

PHOTOELEKTRONENSPEKTREN UND KONFORMATION VON 1,1'-BIPYRROYLEN

W. FLITSCH, H. PEETERS und W. SCHULTEN

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster, Orleansring 23, D-4400 Münster, BRD

und

P. RADEMACHER*

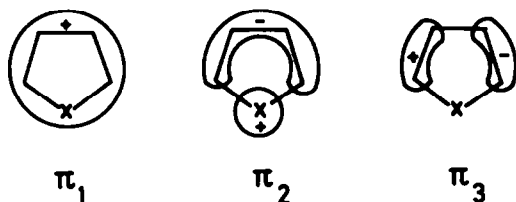
Fachbereich Chemie der Universität Essen, GHS, Universitätsstr. 5, D-4300 Essen 1, BRD

(Received in Germany 2 January 1978; Received in the UK for publication 31 March 1978)

Abstract—The conformational analysis of 1,1'-bipyrryols has been accomplished by means of photoelectron spectroscopy. From the splittings of the π_2 -ionizations it is concluded that the most stable conformation of 1,1'-bipyrryl and its methyl derivatives is a perpendicular one. A 1,1'-bipyrryl with bridged α -positions is found to have coplanar pyrrol rings.

Mit Hilfe der PE-Spektroskopie lassen sich die konformativen Eigenschaften von Biphenylen¹ und analogen heterocyclischen Verbindungen wie Bipyridylen¹ und Bithienylen² in der Gasphase exakt bestimmen. Wir berichten jetzt über unsere Untersuchungen an kürzlich erstmals synthetisierten 1,1'-Bipyrryolen.³

Die π -Elektronen der aromatischen Fünfringe mit einem Heteroatom besetzen die drei Molekülorbitale $1b_1 = \pi_1$, $2b_1 = \pi_2$ und $1a_2 = \pi_3$. Davon sind im Gegensatz zum Benzol die beiden obersten (π_2 und π_3) nicht entartet, und das Orbital π_3 besitzt eine durch das Heteroatom verlaufende Knotenebene, während π_2 eine du dieser Ebene senkrechte Knotenebene aufweist.



Bei 1,1'-verknüpften Bipyrryolen ($X = N-$) sind daher die beiden π_3 -Orbitale wesentlich weniger zur Wechselwirkung miteinander imstande als π_2 und π_1 . Die Grösse dieser Wechselwirkung ist proportional zu $\cos \varphi$, wobei φ den Diederwinkel zwischen den Ringebenen angibt.

In Tabelle 1 sind die für die π -Elektronen in den PE-Spektren beobachteten vertikalen Ionisationspotentiale⁴ von Pyrrol (1), substituierten Pyrrolen (2, 3) sowie von der unsubstituierten Stammverbindung 4 und von substituierten bzw. überbrückten 1,1'-Bipyrryolen 5 bis 7 angegeben. Die PE-Spektren von 5 bis 7 sind in Abb. 1 dargestellt; Abb. 2 zeigt ein Korrelationsdiagramm der betreffenden MOs, deren Energien ϵ nach dem Koopmans-Theorem⁵ den negativen vertikalen Ionisationspotentialen entsprechen.

Die für 1 bis 3 gefundenen Werte lassen den unterschiedlichen Orbitalcharakter von π_2 und π_3 deutlich erkennen: Die Methylgruppen von 3 in 2- und 5-Stellung destabilisieren π_3 wesentlich stärker als π_2 , da π_3 an diesen Stellen grössere Koeffizienten besitzt als π_2 . Dagegen führt die Aminogruppe von 2 zu einer stärkeren

Tabelle 1. Vertikale Ionisationspotentiale (eV) substituierter Pyrrole und 1,1'-Bipyrryole

Verbindung	$I_v(\pi_3)$	$I_v(\pi_2)$	$I_v(n)$
1 ⁵⁾	8.23	9.22	
2	8.36	9.03	11.0
3	7.69	8.92	
4	8.30	9.25	
		9.52	
5	7.77	8.82	
	8.45	9.25	
6	7.73	8.88	
7	7.72	8.25	
		9.47	

Anhebung von π_2 als von π_3 , da das einsame Elektronenpaar stärker mit π_2 als mit π_3 wechselwirken kann.

Nach diesen Befunden ist für die 1,1'-Bipyrryole 4 bis 7 zu erwarten, dass die π_3 -Orbitale beider Molekülhälften sich gegenseitig nur geringfügig beeinflussen, während die π_2 -Orbitale eine starke Wechselwirkung aufweisen dürften, deren Ausmass mit der Grösse von φ abnimmt.

