

# Photoelektronen-Spektren von Donor-Akzeptor-Cyclophanen

Rolf Gleiter<sup>a\*</sup>, Wolfgang Schäfer<sup>a</sup> und Heinz A. Staab<sup>b</sup>

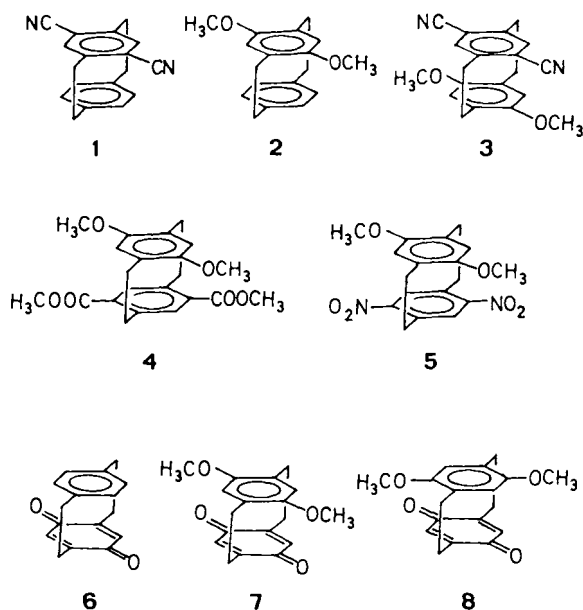
Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg<sup>a</sup>,  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Abteilung Organische Chemie am Max-Planck-Institut für medizinische Forschung Heidelberg<sup>b</sup>  
Jahnstraße, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 13. Januar 1988

In den He(I<sub>α</sub>)-Photoelektronenspektren der Donor-Akzeptor-Cyclophane 1–8 wurden die ersten Ionisierungsenergien durch Vergleich mit den PE-Spektren der Teilsysteme zugeordnet. Modellrechnungen an 1–5, die auf einem ZDO-Modell basieren, ergaben eine räumliche Wechselwirkung zwischen den π-Teilsystemen von ca. 0,3 eV. Die ersten Banden der Chinone 6–8 können durch Überlagerung der Teilsysteme erklärt werden. In keinem Falle konnte eine Stabilisierung von Niveaus durch eine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung gefunden werden.

Die Abhängigkeit der Charge-Transfer-Wechselwirkungen bei Donor-Akzeptor-Verbindungen<sup>1)</sup> von der relativen Anordnung von Donor- und Akzeptor-Teil läßt sich am besten anhand von Cyclophanen studieren, da das starre Kohlenstoffgerüst dieser Verbindungen eine definierte Orientierung garantiert. Beispiele hierfür sind die Studien von Staab und Mitarb. an den intramolekularen Chinhydronen der [2.2]- und [3.3]Paracyclophan-Reihe<sup>2,3)</sup>. In dieser Arbeit wird über unsere Untersuchungen mit Hilfe der He(I)-Photoelektronen(PE)-Spektroskopie an den [2.2]Paracyclophan-Derivaten 1–8<sup>2,4)</sup> berichtet. Spezielle Fragen, die dabei interessieren, waren: Wie stark beeinflussen sich die beiden π-Systeme bei Donor-Akzeptor-Cyclophanen durch den Raum und über die σ-Brücke hinweg? Sind Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen auch im Grundzustand fest-



## Photoelectron Spectra of Donor-Acceptor Cyclophanes

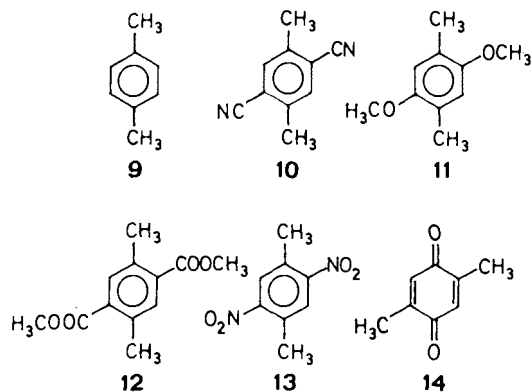
In the He(I<sub>α</sub>) photoelectron spectra of the donor-acceptor cyclophanes 1–8 the first ionization energies have been assigned by comparison with the PE spectra of the fragment systems. Model calculations on 1–5, based on a ZDO treatment, yielded a through-space interaction of 0.3 eV between both π parts. The first bands of the quinones 6–8 can be explained by superposition of the fragment systems. No stabilization of niveaus by a donor-acceptor interaction could be detected.

stellbar? Aufgrund der bisherigen PE-spektroskopischen Arbeiten an Cyclophanen<sup>5)</sup> erwarteten wir, daß diese Effekte in der [2.2]Paracyclophan-Reihe besonders groß sein sollten.

