(\sigma)$
3	9.08	$a_1(\pi_+)$	9.44	$b_2(\pi_-)$	9.87	$b_2(\sigma)$	10.67	$a_2(\sigma)$
4	9.25	$a'(\pi)$	9.66	$a''(\sigma)$	10.06	$a'(\sigma)$	10.95	σ
5	9.23	$a_u(\sigma)$	9.66	$b_u(\sigma)$	10.47	σ		
6	9.18	$b_2(\sigma)$	9.91	$a_2(\sigma)$	10.37	σ		

Basisorbitale

Es ist eine experimentelle Tatsache, daß die Einführung einer Doppelbindung in einem mono- oder polycyclischen Kohlenwasserstoff eine Absenkung der σ -Orbitalenergien um ca. -0.4 eV/Doppelbindung zur Folge hat⁶⁾. Demnach erwarten wir, daß in 4 eine entsprechende Verschiebung der beiden σ -Orbitale $a_u(\sigma)$, $b_u(\sigma)$ (vgl.

⁶⁾ P. Bischof, J. A. Hashmall, E. Heilbronner und V. Hornung, *Helv. chim. Acta* **52**, 1745 (1969); P. Bischof, R. Gleiter, E. Heilbronner, V. Hornung und G. Schröder, *ebenda* **53**, 1645 (1970); E. Haselbach, E. Heilbronner und G. Schröder, *ebenda* **54**, 153 (1971).

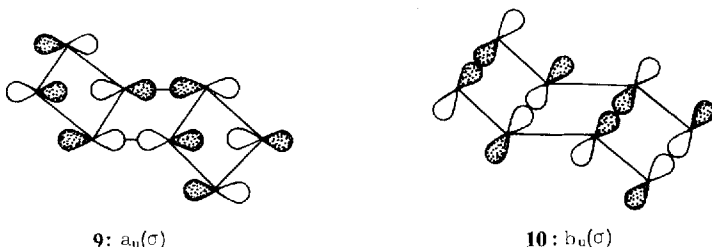
9, 10) relativ zu ihrer Lage in **5** [$\varepsilon(a_u(\sigma)) = -9.25$ eV; $\varepsilon(b_u(\sigma)) = -9.65$ eV] auftritt. (Da **4** nur die Symmetrie C_s besitzt, geht a_u in a'' , b_u in a' über.) Wir erhalten:

$$\begin{aligned} \text{In } \mathbf{4}: \quad & \varepsilon(a''(\sigma)) = -9.25 - 0.4 = -9.65 \text{ eV} \\ & \varepsilon(a'(\sigma)) = -9.65 - 0.4 = -10.05 \text{ eV} \end{aligned}$$

Die Übereinstimmung mit den Werten für die Banden ② ($I_{v,2} = 9.66$ eV) und ③ ($I_{v,3} = 10.06$ eV) ist perfekt, und wir ordnen deshalb diese beiden Banden einem Ionisationsprozeß zu, bei welchem das Photoelektron das Orbital $a''(\sigma)$ bzw. $a'(\sigma)$ verläßt.

Daraus ergibt sich, daß die Bande ① der Ionisation aus dem π -Orbital $a'(\pi)$ zuzuschreiben ist: $\varepsilon(a'(\pi)) = -9.25$ eV. Diese Orbitalenergie liegt 0.18 eV über der des Cyclobutens⁷⁾ ($I_{v,\pi} = 9.43$ eV), was auf den destabilisierenden Einfluß des in **4** stark vergrößerten σ -Gerüsts zurückzuführen ist.

Modellrechnungen nach dem EHT-⁸⁾ und CNDO/2-⁹⁾Verfahren sagen voraus, daß in **5** $a_u(\sigma)$ über $b_u(\sigma)$ liegt. Ferner liefern beide Methoden übereinstimmend die nachstehend qualitativ skizzierten Linearkombinationen für $a_u(\sigma)$ und $b_u(\sigma)$.



Aus **9** und **10** wird verständlich, warum die Einführung einer Doppelbindung in **5**, d.h. der Ersatz eines sp^3 - durch ein sp^2 -Zentrum in den Stellungen 3 und 4, beide Orbitale gleichmäßig verschiebt. Ferner ist ersichtlich, daß das π -Orbital $a'(\pi)$ in **4** aus Symmetriegründen nicht mit $a''(\sigma)$ [$a_u(\sigma)$ in **5**] und nur minimal mit $a'(\sigma)$ [$b_u(\sigma)$ in **5**] in Wechselwirkung treten kann.

