

Transannulare Wechselwirkungen zwischen Acetylenen – Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen an 1,8-Diethylnaphthalin und cyclischen Derivaten von 2,2'-Diethylnbiphenyl

Rolf Gleiter*^a, Wolfgang Schäfer^a und Mirjana Eckert-Maksić^{a,b}

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg^a,

Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg, und

Abteilung für Organische Chemie und Biochemie des Instituts „Rudjer Bošković“,

Y-41001 Zagreb^b

Eingegangen am 29. Oktober 1980

Die He(I)-Photoelektronen (PE)-Spektren von 1,8-Diethylnaphthalin (**3**), 2,2'-Diethylnbiphenyl (**6**), der cyclischen Derivate von **6** (**4** und **5**) sowie von 1-Ethynyl-, 2-Ethynyl-, 1,5-Diethynyl-, 1-Vinyl- und 1,8-Divinyl-naphthalin wurden durch Korrelation bzw. semiempirische MO-Rechnungen interpretiert. Bei **3** wurde das Resonanzintegral β für die transannulare Wechselwirkung zu -0.48 eV ermittelt, bei **4**, **5** und **6** ist wegen der starken Wechselwirkung zwischen Biphenylteil und Acetyleneinheiten eine Ermittlung von β nicht möglich.

Transannular Interactions Between Acetylenes – Photoelectron Spectroscopic Investigations on 1,8-Diethylnaphthalene and Cyclic Derivatives of 2,2'-Diethylnbiphenyl

The He(I) photoelectron (PE) spectra of 1,8-diethylnaphthalene (**3**), 2,2'-diethylnbiphenyl (**6**), and the cyclic derivatives of **6** (**4** and **5**) as well as 1-ethynyl-, 2-ethynyl-, 1,5-diethynyl-, 1-vinyl-, and 1,8-divinyl-naphthalene have been recorded. The first bands in the PE spectra of these compounds can be assigned using correlation techniques and semiempirical MO calculations. In case of **3** the resonance integral for the transannular interaction has been found to be $\beta = -0.48$ eV. For **4** and **5** the evaluation of β was not possible due to the strong interaction between biphenyl and ethynyl units.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen von transannularen Wechselwirkungen bei Doppelbindungssystemen (z. B. **1**¹⁾ und **2**²⁾) interessieren analoge Wechselwirkungen bei Dreifachbindungen. Gute Modellverbindungen zum Studium solcher Wechselwirkungen sind die von *Staab* und Mitarbb. gründlich untersuchten Verbindungen 1,8-Diethylnaphthalin (**3**)^{3,4)}, 2,2'-Diethylnbiphenyl (**6**)⁴⁾ sowie die cyclischen Derivate von **6**, die Verbindungen **4** und **5**⁵⁾.

Röntgenstrukturuntersuchungen an Alkylderivaten von **3**⁶⁾ sowie **4** und **5**⁷⁾ zeigen Abstände zwischen den Acetylen-Einheiten von ca. 2.9–3.4 Å. Obwohl Abstände zwischen π -Systemen in diesem Bereich eine signifikante Wechselwirkung erwarten lassen, konnte aufgrund von IR, UV- und ¹H-NMR-Untersuchungen^{5,8)} eine räumliche Wechselwirkung nicht nachgewiesen werden. Lediglich ESR-Untersuchungen am Radikal-anion von **5** erbrachten einen Hinweis auf eine transannulare Wechselwirkung⁹⁾.