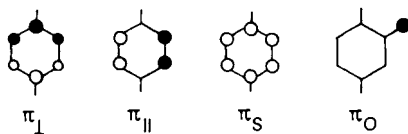
## PE-Spektroskopische Untersuchungen

### 1. Teilsysteme

Zur Interpretation der PE-Spektren der Verbindungen 1–8 sollen zunächst die PE-Spektren der Teilsysteme 9–14 diskutiert werden, wobei die Gültigkeit von Koopmans' Näherung<sup>6)</sup> vorausgesetzt wird. Die ersten Ionisierungsenergien von 9–14 sowie deren Zuordnung zu Ionisierungsprozessen aus Orbitalen finden sich in Tab. 1. Zur Charakterisierung der π-Orbitale der Teilsysteme wurde zwischen π<sub>⊥</sub> und π<sub>||</sub> unterschieden, wenn die Knotenebene senkrecht bzw. parallel zur 1,4-Achse verläuft. Weiterhin wurde zwischen dem totalsymmetrischen (π<sub>s</sub>) π-MO und einem MO mit großen Koeffizienten am O-Atom (π<sub>o</sub>) unterschieden.



Die Zuordnung der ersten Banden der PE-Spektren von 9–14 basiert auf dem Vergleich mit den PE-Spektren verwandter Verbindungen, deren Zuordnung sicher ist. Dies ist

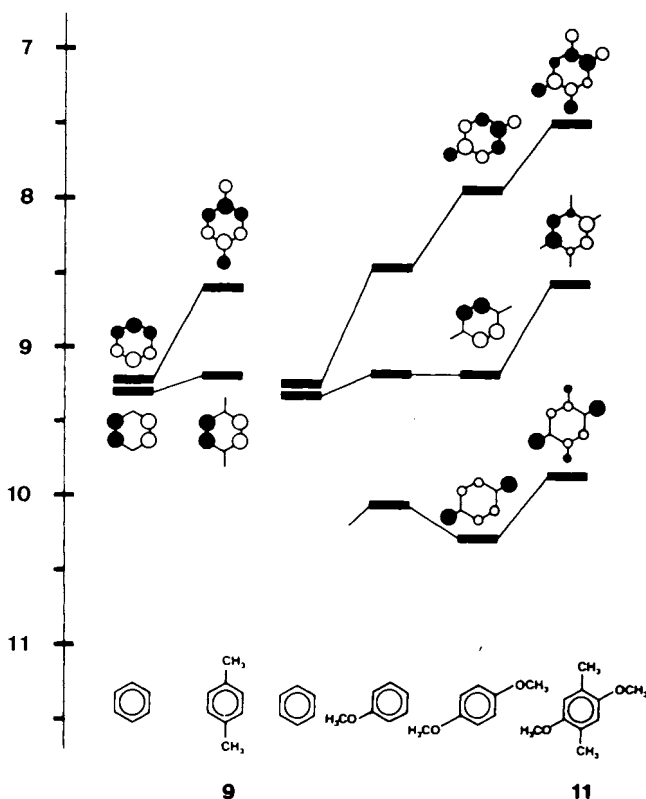


Tab. 1. Ionisierungsenergien der Verbindungen 9–16. Werte in eV

	①	②	③	④
9	8.50	9.18		
	$\pi_{\perp}$	$\pi_{\parallel}$		
10	9.35	9.74	11.75	
	$\pi_{\perp}$	$\pi_{\parallel}$	$\pi_{\text{CN}}$	
11	7.45	8.52	9.82	
	$\pi_{\perp}$	$\pi_{\parallel}$	$\pi_{\text{O}}$	
12	8.7	9.2	9.9	10.1
	$\pi_{\perp}$	$\pi_{\parallel}$	n	n
13	9.7	10.1	11.1–11.9	
	$\pi_{\perp}$	$\pi_{\parallel}$	4NO <sub>2</sub> -Banden	
14	9.50	9.95	10.0	10.45
	n <sup>+</sup>	n <sup>-</sup>	$\pi^{+}$	$\pi^{-}$
15	10.03	10.29	10.93	11.0
	n <sup>+</sup>	n <sup>-</sup>	$\pi^{+}$	$\pi^{-}$
16	9.8	10.17	10.37	10.85
	n <sup>+</sup>	n <sup>-</sup>	$\pi^{+}$	$\pi^{-}$

am Beispiel der Systeme 9 und 11 ausgehend vom Benzol in Abb. 1 dargestellt.