Die Einführung einer zweiten Doppelbindung in das Molekül **4**, was zu **2** führt, hat eine weitere Absenkung der σ -Orbitalenergien $\varepsilon(a_u(\sigma))$, $\varepsilon(b_u(\sigma))$ um -0.4 eV zur Folge. Auch für das Niveau der Basis- π -Orbitale π_a , π_b ist in **2** eine Erniedrigung im gleichen Betrag (-0.3 bis -0.4 eV) relativ zu $\varepsilon(a'(\pi)) = -9.25$ eV in **4** einzusetzen⁶⁾. Wir erhalten so die in Spalte (3) der Abbildung angegebenen Basisenergien für **2**, die als Ausgangspunkt unseres Korrelationsdiagramms dienen:

Basisorbitalenergien für **2**:

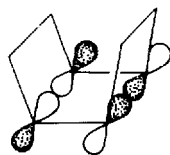
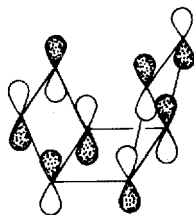
$$\begin{aligned} \varepsilon(\pi_a) = \varepsilon(\pi_b) &\approx -9.25 - 0.35 \approx -9.6 \text{ eV} \\ \varepsilon(a_u(\sigma)) &\approx -9.65 - 0.4 \approx -10.1 \text{ eV} \\ \varepsilon(b_u(\sigma)) &\approx -10.05 - 0.4 \approx -10.5 \text{ eV} \end{aligned} \quad (1)$$

EHT-⁸⁾ und CNDO/2-⁹⁾Rechnungen ordnen die ersten beiden Banden im PE-Spektrum von **6** den in **11** und **12** qualitativ dargestellten σ -Orbitalen $b_2(\sigma)$, $a_2(\sigma)$ zu, so daß $\varepsilon(b_2(\sigma)) = -9.2$ eV, $\varepsilon(a_2(\sigma)) = -9.9$ eV ist (Spalte (11) der Abbildung).

⁷⁾ P. Bischof und E. Heilbronner, *Helv. chim. Acta* **53**, 1677 (1970).

⁸⁾ R. Hoffmann, *J. chem. Physics* **39**, 1397 (1963); R. Hoffmann und W. N. Lipscomb, *ebenda* **36**, 2179, 3489 (1962); **37**, 2872 (1962).

⁹⁾ J. A. Pople und G. A. Segal, *J. chem. Physics* **44**, 3289 (1966).

11: $b_2(\sigma)$ 12: $a_2(\sigma)$

Gestützt auf diese Werte berechnen wir, in Analogie zum oben für **2** diskutierten Verfahren, die folgenden Energien für die Basisorbitale des *syn*-Diens **3**, wobei wir annehmen, daß $\varepsilon(\pi_a)$, $\varepsilon(\pi_b)$ aus (1) übernommen werden dürfen (Spalte (10) der Abbildung).

Basisorbitalenergien für **3**:

$$\begin{aligned}\varepsilon(\pi_a) &= \varepsilon(\pi_b) &= -9.6 \text{ eV} \\ \varepsilon(b_2(\sigma)) &= -9.2 + 2 \cdot (-0.4) &= -10.0 \text{ eV} \\ \varepsilon(a_2(\sigma)) &= -9.9 + 2 \cdot (-0.4) &= -10.7 \text{ eV}\end{aligned}\quad (2)$$

„Through space“-Wechselwirkung zwischen π_a und π_b

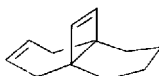
Wie bereits erwähnt, ist das Überlappungsintegral $\langle \pi_a | \pi_b \rangle$ der beiden Basisorbitale π_a , π_b in **2** vernachlässigbar klein. Demzufolge tritt zwischen ihnen auch keine direkte Wechselwirkung durch den Raum auf, und die beiden symmetriegerechten Linearkombinationen (vgl. 7)

$$\begin{aligned}a_g(\pi_+) &= (\pi_a + \pi_b)/\sqrt{2} \\ b_u(\pi_-) &= (\pi_a - \pi_b)/\sqrt{2}\end{aligned}\quad (3)$$

bleiben entartet: $\varepsilon(a_g(\pi_+)) = \varepsilon(b_u(\pi_-)) = \varepsilon(\pi_a) = \varepsilon(\pi_b) = -9.6 \text{ eV}$. Somit ist das Orbitalschema der Spalte (4), abgesehen von der Neubenennung der π -Orbitale, mit jenem der Spalte (3) identisch.