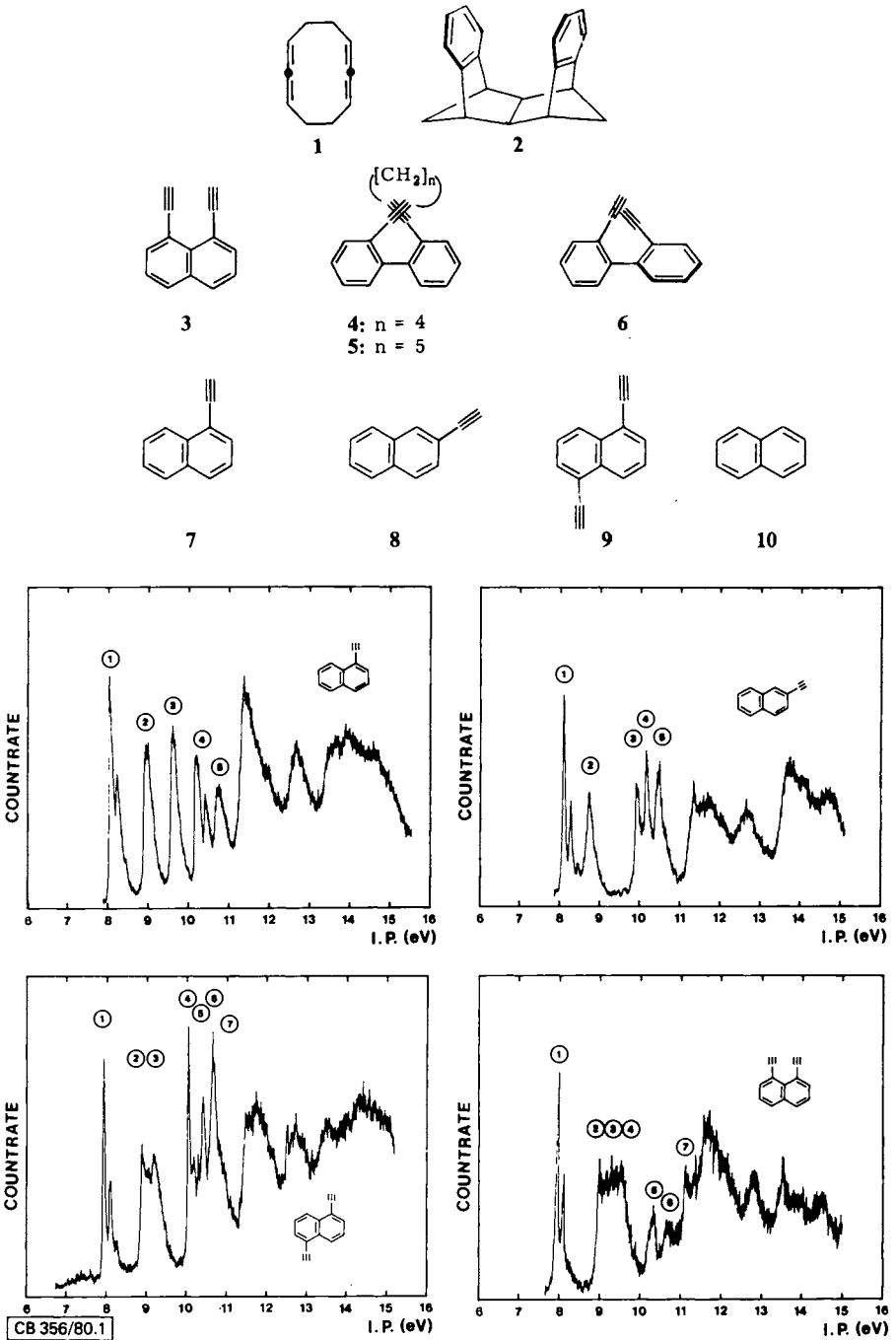


Abb. 1. PE-Spektren von 3 und 7–9

Als Methode der Wahl zur Untersuchung der transannularen Wechselwirkung hat sich die UV-Photoelektronenspektroskopie¹⁰ erwiesen. So wurden z. B. bei **1** und **2**, wo ebenfalls Abstände zwischen 3 und 4 Å vorliegen, aus photoelektronenspektroskopischen Untersuchungen Wechselwirkungsintegrale von $\beta = 0.5$ eV bestimmt^{1,2}.

Photoelektronenspektren von **3** und **7–9**

Die He(I)-Photoelektronen (PE)-Spektren von **3** und **7–9** sind in Abb. 1 gezeigt. In Tab. 1 sind die gemessenen vertikalen Ionisationspotentiale, $I_{v,j}$, aufgeführt.

Tab. 1. Vergleich zwischen vertikalen Ionisationspotentialen, $I_{v,j}$, von **3** und **7–9** und berechneten Orbitalenergien, $-\epsilon_j$. Alle Werte in eV (1 eV = 96.49 kJ/mol)

| Verbindung | Bande im Spektrum | Irreduzible Darstellung | $IP_{v,j}$ | $-\epsilon_j(\text{MINDO}/3)$ | $-\epsilon_j(\text{SPINDO})$ |
|--------------------------|-------------------|-------------------------|------------|-------------------------------|------------------------------|
| 3 (C_{2v}) | ① | $3a_2(\pi)$ | 7.88 | 7.94 | 8.41 |
| | ② | $4b_2(\pi)$ | 8.99 | 8.89 | 9.06 |
| | ③ | $3b_2(\pi)$ | 9.31 | 9.37 | 9.47 |
| | ④ | $12b_1(\pi_i^-)$ | 9.49 | 9.33 | 9.91 |
| | ⑤ | $2a_2(\pi)$ | 10.27 | 10.63 | 10.44 |
| | ⑥ | $12a_1(\pi_i^+)$ | 10.82 | 10.44 | 10.38 |
| | ⑦ | $2b_2(\pi)$ | 11.15 | 11.49 | 10.99 |
| 7 (C_s) | ① | $6a''(\pi)$ | 8.03 | 8.06 | 8.50 |
| | ② | $5a''(\pi)$ | 8.94 | 8.81 | 8.95 |
| | ③ | $4a''(\pi)$ | 9.63 | 9.70 | 9.74 |
| | ④ | $22a'(\pi_i)$ | 10.22 | 9.66 | 10.12 |
| | ⑤ | $3a''(\pi)$ | 10.82 | 11.08 | 10.75 |
| 8 (C_s) | ① | $6a''(\pi)$ | 8.11 | 8.17 | 8.57 |
| | ② | $5a''(\pi)$ | 8.75 | 8.63 | 8.85 |
| | ③ | $4a''(\pi)$ | 9.91 | 10.04 | 9.98 |
| | ④ | $22a'(\pi_i)$ | 10.16 | 9.72 | 10.32 |
| | ⑤ | $3a''(\pi)$ | 10.45 | 10.71 | 10.53 |
| 9 (C_{2h}) | ① | $4a_u(\pi)$ | 7.91 | 7.96 | 8.44 |
| | ② | $3a_u(\pi)$ | 8.87 | 8.89 | 9.05 |
| | ③ | $3b_g(\pi)$ | 9.18 | 9.33 | 9.49 |
| | ④ | $13a_g(\pi_i^-)$ | 10.02 | 9.56 | 10.16 |
| | ⑤ | $12b_u(\pi_i^+)$ | 10.40 | 10.13 | 10.32 |
| | ⑥ | $2a_u(\pi)$ | 10.63 | 10.69 | 10.66 |
| | ⑦ | $2b_g(\pi)$ | 10.85 | 10.84 | 10.86 |

Zur Interpretation dieser Spektren nehmen wir die Gültigkeit von Koopmans' Theorem an. Danach werden die für den Grundzustand eines Moleküls berechneten Orbitalenergien, $-\epsilon_j$, den gemessenen vertikalen Ionisationspotentialen gleichgesetzt ($-\epsilon_j = I_{v,j}$)¹¹. Eine große Zahl vorliegender Untersuchungen¹⁰ hat gezeigt, daß diese Annahme für Kohlenwasserstoffe sinnvoll ist.