Die Korrelation der höchsten besetzten MO's von Benzol mit denen von *p*-Xylol (9)<sup>7)</sup> ergibt eine Aufspaltung der vorher energiegleichen  $\epsilon(\pi)$ -Orbitale des Benzols. Eines der beiden  $\pi$ -Orbitale ( $\pi_{\perp}$ ) wird durch Hyperkonjugation um ca. 0.6 eV angehoben, während das andere ( $\pi_{\parallel}$ ) praktisch unbeeinflusst bleibt.

Abb. 1. Einfluß von Methyl- und Methoxy-Substituenten auf die höchsten besetzten  $\pi$ -Orbitale des Benzols

Die Einführung einer Methoxygruppe in den Benzolring führt dazu, daß im äußeren Valenzbereich drei Banden auftreten<sup>8)</sup>, die der Ionisation aus folgenden Orbitalen zuzuordnen sind:  $\pi_{\perp}$ , welches um 0.8 eV angehoben wird,  $\pi_{\parallel}$ , das im Vergleich zum Benzol unbeeinflusst bleibt, sowie ein Orbital,  $\pi_{\text{O}}$ , welches durch Kombination von  $\pi_{\text{S}}$  mit dem  $p_z$ -Orbital des Sauerstoffatoms entsteht und hauptsächlich an diesem lokalisiert ist. Die Einführung einer zweiten Methoxygruppe verstärkt diese Effekte:  $\pi_{\perp}$  wird weiter angehoben,  $\pi_{\parallel}$  bleibt unbeeinflusst,  $\pi_{\text{O}}$  wird abgesenkt. Geht man nun von Hydrochinon-dimethylether zur 2,5-Dimethylverbindung (11) über, so hat dies folgende Konsequenzen: 1. Die lokale (d. h. die CH<sub>3</sub>-Gruppen der Methoxygruppen bleiben unberücksichtigt)  $D_{2h}$ -Symmetrie wird aufgehoben. Daher können die Orbitale der Methylgruppen mit  $\pi_{\perp}$ ,  $\pi_{\parallel}$  und  $\pi_{\text{O}}$  in Wechselwirkung treten und diese durch Hyperkonjugation anheben.

2. Die Wechselwirkung ist bei  $\pi_{\parallel}$  am ausgeprägtesten, da dieses Orbital in 2- und 5-Stellung im Vergleich zu  $\pi_{\perp}$  und  $\pi_{\text{O}}$  die größten AO-Koeffizienten aufweist. Wir erhalten somit die Orbitalreihenfolge  $\pi_{\perp}$ ,  $\pi_{\parallel}$ ,  $\pi_{\text{O}}$ .

Die Zuordnung des PE-Spektrums von 1,4-Dicyan-2,5-dimethylbenzol (10) stützt sich auf das PE-Spektrum des Benzonnitrils<sup>9)</sup>, für das die Orbitalreihenfolge  $b_1$  ( $\pi_{\perp}$ ),  $a_2$  ( $\pi_{\parallel}$ ),  $\pi_i$  („in plane“- $\pi$ -Orbital der C $\equiv$ N-Dreifachbindung) angegeben wird. Analoge Überlegungen wie bei 11 führen für 10 zur Orbitalreihenfolge  $\pi_{\perp}$ ,  $\pi_{\parallel}$  (vgl. Tab. 1).

Ausgangspunkt für die Interpretation des PE-Spektrums von 2,5-Dimethylterephthalsäure-dimethylester (12) ist das PE-Spektrum von Benzoesäure-methylester<sup>10)</sup>. Bei dieser Verbindung beobachtet man eine breite Bande zwischen 9.2 und 9.8 eV, die durch eine Überlagerung von zwei Peaks bei etwa 9.3 eV ( $\pi_{\perp}$ ) und 9.7 eV ( $\pi_{\parallel}$ ) interpretiert werden kann. Eine weitere Bande bei 10.2 eV wird dem n-Orbital des Sauerstoffs der CO-Gruppe zugeordnet. Analog zu 10 und 11 gelangt man zur Orbitalreihenfolge  $\pi_{\perp}$ ,  $\pi_{\parallel}$  für 12 (vgl. Tab. 1).