Die beiden ersten Ionisationsbanden von 6 sind in ihrer Lage gegenüber denjenigen von 3 nur geringfügig verändert, und das PE-Spektrum von 5 ergibt sich im π -Ionisationsbereich additiv aus den Spektren von 1 und 3. Bei 5 und 6 erfolgt demnach keine Wechselwirkung zwischen den π -Orbitalen beider Pyrrolringe, und der Diederwinkel dürfte etwa 90° betragen.

Bei der doppelt verbrückten Verbindung 7 findet man dagegen eine Aufspaltung der beiden π_2 -MOs von 1.22 eV, die nur mit einer unverdrillten bzw. geringfügig verdrillten Konformation zu erklären ist. Modellstudien deuten auf eine zentrosymmetrische Struktur mit einer koplanaren Anordnung der beiden Fünfringe.

Die erste Ionisationsbande der unsubstituierten Verbindung 4 und der überbrückten Verbindung 7 zeigen

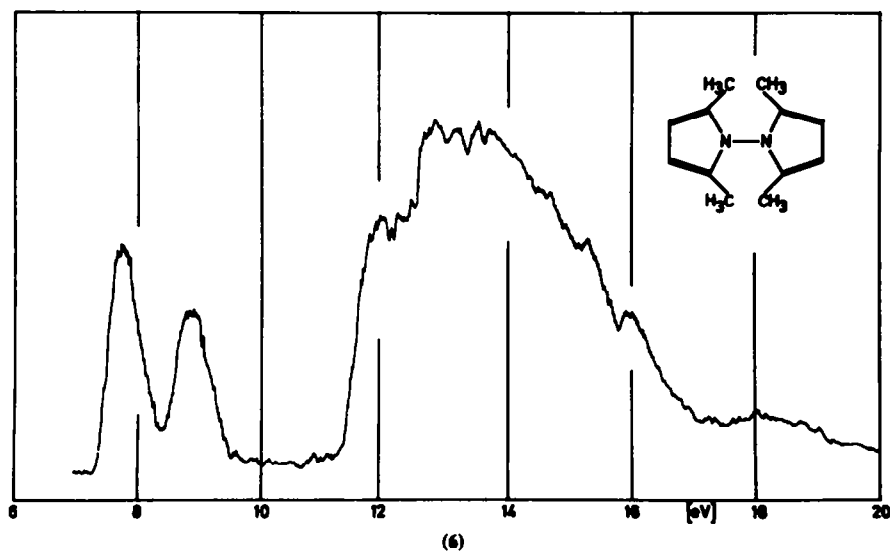
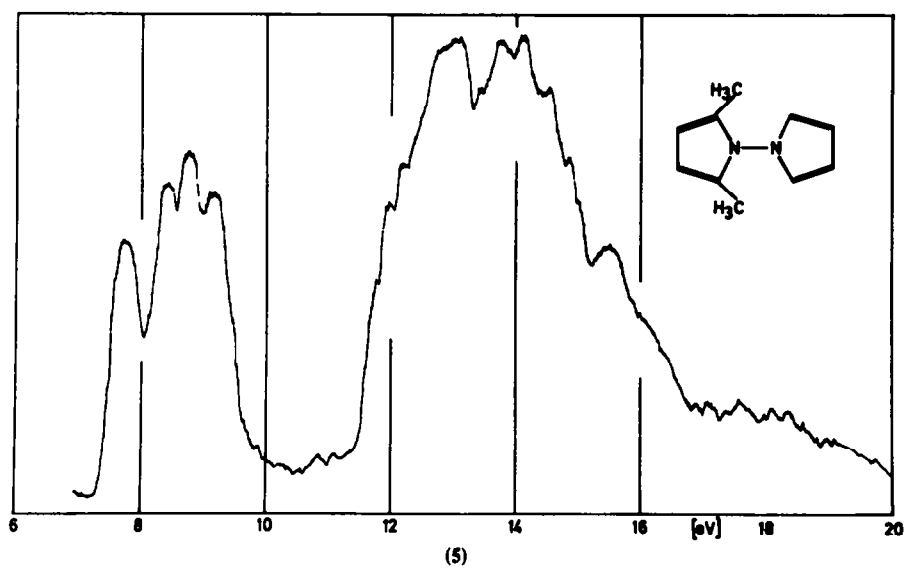
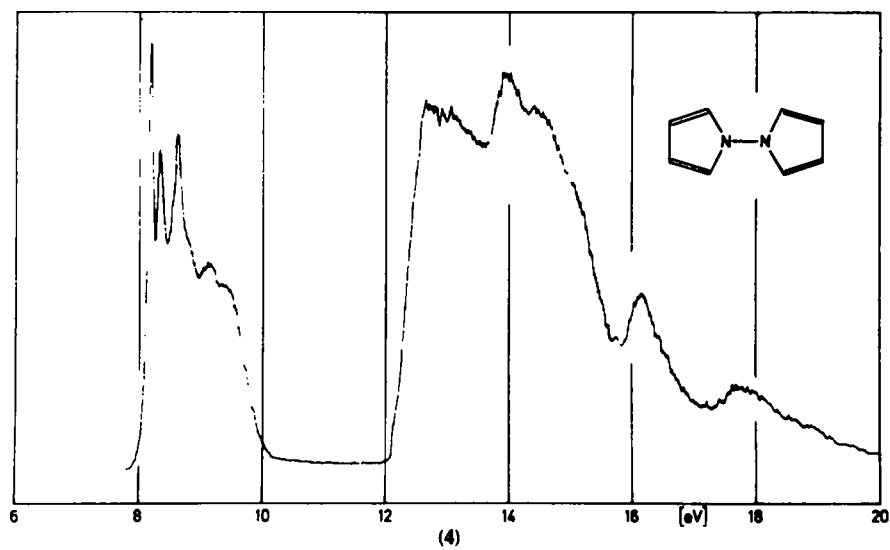