Ausgangspunkt der Zuordnung der PE-Banden von **3** ist das PE-Spektrum von Naphthalin (**10**). Dieses zeigt drei Banden unterhalb 11 eV, bei 8.15, 8.88 und 10.00 eV, die Ionisationsvorgängen aus den π -Molekülorbitalen (MO) $1a_u$, $2b_{3u}$ und $1b_{2g}$ zugeordnet werden¹²⁾. Das PE-Spektrum von 1-Ethinylnaphthalin (**7**) zeigt in diesem Energiebereich fünf deutlich voneinander getrennte Banden, von denen eine (Bande ④) Schwingungsfeinstruktur ($\tilde{\nu} 2000 \pm 160 \text{ cm}^{-1}$) aufweist. Zur Zuordnung vergleichen wir die Banden mit Voraussagen von MINDO/3¹³⁾- und SPINDO¹⁴⁾-Rechnungen. Die den Banden ① und ② von **7** entsprechenden Wellenfunktionen gleichen weitgehend dem $1a_u$ - und $2b_{3u}$ -Orbital des Naphthalins (vgl. Abb. 2). Dafür spricht auch, daß sich die Ionisationspotentiale weitgehend gleichen (s. Abb. 2). Bande ④ wird nach den Rechnungen einer Ionisation aus dem π -Orbital zugeordnet, das senkrecht zur π -Ebene des Aromaten steht (π_z). Für diese Zuordnung spricht die beobachtete Schwingungs-

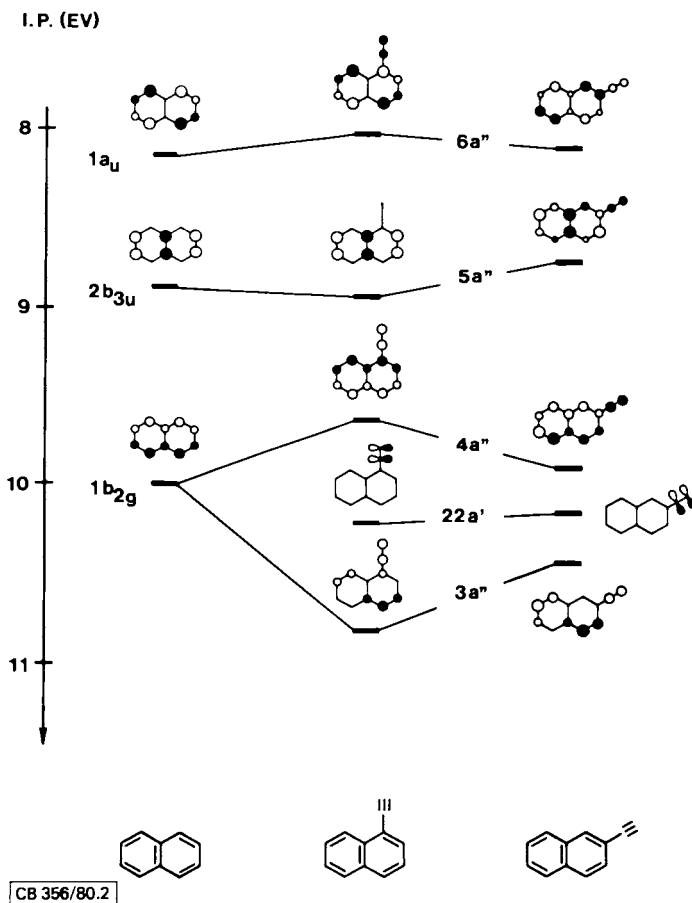


Abb. 2. Vergleich der ersten Banden in den PE-Spektren von Naphthalin (**10**), 1- und 2-Ethinylnaphthalin (**7**, **8**)

feinstruktur von $2000 \pm 160 \text{ cm}^{-1}$, die bei den PE-Spektren anderer Acetylene¹⁵⁾ ebenfalls beobachtet wird, und die Tatsache, daß bei 1-Ethynylbenzol die entsprechende Bande bei 10.36 eV ¹⁶⁾ gefunden wird. Die Banden ③ und ⑤ resultieren durch Wechselwirkung zwischen dem $1b_{2g}$ -Orbital des Naphthalinteiles und dem π -Orbital des Acetylenfragments, dessen Basisorbitalenergien etwa gleich sind, so daß die in Abb. 2 angeordnete starke Wechselwirkung verständlich ist. Ein weiteres Argument für die Richtigkeit der Zuordnung gibt die Korrelation zwischen dem PE-Spektrum von **7** und 2-Ethynyl-naphthalin (**8**). Die 4. Bande bei **7** und **8** zeigt, wie erwartet, praktisch das gleiche Ionisationspotential.

Das Korrelationsdiagramm in Abb. 3 erlaubt die Zuordnung der ersten sieben Banden von 1,5-Diethynyl-naphthalin (**9**). Unterhalb von 10 eV beobachtet man wie bei **7** drei Banden, die der Ionisation aus zwei a_u - und einem b_g -Orbital zugeordnet werden

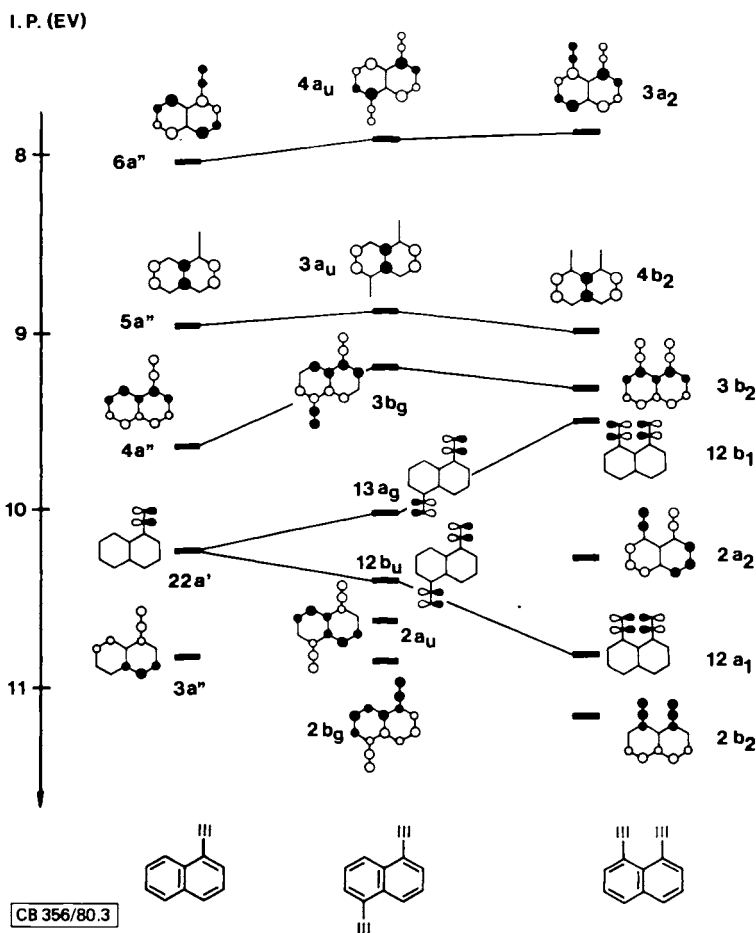


Abb. 3. Vergleich der ersten Banden in den PE-Spektren von 1-Ethynyl- (**7**), 1,5-Diethynyl- (**9**) und 1,8-Diethynyl-naphthalin (**3**)

