

Photoelektronenspektren von [8]Paracyclophan und [8]Paracyclophan-4-en. Eine Ermittlung des induktiven und hyperkonjugativen Effekts für [n]Paracyclophane

Rolf Gleiter^{a*}, Henning Hopf^b, Mirjana Eckert-Maksić^{a,c}
und Karl-Ludwig Noble^d

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg^a,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1,

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig^b,
Schleinitzstraße, D-3300 Braunschweig,

Abteilung für Organische Chemie und Biochemie des Instituts Ruder Bosković, Zagreb^c, und
Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg^d,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 16. April 1980

Photoelectron Spectra of [8]Paracyclophane and [8]Paracyclophane-4-ene. An Estimation of Inductive and Hyperconjugative Effect for [n]Paracyclophanes

Based on the split of the first two bands in the photoelectron(PE)spectra of [8]paracyclophane, [8]paracyclophane-4-ene, 1,4-di-n-butyl-, 1,4-di-n-propyl- and 1,4-diethylbenzene as well as *p*-xylene it is shown that the inductive and hyperconjugative effect in these compounds amounts to 0.65 ± 0.05 eV. From this it is concluded that the observed split in the PE spectra of [7]- and [6]paracyclophane is mainly due to the electron releasing effects of the alkyl groups and *not* due to the deformation of the benzene ring.

Die in den Photoelektronen(PE)-Spektren von [6]- und [7]Paracyclophanen beobachtete Aufspaltung der ersten beiden Banden (0.80 und 0.65 eV) wurde „hauptsächlich“ auf die Ringdeformation zurückgeführt¹⁾. Interessant ist in diesem Zusammenhang die Frage, wie groß der induk-

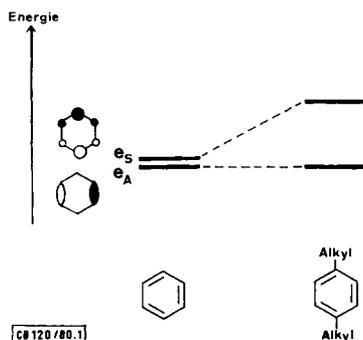
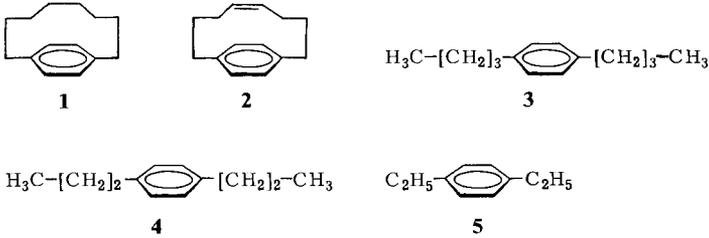


Abb. 1. Effekt der Alkylgruppen in 1,4-Stellung eines Benzolrings auf die beiden höchsten besetzten Molekülorbitale

tive und hyperkonjugative Effekt der Alkylgruppen ist, denn diese Effekte sollten ebenfalls eine Aufspaltung der ersten beiden Banden bewirken. Um dies zu veranschaulichen, sind in Abb. 1 die beiden höchsten besetzten Molekülorbitale, ϵ_S und ϵ_A , von Benzol und von 1,4-Dialkylbenzol gezeichnet. Die Gültigkeit von *Koopmans* Theorem vorausgesetzt²⁾, erwarten wir danach für das PE-Spektrum eines 1,4-Dialkylbenzols eine deutliche Aufspaltung. Diese Erwartung wird durch das PE-Spektrum von *p*-Xylol (0.55 eV Aufspaltung)³⁾ unterstützt. Um die Frage nach der Größe des induktiven und hyperkonjugativen Effekts bei Cyclophanen zu beantworten, wurde das PE-Spektrum des [8]Paracyclophans (**1**) und des [8]Paracyclophan-4-ens (**2**) sowie des 1,4-Di-*n*-butyl- (**3**), des 1,4-Di-*n*-propyl- (**4**) und des 1,4-Diethylbenzols (**5**) gemessen.



1 und **2** sind die ersten Vertreter in der Reihe der [n]Paracyclophane, bei denen, nach Dreidungsmodellen zu schließen, keine nennenswerte Ringspannung vorhanden sein sollte⁴⁾. Wir erwarten deshalb für **1** und **3** eine gleich große Energiedifferenz zwischen den beiden ersten Banden im PE-Spektrum. Wie aus der Tabelle hervorgeht, ist dies auch der Fall.