Abb. 1.

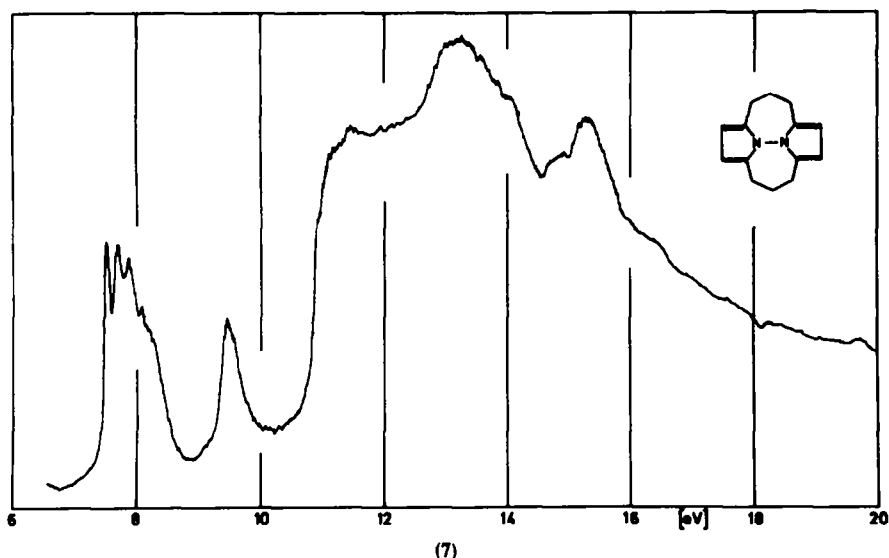
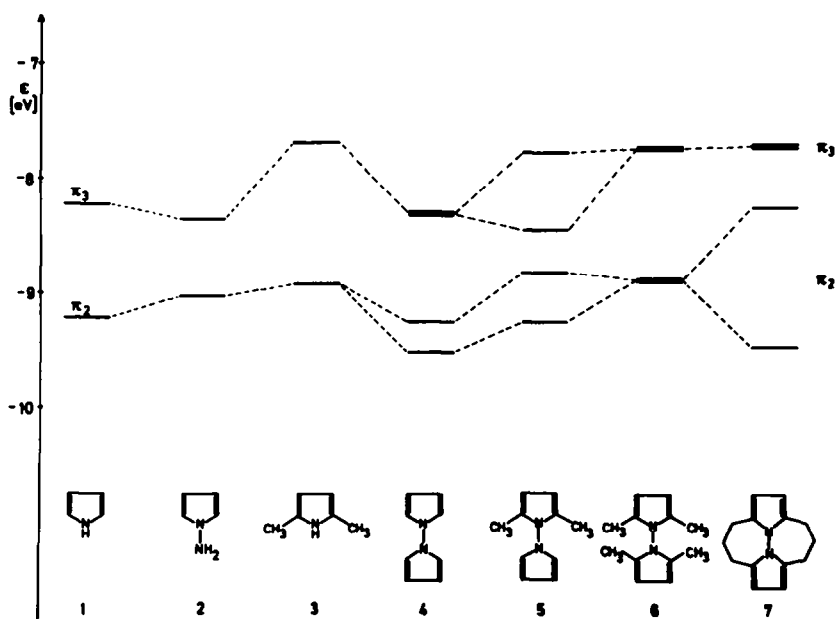


Abb. 1. PE-Spektren von 4, 5, 6 und 7

Abb. 2. Korrelationsdiagramm für die Orbitale π_2 und π_3 von 1 bis 7.

die von ¹ bekannte Schwingungsfineinstruktur mit $\Delta\epsilon \approx 0.15\text{--}0.17\text{ eV}$ ($1210\text{--}1370\text{ cm}^{-1}$).