können. Die Zuordnung der Banden ④ und ⑤ zu Ionisationen aus $13a_g$ und $12b_u$ ist wahrscheinlich, da sowohl bei **7** und **8** als auch bei Phenylacetylen die entsprechenden Banden ganz ähnliche Ionisationspotentiale aufweisen, und da Bande ④ eine Schwingungsfeinstruktur von $2000 \pm 160 \text{ cm}^{-1}$ aufweist, analog zum PE-Spektrum von **7**. Die beiden bei höheren Ionisierungsenergien auftretenden Banden ⑥ und ⑦ ordnen wir aufgrund des Vergleichs mit MO-Rechnungen (vgl. Tab. 1) den Orbitalen $2a_u$ und $2b_g$ zu (vgl. Abb. 3).

Die ersten sieben Banden im PE-Spektrum von 1,8-Diethylnaphthalin (**3**) sind in Abb. 3 mit den Banden von 1,5-Diethylnaphthalin (**9**) verglichen. Die ersten drei Banden sind sich in ihrer Lage sehr ähnlich und sowohl MINDO/3 als auch SPINDO¹⁴⁾ sagen die in Abb. 4 angegebenen Wellenfunktionen voraus. Für Bande ④ und ⑥ werden die bindende und antibindende Linearkombination der Acetylen- π -Orbitale in der σ -Ebene vorausgesagt. Mit dieser Zuordnung in Übereinstimmung ist die Beobachtung, daß der Schwerpunkt dieser beiden Banden (④ und ⑥) von **3** (10.15 eV) gut mit dem Schwerpunkt der entsprechenden Banden im PE-Spektrum von **9** (10.21 eV) und der 4. Bande im PE Spektrum von **7** (10.22 eV) übereinstimmt. Bei allen drei Systemen sollte die σ - π -Wechselwirkung etwa gleich sein, was mit dieser Betrachtung konsistent ist.

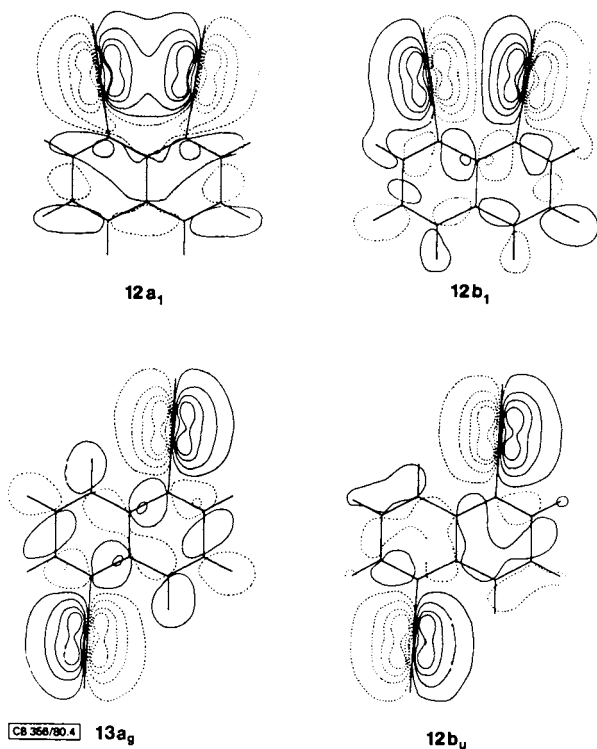


Abb. 4. Amplituden der Orbitale $12a_1$, $12b_1$, $13a_g$ und $12b_u$ von 1,5-Diethylnaphthalin (**9**) und 1,8-Diethylnaphthalin (**3**)

Die Tatsache, daß der Schwerpunkt der Banden ③ und ⑦ im PE-Spektrum von **3** (10.71 eV) dicht bei dem von Bande ⑥ und ⑦ im Spektrum von **9** (10.74 eV) bzw. bei Bande ⑤ im PE-Spektrum von **7** (10.82 eV) liegt, bestätigt die Zuordnung.

Transannulare Wechselwirkungen bei 1,8-Diethinylnaphthalin

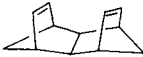



Zur Beurteilung der räumlichen Wechselwirkung (through space) der beiden Dreifachbindungen in 1,8-Diethinylnaphthalin (**3**) muß zunächst die Wechselwirkung zwischen dem σ -System des Naphthalins und dem π -System des Acetylens (through-bond-Wechselwirkung¹⁷⁾) abgeschätzt werden. In Abb. 4 sind die MO-Amplituden der $12a_1$ - und $12b_1$ - bzw. $13a_g$ - und $12b_u$ -Orbitale von **3** und **9** angegeben. Dieser Vergleich zwischen **9**, wo nur eine through-bond-Wechselwirkung möglich ist, und **3**, wo through-space- und through-bond-Wirkungen vorhanden sind, zeigt, daß der σ -Anteil in beiden Fällen etwa gleich ist. Eine MINDO/3-Rechnung sagt voraus, daß die π -Orbitale zu etwa 70% an den Acetyleneinheiten lokalisiert sind. Die through-space-Wechselwirkung zwischen den Acetyleneinheiten in **3** errechnet sich demnach als Differenz zwischen der Energiedifferenz der Banden ④ und ⑥ bei **3**, $\Delta_{4,6}$ (through-space- + through-bond-Wechselwirkung), und der Energiedifferenz der Banden ④ und ⑤ bei **9**, $\Delta_{4,5}$ (through-bond-Wechselwirkung).

$$\text{through-space (3)} = \Delta_{4,6} - \Delta_{4,5} = 1.33 - 0.38 = 0.95 \text{ eV}$$

Dies ergibt im Rahmen des ZDO-Modells einen β -Wert von -0.48 eV . Dieser Wert scheint durchaus realistisch zu sein, wie der Vergleich mit bereits bekannten Systemen (vgl. Tab. 2) zeigt.