Tab.: Vertikale Ionisationspotentiale, $I_{V,j}$, Orbitalenergien, $-\epsilon_j$, und Energiedifferenzen zwischen den ersten beiden Ionisationspotentiale, ΔI , für **1**–**5**. Alle Werte in eV

Verbindung	$I_{V,1}$	$I_{V,2}$	ΔI	MINDO/3		MNDO	
				$-\epsilon_1$	$-\epsilon_2$	$-\epsilon_1$	$-\epsilon_2$
1	8.17	8.81	0.64	8.54	9.23	9.04	3.39
2	8.37	9.02	0.65	8.56	9.23	9.02	9.23
3	8.40	8.98	0.58	8.73	9.24	–	–
4	8.31	9.00	0.69	8.72	9.24	–	–
5	8.43	9.10	0.67	8.73	9.24	9.15	9.40

Eine gleich große Aufspaltung wird auch für **2** gefunden. Verbindung **4** wurde herangezogen, um den Effekt der Alkylgruppen (induktiver und hyperkonjugativer Effekt) in einem ungespannten [6]Paracyclophan abzuschätzen. Nach unseren Ergebnissen beträgt die gemessene Aufspaltung 0.69 eV. Den gemessenen vertikalen Ionisationspotentiale, $I_{V,j}$, sind in der Tabelle die berechneten Orbitalenergien, ϵ_j , nach MINDO/3⁵⁾ und MNDO⁶⁾ gegenübergestellt.

Unsere Ergebnisse zeigen, daß der induktive und hyperkonjugative Effekt je einer *n*-Alkylgruppe ($n = 3, 4$) in 1- und 4-Stellung des Benzolrings 0.65 ± 0.05 eV beträgt. Daraus folgern wir, daß die beobachtete Aufspaltung der ersten beiden Banden im PE-Spektrum von [7]- und [6]Paracyclophan nahezu ganz bzw. zu einem großen Teil (75%) auf den induktiven und hyperkonjugativen Effekten der Alkylgruppen beruhen.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt.

Experimenteller Teil

[8]Paracyclophan (**1**)⁷⁾ und [8]Paracyclophan-4-en (**2**)⁸⁾ wurde nach Literaturvorschriften dargestellt. Zur Gewinnung der 1,4-Di-n-alkylbenzole **3** und **4** wurde Terephthalaldehyd mit den entsprechenden Alkylmagnesiumbromiden umgesetzt. Die gebildeten Alkohole wurden durch Erhitzen mit 85proz. Phosphorsäure dehydratisiert und die dabei gebildeten Alkene über Pt in Pentan katalytisch hydriert. Die Kohlenwasserstoffe **3** und **4** wurden gaschromatographisch gereinigt (Carbowax 20 M), bei **5** handelt es sich um ein kommerzielles Produkt (Fluka bzw. Merck).

Die *PE-Spektren* der Verbindungen **1**–**5** wurden mit einem Spektrometer PS 18 der Firma Perkin-Elmer aufgenommen. Die Kalibrierung erfolgte mit Xe und Ar. Eine Auflösung von 0.02 eV der Argonlinie wurde erhalten.

Literatur

- ¹⁾ H. Schmidt, A. Schweig, W. Thiel und M. Jones jr., Chem. Ber. **111**, 1958 (1978).
- ²⁾ T. Koopmans, Physica (Utrecht) **1**, 104 (1934).
- ³⁾ M. Klessinger, Angew. Chem. **84**, 544 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 525 (1972).
- ⁴⁾ In [8]Paracyclophan-4-carbonsäure beträgt der Knickwinkel, um den die beiden Brückenkopf-Kohlenstoffatome aus der Ebene herausgehoben sind, die durch die anderen vier Atome des Benzolrings geht, ca. 9°, N. L. Allinger, M. G. Newton und T. J. Walter, J. Am. Chem. Soc. **95**, 5652 (1973); N. L. Allinger, T. J. Walter und M. G. Newton, ebenda **96**, 4588 (1974).
- ⁵⁾ R. Bingham, M. J. S. Dewar und D. H. Lo, J. Am. Chem. Soc. **97**, 1285 (1975).
- ⁶⁾ M. J. S. Dewar und W. Thiel, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4899, 4907 (1977).
- ⁷⁾ D. J. Cram, C. J. Montgomery und G. R. Knox, J. Am. Chem. Soc. **88**, 515 (1966).
- ⁸⁾ A. C. Cope und B. A. Pawson, J. Am. Chem. Soc. **90**, 636 (1968).

[120/80]