13



14

Im Gegensatz zu **2** ist $\langle \pi_a | \pi_b \rangle$ im *syn*-Dien **3** von Null verschieden. Sowohl Modellrechnungen als auch der Vergleich mit ähnlichen Systemen [z.B. 1,5-Cyclooctadien (13)¹⁰⁾, [4.4.2]Propella-3,11-dien (14)¹¹⁾] liefern $\langle \pi_a | \pi_b \rangle \approx 0.05$, was zu einem Wechselwirkungsterm $\langle \pi_a | H | \pi_b \rangle \approx -0.2 \text{ eV}$ führt. Deshalb sind die Orbitalenergien der symmetriegerechten Linearkombinationen (vgl. 8)

$$\begin{aligned}a_1(\pi_+) &= (\pi_a + \pi_b)/\sqrt{2} \\ b_2(\pi_-) &= (\pi_a - \pi_b)/\sqrt{2}\end{aligned}\quad (4)$$

nicht entartet, sondern entsprechend

$$\begin{aligned}\varepsilon(a_1(\pi_+)) &= -9.6 - 0.2 = -9.8 \text{ eV} \\ \varepsilon(b_2(\pi_-)) &= -9.6 + 0.2 = -9.4 \text{ eV}\end{aligned}$$

um $\varepsilon(b_2(\pi_-)) - \varepsilon(a_1(\pi_+)) = 0.4 \text{ eV}$ aufgespalten. Dies ist in Spalte (9) der Abbildung graphisch dargestellt.

¹⁰⁾ Ch. Batich, P. Bischof und E. Heilbronner, unveröffentlichte Arbeiten.

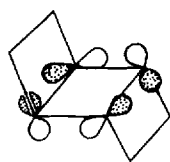
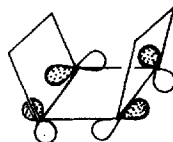
¹¹⁾ R. Gleiter, E. Heilbronner, L. A. Paquette, G. L. Thompson und R. E. Winward jr., unveröffentlichte Arbeiten.

„Through bond“-Wechselwirkung der symmetriegerechten π -Linearkombinationen mit tiefer liegenden σ -Orbitalen

σ -Orbitale können, sofern sie die geeignete Symmetrie besitzen, mit π -Orbitalen in Wechselwirkung treten, vorausgesetzt, daß das entsprechende Überlappungsintegral genügend groß ist.

Das σ -Orbital $b_u(\sigma)$ von **2** (siehe Diagramm 10) gehört zwar zur gleichen irreduziblen Darstellung wie das π -Orbital $b_u(\pi_-)$, doch sind beide Orbitale nahezu orthogonal, so daß das Matrixelement $\langle b_u(\sigma) | H | b_u(\pi_-) \rangle$ praktisch verschwindet. Das gleiche gilt für das π -Orbital $b_2(\pi_-)$ in **3** und das σ -Orbital $b_2(\sigma)$ (siehe Diagramm 11). Dies geht schon aus einem qualitativen Vergleich hervor.

Hingegen ist zu erwarten, daß $a_g(\pi_+)$ von **2** und $a_1(\pi_+)$ von **3**, wie bereits in **7** und **8** angedeutet, mit den Walsh-Orbitalen $a_g(W)$ (siehe **15**) und $a_1(W)$ (siehe **16**) des zentralen Cyclobutanrings von **2** bzw. **3** in Wechselwirkung treten.

15: $a_g(W)$ 16: $a_1(W)$

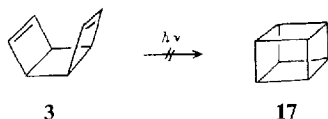
Die Erfahrung mit den Verbindungen **13** und **14** hat gezeigt^{10,11} (vgl. l. c.^{4b}), daß die hier erwähnte „through bond“-Wechselwirkung so groß ist, daß der „through space“-bedingte Beitrag zur Aufspaltung der π -Orbitale kompensiert oder überkompensiert wird. Im vorliegenden Fall besteht nun die Möglichkeit, den Beitrag der „through bond“-Wechselwirkung anhand des PE-Spektrums von **2** zu messen. Er entspricht der Differenz zwischen der „gemessenen“ Orbitalenergie des obersten besetzten Orbitals $\varepsilon_1 = -I_{v,1} = -8.96$ eV und der Orbitalenergie $\varepsilon(a_g(\pi_+)) = -9.6$ eV der symmetriegerechten Linearkombination $a_g(\pi_+)$ [Formel (3); vgl. dazu Spalten (4) und (5) der Abb.]. Überträgt man diese Differenz von $+0.64$ eV auf die Wechselwirkung zwischen $a_1(\pi_+)$ und $a_1(W)$ von **3**, so erhält man für die π -Orbitalenergien dieses Kohlenwasserstoffs die in Spalte (8) der Abb. angegebene Voraussage. Man beachte, daß die in **2** und **3** dem obersten besetzten Niveau zugeordneten Orbitale Linearkombinationen aus den π - und Walsh-Basisorbitalen sind.