Der etwas geringere Wert von β , verglichen mit anderen Molekülen, kommt hauptsächlich dadurch zustande, daß bei den anderen Beispielen keine Korrektur für die through-space-Wechselwirkung vorgenommen wurde.

Tab. 2. Abstände (Å) und nach einem ZDO-Modell aus PE-Spektren berechnete Resonanzintegrale (β) zwischen zwei Ethylen-, Allen- und Acetylen-Einheiten

| Verbindung | Abstand (Å) | β (eV) | Lit. |
|--|--------------------|--------------------|------|
|  | 3.4 | 0.45 ^{b)} | 18) |
| 1  | 3.15 ^{a)} | 0.58 ^{b)} | 1) |
| 3  | 3.1 ^{a)} | 0.48 | |
|  | 2.57 | 1.2 | 19) |

a) Mittlerer Abstand. – b) Nicht korrigiert für through-bond-Effekte.

PE-Spektren von 1-Vinyl- und 1,8-Divinyl-naphthalin

Die Zuordnung der PE-Spektren von 1-Vinylnaphthalin (**11**) und 1,8-Divinyl-naphthalin (**12**) erfolgt am besten durch Vergleich mit dem des Naphthalins.

Die PE-Spektren beider Verbindungen (vgl. Abb. 5 und Tab. 3) zeigen vier bzw. fünf Banden unterhalb 11.5 eV, die in Abb. 5 mit den ersten Banden des Naphthalins korreliert sind. Analog wie bei 1-Ethinylnaphthalin (**7**) sind die ersten beiden Banden in ihrem Ionisationspotential mit $1a_u$ bzw. $2b_{3u}$ des Naphthalins vergleichbar. Dies wird durch die semiempirischen Rechnungen voll bestätigt. Aufgrund ähnlicher Basisorbitalenergien des $1b_{2g}$ -Orbitals des Naphthalins (≈ 10 eV) und einer Vinylgruppe am Naphthalin (≈ 10 eV) erwartet man zwischen beiden eine starke Wechselwirkung. Wie aus Abb. 5 ersichtlich ist, ist dies auch der Fall. Bei 1,8-Divinyl-naphthalin ergibt die

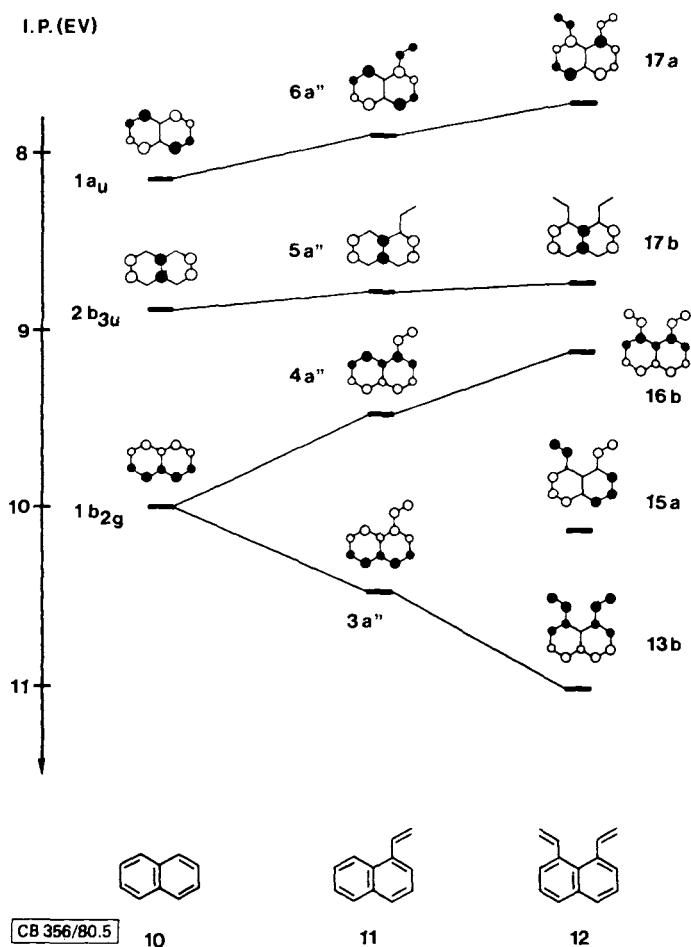


Abb. 5. Vergleich der ersten Banden in den PE-Spektren von Naphthalin, 1-Vinylnaphthalin (**11**) und 1,8-Divinyl-naphthalin (**12**)

Wechselwirkung zwischen $1b_{2g}$ und den π -Niveaus der beiden Vinylgruppen drei Banden, die sich durch Vergleich mit semiempirischen Rechnungen zuordnen lassen. Eine Bestätigung der Zuordnung der ersten fünf Banden im PE-Spektrum von **12** findet man durch Vergleich mit den π -Banden von 1,8-Diethinylnaphthalin (**3**).

Tab. 3. Vergleich zwischen vertikalen Ionisationspotentialen, $I_{v,j}$, von **11** und **12** und berechneten Orbitalenergien $-\varepsilon_j$. Alle Werte in eV (1 eV = 96.49 kJ/mol)

| Verbindung | Bande im Spektrum | Irreduzible Darstellung | $IP_{v,j}$ | $-\varepsilon_j(\text{MINDO}/3)$ | $-\varepsilon_j(\text{SPINDO})$ |
|------------------------|-------------------|-------------------------|------------|----------------------------------|---------------------------------|
| 11 (C_3) | ① | 6a'' | 7.89 | 8.01 | 8.52 |
| | ② | 5a'' | 8.78 | 8.77 | 8.92 |
| | ③ | 4a'' | 9.47 | 9.58 | 9.74 |
| | ④ | 3a'' | 10.47 | 10.89 | 10.66 |
| 12 (C_2) | ① | 17a | 7.72 | 7.90 | 8.40 |
| | ② | 17b | 8.73 | 8.79 | 8.93 |
| | ③ | 16b | 9.12 | 9.18 | 9.54 |
| | ④ | 15a | 10.13 | 10.31 | 10.40 |
| | ⑤ | 13b | 11.02 | 11.03 | 10.47 |