Zur Zuordnung des PE-Spektrums von 1,4-Dimethyl-2,5-dinitrobenzol (13) stützen wir uns auf die Zuordnung des PE-Spektrums des Nitrobenzols, für das die Orbitalsequenz  $\pi_{\perp}$ ,  $\pi_{\parallel}$ ,  $\sigma(\text{NO}_2)$ ,  $\pi(\text{NO}_2)$  angegeben wird<sup>11)</sup>. Überlegungen wie bei 11 führen dann zur Orbitalreihenfolge  $\pi_{\perp}$ ,  $\pi_{\parallel}$  bei 13. Eine Bestätigung findet der Vergleich von Nitrobenzol mit 13 dadurch, daß im PE-Spektrum von 13 zwischen 10.8 und 12 eV eine breite Bande auftritt, die etwa die doppelte Intensität der Bande zwischen 9.7 und 10.3 eV ( $\pi_{\perp}$ ,  $\pi_{\parallel}$ ) aufweist. Dieser Bande zwischen 10.8 und 12 eV entsprechen demnach, wie erwartet, vier Übergänge [ $2 \times \sigma(\text{NO}_2)$  und  $2 \times \pi(\text{NO}_2)$ ].

Die Interpretation des PE-Spektrums von 2,5-Dimethyl-*p*-benzochinon (14)<sup>12)</sup> ist sehr problematisch, da bereits die Interpretation des PE-Spektrums von *p*-Benzochinon (15)<sup>12–15)</sup> nicht gesichert ist. Für die ersten vier Banden im PE-Spektrum von 14 und 15 kommen vier Zuordnungen in Frage: die Ionisation aus den beiden Linearkombinationen der einsamen Elektronenpaare am Sauerstoff ( $n^+$ ,  $n^-$ ) und aus den  $\pi$ -Orbitalen  $\pi^+$  und  $\pi^-$  (s. unten).

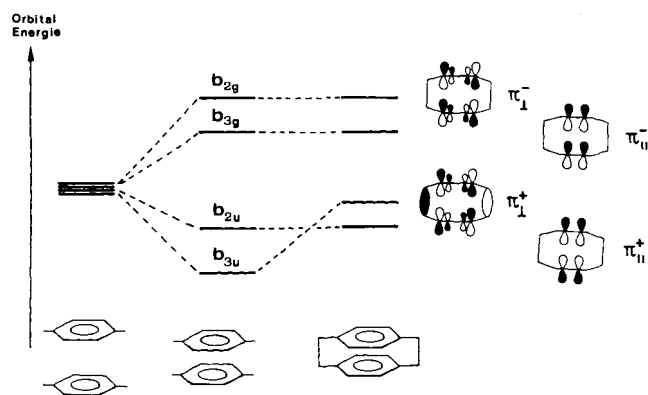
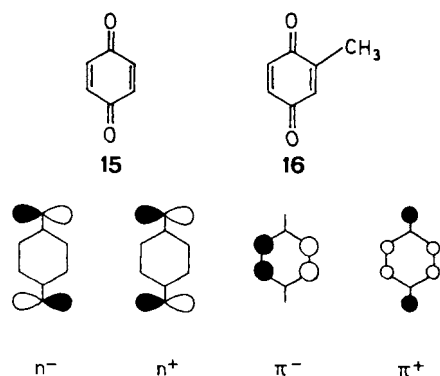


Abb. 2. Qualitatives Wechselwirkungsdiagramm zur Veranschaulichung der Through-space- und Through-bond-Wechselwirkung in einem [2.2]Paracyclophan

Allen Rechenergebnissen gemeinsam ist die Aussage, daß die vier in Frage kommenden MO's sehr dicht beieinander liegen. Die von uns angenommene Reihenfolge der MO's von **15** ( $n^+$ ,  $n^-$ ,  $\pi^+$ ,  $\pi^-$ ) stützt sich auf ab-initio-Rechnungen, die mit Hilfe der Methode der Greens-Funktionen Korrelations- und Relaxationseffekte berücksichtigen<sup>15)</sup>, sowie auf den Vergleich zwischen den ersten Banden der PE-Spektren von **14**, **15** und denen von Methyl-*p*-benzochinon (**16**)<sup>12)</sup>.