Aus der Aufspaltung von π_2 ($\Delta\epsilon = 0.27\text{ eV}$) ergibt sich für 4 nach $\Delta\epsilon = \Delta\epsilon^\circ \cos \varphi$ für φ ein Wert von 77° , wobei für $\Delta\epsilon^\circ$ der bei 7 gefundene Wert (1.22 eV) gewählt wurde. Demnach sollte φ bei 4 nur geringfügig von 90° abweichen. Berücksichtigt man ausserdem, dass die Aufspaltung von π_2 zumindest teilweise von einer σ/π -Wechselwirkung herrühren könnte, so dürfte der gefundene Wert von φ eher zu klein als zu gross sein.

Diese Befunde wurden durch MINDO/2-Rechnungen⁷ an 4 bestätigt: Danach ist die um 90° verdrehte Konformation um 3.2 kcal/mol stabiler als die unverdrehte Form. Für die Aufspaltung von π_2 wird bei $\varphi = 0^\circ$

1.05 eV erhalten. Vergleicht man diesen berechneten und den experimentell bei 7 gefundenen (1.22 eV) Wert mit den entsprechenden Werten von unverdrehtem Biphenyl (berechnet 1.61 eV , gefunden¹ 1.98 eV), so stellt man nahezu identische Verhältnisse fest.

Die im Vergleich zu Furan, Thiophen und Selenophen ungewöhnlich hohe Energie von π_2 und π_3 des Pyrrols wurde kürzlich von Gleiter *et al.*⁸ mit einer Herabsetzung der effektiven Elektronegativität des Pyrrol-Stickstoffatoms durch die Polarität der N-H-Bindung erklärt. Dieser Effekt kann bei den 1,1'-Bipyrrolylen 4 bis 7 nicht mehr vorliegen. Deshalb findet man z. B. den Schwerpunkt (9.38 eV) der beiden π_2 -Banden des "Dimeren" 4 bei höherer Energie als beim "Monomeren" 1 (9.22 eV).

EXPERIMENTELLES

Die Synthese der Verbindungen wurde an anderer Stelle beschrieben.³ Zur Aufnahme der PE-Spektren diente ein Photoelektronenspektrometer PS 16 der Firma Perkin-Elmer mit einer He-I-Lampe (21.21 eV) als Strahlungsquelle. Die Substanzen 1 bis 6 wurden bei Raumtemp. über ein Nadelventil in die Ionisationskammer eingelassen, so dass dort ein Substanzdruck von 10 bis 80 mTorr herrschte. 7 wurde bei 45°C mit Hilfe der "heated probe" gemessen. Zur Eichung der Spektren dienten die Ionisationsbanden bei 12.12 und 15.76 eV eines Argon/Xenon-Gemisches.

Diese Untersuchungen wurden vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

LITERATURANGABEN

¹J. P. Maier und D. W. Turner, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 196 (1973).

²P. Meunier, M. Coustale, C. Guimon und G. Pfister-Guillouzo, *J. Mol. Structure* **36**, 233 (1977); P. Meunier und G. Pfister-Guillouzo, *Can. J. Chem.* **55**, 2867 (1977).

³W. Flitsch und W. Schulten, *Synthesis* 414 (1977); W. Flitsch und H. Peeters, *Chem. Ber.* **110**, 273 (1977).

⁴Die Ionisationsbanden der π -Elektronen liegen im σ -Ionisationsbereich oberhalb von 12 eV; vgl.⁵

⁵S. Cradock, R. H. Findlay und M. H. Palmer, *Tetrahedron* **29**, 2173 (1973).

⁶T. Koopmans, *Physica* **1**, 104 (1934).

⁷N. Bodor, M. J. S. Dewar, A. Harget und E. Haselbach, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3854 (1970).

⁸R. Gleiter, M. Kobayashi, J. Spanget-Larsen, S. Goronowitz, A. Konar und M. Farnier, *J. Org. Chem.* **42**, 2230 (1977).