Tab. 4. Vergleich zwischen vertikalen Ionisationspotentialen, $I_{v,j}$, von **4–6** mit berechneten Orbitalenergien, $-\varepsilon_j$

| Verbindung | Bande | $I_{v,j}$ | Zuordnung | $-\varepsilon_j(\text{MNDO})$ | $-\varepsilon_j(\text{MINDO}/3)$ |
|-----------------------|-------|-----------|----------------|-------------------------------|----------------------------------|
| 4 | ① | 8.04 | a(π) | 8.96 | 8.18 |
| | ② | 8.75 | b(π) | 9.16 | 8.38 |
| | ③ | 9.1 | a(π) | 9.44 | 8.89 |
| | ④ | 9.4 | b(π) | 9.92 | 9.19 |
| | ⑤ | 10.2 | b(π_i^-) | 10.46 | 9.49 |
| | ⑥ | 10.4 | a(π_i^+) | 10.60 | 9.99 |
| 5 | ① | 8.04 | a(π) | 8.94 | 8.17 |
| | ② | 8.71 | b(π) | 9.18 | 8.43 |
| | ③ | 9.2 | a(π) | 9.43 | 8.90 |
| | ④ | 9.4 | b(π) | 9.91 | 9.20 |
| | ⑤ | 10.04 | b(π_i^-) | 10.51 | 9.56 |
| | ⑥ | 10.41 | a(π_i^+) | 10.62 | 10.08 |
| 6^{a)} | ① | 8.54 | a(π) | 8.94 | 8.47 |
| | ② | 8.7 | b(π) | 9.02 | 8.59 |
| | ③ | 9.0 | a(π) | 9.32 | 9.04 |
| | ④ | 9.4 | b(π) | 9.50 | 9.16 |
| | ⑤ | 10.08 | b(π_i^-) | 10.74 | 10.05 |
| | ⑥ | 10.3 | a(π_i^+) | 10.80 | 10.62 |
| | ⑦ | 10.73 | b(π) | 11.27 | 11.07 |
| | ⑧ | 11.0 | a(π) | 11.33 | 11.17 |

^{a)} Bei **6** wurde ein Interplanarwinkel von 80° angenommen.

PE-Spektren von 4–6

Die PE-Spektren von 4–6 sind in Abb. 6 gezeigt. Die vertikalen Ionisationspotentiale der ersten sechs Banden sind in Tab. 4 aufgeführt und mit den Ergebnissen einer MNDO-²⁰⁾ und MINDO/3-¹³⁾Rechnung verglichen. Ausgangspunkt für die Interpretation dieser PE-Spektren ist das Spektrum des Biphenyls (**13**) sowie verschiedener 2,2'-substituierter Derivate. Die PE-Spektren von **13**, 2,2'-Dimethylbiphenyl (**14**), Fluoren

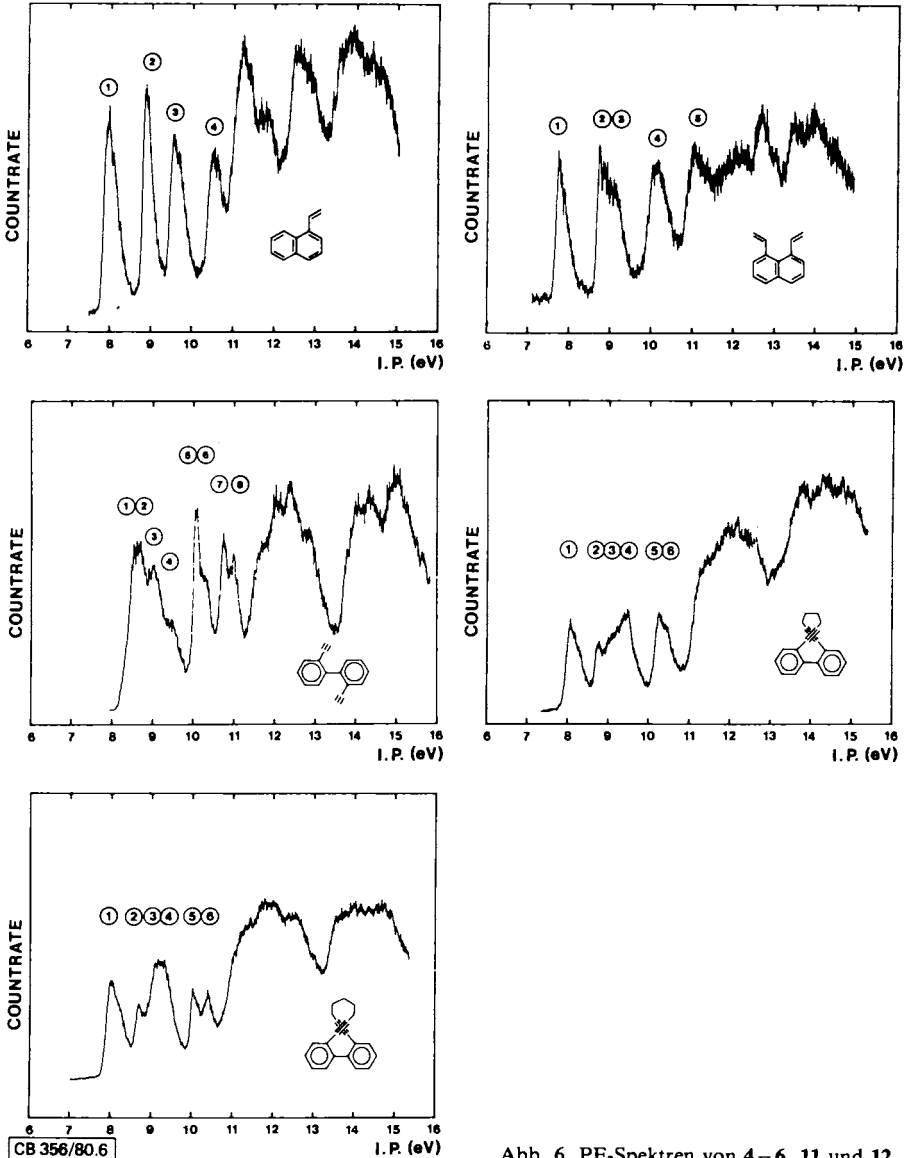
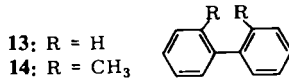


Abb. 6. PE-Spektren von 4–6, 11 und 12



(15) und von 9,10-Dihydrophenanthren (16) sind von *Maier* und *Turner*²¹⁾ diskutiert worden. Die Autoren finden eine Abhängigkeit der Energiedifferenz von Bande ① und ④ bei 13–16 vom Interplanarwinkel zwischen beiden Phenylringen. Dieser Befund wird durch unsere PE-Untersuchungen an den durch Methylengruppen überbrückten Derivaten 17 und 18 ergänzt.