Die Einführung einer Methylgruppe in das Chinonsystem hat im wesentlichen zwei Konsequenzen. Zum einen werden die Orbitalenergien durch den +I-Effekt der Methylgruppen angehoben. Dies betrifft die  $n$ - und die  $\pi$ -Orbitale etwa in gleichem Maße. Andererseits ist die Methylgruppe in der Lage, durch Hyperkonjugation mit den  $\pi$ -Orbitalen des Chinons in Wechselwirkung zu treten. Der Vergleich der PE-Daten von **15**, **16** und **14** ergibt (vgl. Tab. 1), daß die ersten beiden PE-Banden wenig, die Banden ③ und ④ dagegen stark nach kleineren Ionisierungsenergien verschoben werden. Dies könnte durch die Orbitalreihenfolge  $n^+$ ,  $n^-$ ,  $\pi^+$ ,  $\pi^-$  erklärt werden. Alle vier Banden werden durch den induktiven Effekt der Methylgruppe(n) angehoben; bei den Banden ③ und ④ kommt die Hyperkonjugation noch hinzu. In Übereinstimmung mit dieser Orbitalsequenz ist die Korrelation mit PE-Daten von tetraalkylsubstituierten *p*-Benzochinonen<sup>12,14)</sup>.

## 2. PE-Spektren der Cyclophane 1–5

Die PE-Spektren der Verbindungen **1–5** sind in Abb. 3 gezeigt, die ersten Ionisierungsenergien sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Tab. 2. Ionisierungsenergien der Cyclophane **1–5**. Werte in eV

	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦
<b>1</b>	8.90	8.90	9.25	10.12			
<b>2</b>	7.35	8.00	8.25	9.05	9.65		
<b>3</b>	7.60	8.50	8.75	9.65	9.90		
<b>4</b>	7.20	8.00	8.20	9.10	9.70	9.80	10.0
<b>5</b>	7.60	8.50	9.10	9.80	10.00		

Zur Interpretation der erhaltenen Daten gehen wir davon aus, daß zwischen den beiden  $\pi$ -Systemen in **1–5** eine räumliche Wechselwirkung besteht, die zur Aufspaltung vorher energiegleicher Niveaus führt. Dies ist in Abb. 2 schematisch für die  $\pi_{1-}$ - und  $\pi_{II-}$ -Niveaus des [2.2]Paracyclophans gezeigt.

Es resultieren die vier Linearkombinationen  $\pi_{1-}$ ,  $\pi_{II-}$ ,  $\pi_{1+}$ ,  $\pi_{II+}$ . Von diesen kann in erster Näherung nur  $\pi_{1+}$  mit den Ethanobrücken in Wechselwirkung treten<sup>16)</sup>, denn  $\pi_{1-}$  kommt aus Symmetriegründen nicht in Frage. Bezüglich der Spiegelebene, die zwischen beiden Ringen liegt, ist die Ethanobrücke symmetrisch,  $\pi_{1-}$  aber antisymmetrisch, und die beiden  $\pi_{II+}$  Kombinationen haben an der Verknüpfungsstelle einen Knoten. Die so erhaltenen vier Kombinationen sind schematisch auf der rechten Seite von Abb. 2 dargestellt. Die irreduziblen Darstellungen entsprechen der idealisierten Symmetrie  $D_{2h}$ , d. h. der Symmetrie des [2.2]Paracyclophans.

Entsprechend diesem Modell wurde versucht, die Ionisierungsenergien der Cyclophane **1–5** durch eine ZDO-Rechnung, ausgehend von den Ionisierungsenergien der Teilsysteme, zu erhalten. Ein solches Verfahren ist von Heilbronner<sup>5,17)</sup> zur Interpretation der PE-Spektren von Cyclophanen erfolgreich praktiziert worden. Unsere Verbindungen sind durch die Anwesenheit verschiedenster Substituenten im Vergleich zu reinen Kohlenwasserstoff-Cyclophanen stark gestört, so daß die Rechnung mehr einen qualitativen Charakter hat. Zur Durchführung der Rechnung wurde in zwei Schritten vorgegangen, die in Abb. 4 am Beispiel von **2** verdeutlicht sind:

(A) Korrektur um 0.1–0.2 eV für induktive Effekte. Dieser Schritt mag willkürlich erscheinen, ist aber plausibel, wenn man z. B. die obige Diskussion der Chinone **14**, **15** und **16** heranzieht und den induktiven Einfluß der Methylgruppen auf die  $n$ -Orbitale betrachtet.