Auffallend ist die relativ große Abweichung zwischen der qualitativ hergeleiteten und der beobachteten Orbitalenergie für $b_u(\pi_-)$ von **2**, die eventuell durch Wechselwirkung mit einem antibindenden σ -Orbital gleicher Symmetrie erklärt werden könnte.

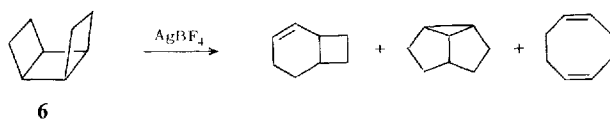
Die hier vorgeschlagene Orbitalsequenz für **2**, **3** und die sich aus den EHT- und CNDO/2-Rechnungen ergebende Reihenfolge für **5** und **6** ist möglicherweise für eine Deutung der folgenden Befunde von Bedeutung:

¹²⁾ J. Wrusters, L. Brener und R. Pettit, J. Amer. chem. Soc. **92**, 7499 (1970); L. A. Paquette, Accounts chem. Res. **4**, 280 (1971).

a) Bisher wurde keine photochemische Cyclisierung des *syn*-Diens **3** zu Cuban (**17**) beobachtet:



b) Der Kohlenwasserstoff **6**, nicht aber **5**, reagiert mit AgBF_4 ¹²⁾ entsprechend folgendem Schema:



Zu a): Beim Vorliegen einer reinen „through space“-Wechselwirkung würde man die Sequenz $a_1(\pi_+) < b_2(\pi_-) < b_1(\pi_+^*) < a_2(\pi_-^*)$ erwarten. Die Konfiguration des ersten angeregten Zustandes wäre somit $a_2^2 b_1^1 b_1^1$. Dies würde zu einer in der üblichen Terminologie „erlaubten“ Photoreaktion führen. Die durch den „through bond“-Effekt nahegelegte Sequenz $b_2(\pi_-) < a_1(\pi_+) < a_2(\pi_-^*) < b_1(\pi_+^*)$ „verbietet“ jedoch die Cycloaddition ausgehend von der Konfiguration $b_2^2 a_1^1 a_2^1$. Die Energiedifferenz zwischen den Konfigurationen $b_2^2 a_1^1 a_2^1$ und $b_2^2 a_1^1 b_1^1$ ist allerdings nach EHT-Rechnungen außerordentlich klein.

Zu b): Es ist anzunehmen, daß die unterschiedliche Elektronenverteilung in den höchsten σ -Orbitalen von **5** und **6** (vgl. **9** und **11**) neben den sterischen Effekten mitbestimmend für die Reaktivität gegenüber Metallkatalysatoren ist. Es erscheint plausibel, für den Primärschritt der Reaktion mit Ag^+ einen Angriff des Metalls am mittleren Cyclobutanring von **6** zu formulieren, da hier im höchsten besetzten Orbital $b_2(\sigma)$ (vgl. **11**) die Elektronendichte besonders groß ist, im Gegensatz zu den Verhältnissen bei **5**.

Die vorliegende Arbeit ist Teil des Projekts Nr. 247771 des Schweizerischen Nationalfonds. Ferner wurde sie von der Firma Ciba-Geigy S. A. unterstützt. H. D. M. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für eine Reisebeihilfe.

Experimenteller Teil

Die PE-Spektren wurden mit einem von Turner¹³⁾ beschriebenen modifizierten PS-15 Photoelektronen-Spektrometer der Perkin-Elmer Ltd. (Beaconsfield, England) aufgenommen. Über weitere detaillierte Angaben siehe l. c.⁶⁾. Die Verbindungen **2**, **3**, **5** und **6** wurden nach Literaturangaben¹⁴⁾ hergestellt. Das Monoen **4** wurde durch partielle katalytische Hydrierung aus **2** synthetisiert.

¹³⁾ D. W. Turner, Proc. Roy. Soc. [London] A **307**, 15 (1968).

¹⁴⁾ M. Avram, J. G. Dinulescu, E. Marica, G. Mateescu, E. Sliam und C. D. Nenitzescu, Chem. Ber. **97**, 382 (1964).