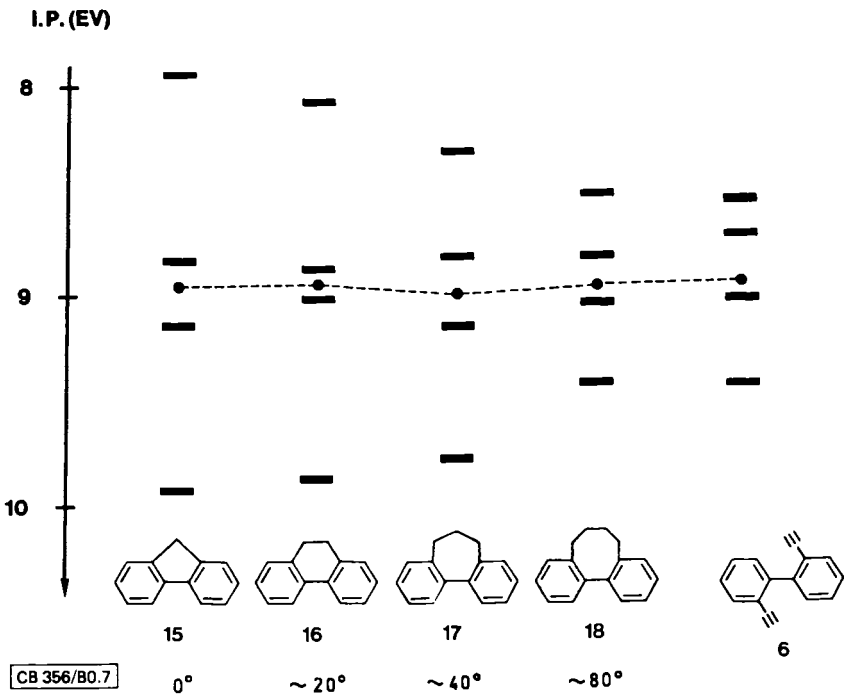


Abb. 7. Korrelationsdiagramm der ersten vier PE-Banden verschiedener 2,2'-substituierter Biphenyle und 6. Der Schwerpunkt ist durch ● gekennzeichnet.

Tab. 5. Vertikale Ionisationspotentiale, $I_{v,j}$, von 17 und 18. Alle Werte in eV (1 eV = 96.49 kJ/mol)

| Bande | Verbindung | | | |
|-------|------------|-----|-----|------|
| | ① | ② | ③ | ④ |
| 17 | 8.3 | 8.8 | 9.1 | 9.76 |
| 18 | 8.5 | 8.8 | 9.0 | 9.4 |

Die gemessenen ersten Ionisationspotentiale von **17** und **18** sind in Tab. 5 aufgeführt. Der Vergleich der ersten Banden im PE-Spektrum von **15**–**18** ist in Abb. 7 gezeigt. Man sieht die erwartete deutliche Abnahme der Energiedifferenz zwischen Bande ① und ③ mit zunehmendem Interplanarwinkel bei gleichbleibendem Mittelwert der Ionisierungspotentiale.

Bei **6** können die Acetylen- π -Orbitale mit dem π -System des Biphenyls in Wechselwirkung treten. Dies führt zu einer Verschiebung von π_4 – π_6 zu niedrigem Ionisationspotential, vergleichbar mit der Störung von Alkylgruppen. Ein Vergleich zwischen den ersten Banden von **6** mit den Biphenylderivaten **16**–**18** ist in Abb. 7 gezeigt. Dies legt für **6** einen Interplanarwinkel von 80–90° nahe.

Die Zuordnung der ersten vier Banden im PE-Spektrum von **6** zu Linearkombinationen von den π -Orbitalen π_6 – π_4 und π -Orbitalen des Acetylens wird durch das PE-Spektrum des 2,2'-Dibrombiphenyls bestätigt²¹⁾. Anstelle der π -Orbitale des Acetylens sind bei 2,2'-Dibrombiphenyl die 4p-Orbitale des Br getreten. Da die Basisorbitale der 4p-Orbitale von Br²²⁾ (≈ 10.3 eV) vergleichbar mit den Acetylenorbitalen (≈ 10.3 eV) sind, erhalten wir im äußeren Valenzbereich ein ganz ähnliches Spektrum²¹⁾.

Durch die Tetramethylen- und Pentamethylen-Brücke in **4** bzw. **5** wird der Interplanarwinkel zwischen den beiden Phenylringen auf ca. 57° und der mittlere Abstand zwischen den Acetyleneinheiten auf 3.04 bzw. 3.05 Å verkleinert⁷⁾. Demgemäß vergrößert sich der Abstand zwischen Bande ① und ③ im PE-Spektrum von **4** und **5** auf etwa 1.4 eV. Der Schwerpunkt der ersten vier Banden im PE-Spektrum von **4** und **5** (8.8 eV) wird, bedingt durch den induktiven Effekt der Methylengruppen, um ca. 0.1 eV zu niedrigerer Energie verschoben, verglichen mit der Lage des Schwerpunkts der ersten vier Banden von **6** (8.9 eV).

Durch die starke Wechselwirkung der aufeinander zugerichteten π -Orbitale der Acetyleneinheiten mit dem π -System der Phenylringe ist es nicht möglich, den „through-space“-Effekt bei **4** und **5** abzutrennen. Die beobachtete Aufspaltung der Banden ③ und ⑥ im PE-Spektrum von **4** und **5** kommt zum Teil durch eine räumliche Wechselwirkung der Acetylen- π -Orbitale zustande, die parallel zum σ -Gerüst des Phenylrings lokalisiert sind. Die geringe Überlappung dieser π -Orbitale bedingt die geringe Aufspaltung ($\beta = -0.1$ bis -0.2 eV).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, danken wir für finanzielle Unterstützung. Frau G. Engelhardt danken wir für experimentelle Hilfe bei der Darstellung der Verbindungen und Herrn Prof. L. A. Paquette, Columbus/Ohio, für eine Probe von **17** und **18**.

Experimenteller Teil

Die Verbindungen **3**–**6** wurden nach *Staab* und Mitarbb.^{4,5)} hergestellt. Die Darstellung von **7**²³⁾, **8**²⁴⁾ und **9**²⁵⁾ erfolgte ebenfalls nach Literaturvorschriften. 1-Vinyl- (**11**) und 1,8-Divinyl-naphthalin (**12**) entstanden durch Wittig-Reaktion durch Umsetzen des entsprechenden Phosphoniumbromids mit Paraformaldehyd und Kalium-*tert*-butylat. Die Reinheit sämtlicher Verbindungen wurde dünnschichtchromatographisch und spektroskopisch (IR, MS, ¹H-NMR) überprüft. – Photoelektronenspektren: PS 18-Spektrometer der Firma Perkin-Elmer (He(I) Lichtquelle), Eichung mit Ar und Xe.

- 1) M. C. Böhm und R. Gleiter, Chem. Ber. **111**, 3616 (1978).
- 2) H. Prinzbach, G. Sedelmaier, C. Krüger, R. Goddard, H.-D. Martin und R. Gleiter, Angew. Chem. **90**, 297 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 271 (1968).
- 3) R. H. Mitchell und F. Sondheimer, Tetrahedron **24**, 1397 (1968).
- 4) H. A. Staab, J. Ipaktschki und A. Nissen, Chem. Ber. **104**, 1182 (1971).
- 5) H. A. Staab, H. Mack und A. Nissen, Chem. Ber. **105**, 2310 (1972).
- 6) H. Irngartinger und A. E. Jungk, Chem. Ber. **110**, 749 (1977).
- 7) H. Irngartinger, Chem. Ber. **110**, 744 (1977).
- 8) A. Nissen und H. A. Staab, Chem. Ber. **104**, 1191 (1971).
- 9) C. Elschenbroich, F. Gerson, H. Ohya-Nishigushi, C. Wydler und A. Nissen, Helv. Chim. Acta **60**, 2530 (1977).
- 10) D. W. Turner, A. D. Baker, C. Baker und C. R. Brundle, Molecular Photoelectron Spectroscopy, Wiley Interscience, New York 1970; E. Heilbronner und J. P. Maier, Electron Spectroscopy, Theory, Techniques, and Applications, C. R. Brundle und A. D. Baker (Edit.), Academic Press, New York 1977; S. D. Worley, Chem. Rev. **71**, 295 (1971); H. Bock und B. G. Ramsay, Angew. Chem. **85**, 773 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 743 (1973).
- 11) T. Koopmans, Physica **1**, 104 (1934).
- 12) J. H. D. Eland und C. J. Danby, Z. Naturforsch., Teil A **23**, 555 (1968); M. J. S. Dewar und S. D. Worley, J. Chem. Phys. **51**, 263 (1969); E. Lindholm, C. Fridh und L. Asbrink, Faraday Discuss., Chem. Soc. **54**, 127 (1972); P. A. Clark, F. Brogli und E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta **55**, 1415 (1972).
- 13) R. C. Bingham, M. J. S. Dewar und D. H. Lo, J. Am. Chem. Soc. **97**, 1285 (1975); die Rechnungen wurden mit dem Programm MOPN, QCPE Nr. 12, 383 (1979) (P. Bischof, J. Am. Chem. Soc. **98**, 6844 (1976)) ausgeführt.
- 14) L. Asbrink, C. Fridh und E. Lindholm, J. Am. Chem. Soc. **94**, 5501 (1972); C. Fridh, L. Asbrink und E. Lindholm, Chem. Phys. Lett. **15**, 282 (1972); E. Lindholm, C. Fridh und L. Asbrink, Discuss. Faraday, Chem. Soc. **54**, 127 (1972).
- 15) C. Baker und D. W. Turner, Proc. R. Soc. London, A **308**, 19 (1968); F. Brogli, E. Heilbronner, V. Hornung und E. Kloster-Jensen, Helv. Chim. Acta **56**, 2171 (1973); P. Carlier, J. E. Dubois, P. Masclat und G. Mouvier, J. Electron Spectrosc. **7**, 55 (1975).
- 16) J. W. Rabalais und R. J. Colton, J. Electron Spectrosc. **1**, 83 (1972).
- 17) R. Hoffmann, Acc. Chem. Res. **4**, 1 (1971); R. Gleiter, Angew. Chem. **86**, 770 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 401 (1974).
- 18) H. Prinzbach, G. Sedelmaier und H.-D. Martin, Angew. Chem. **89**, 111 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 103 (1977); H.-D. Martin und R. Schwesinger, Chem. Ber. **107**, 3143 (1974).
- 19) G. Bieri, E. Heilbronner, E. Kloster-Jensen, A. Schmelzer und J. Wirz, Helv. Chim. Acta **57**, 1265 (1974).
- 20) M. J. S. Dewar und W. Thiel, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4899 (1977).
- 21) J. P. Maier und D. W. Turner, Faraday Discuss., Chem. Soc. **54**, 149 (1972).
- 22) J. A. Hashmall und E. Heilbronner, Angew. Chem. **82**, 320 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 305 (1970).
- 23) O. Rohde und G. Wegner, Makromol. Chem. **179**, 1999 (1978).
- 24) K. Bodendorf und R. Maier, Chem. Ber. **98**, 3554 (1965).
- 25) O. Rohde und G. Wegner, Makromol. Chem. **179**, 2013 (1978).

[356/80]