(B) Aufbau einer ZDO-Matrix mit folgenden Elementen:

a) *Diagonalelemente*

Hier wurden die nach (A) erhaltenen induktiv korrigierten Werte verwendet. Für das Orbital, das die antisymmetrische Kombination der beiden Ethanobrücken repräsentiert ( $b_{3u}$ ), wurde ein Wert von  $\langle \Psi | H | \Psi \rangle = -16.0$  eV gewählt, ein Wert, der auch von Heilbronner<sup>5,17)</sup> verwendet wurde. Es sei angemerkt, daß dieser Wert allerdings dann kaum einen Einfluß auf die berechneten Orbitalenergien hat, wenn nur der Abstand zu den anderen Basisenergien groß genug ist.

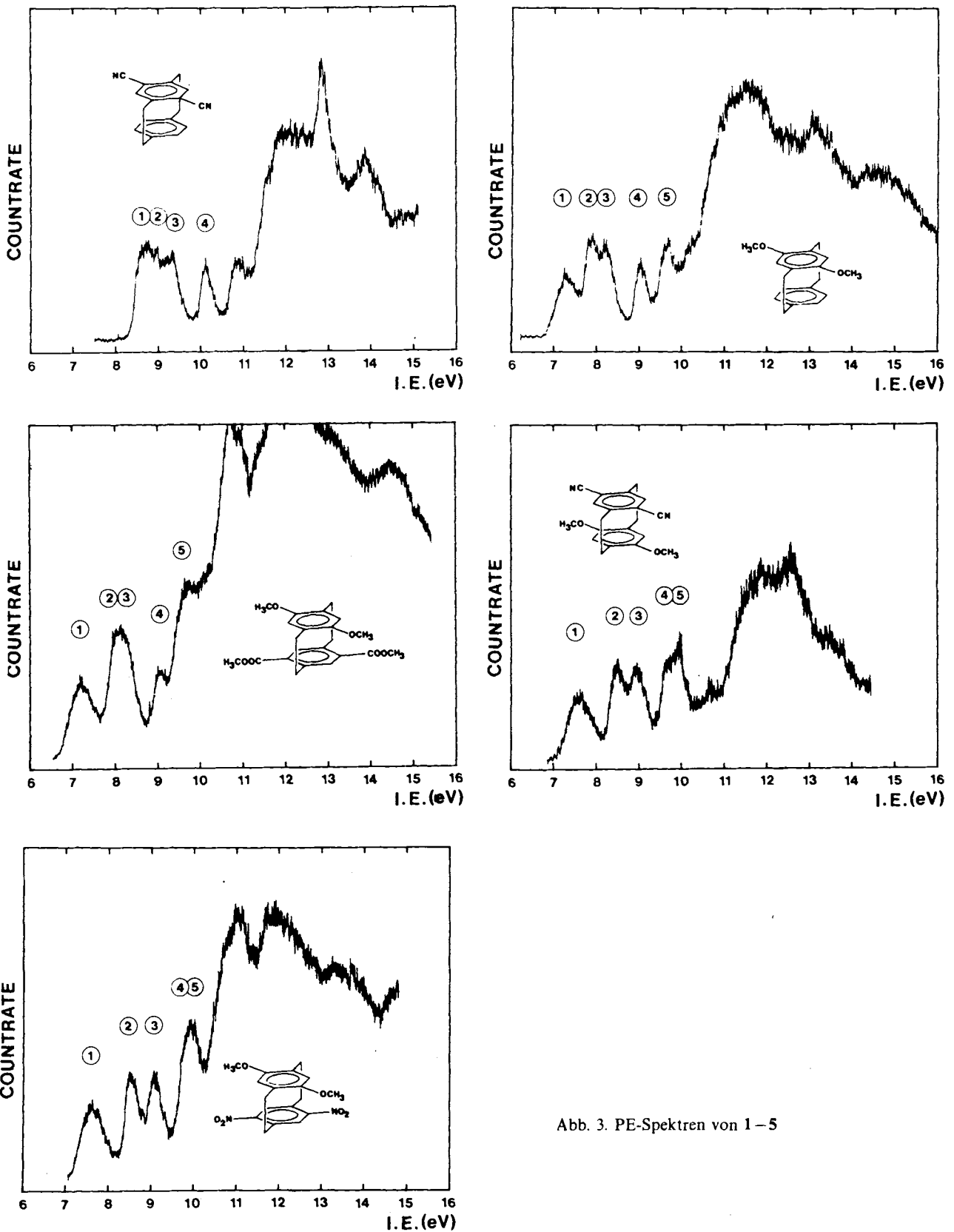


Abb. 3. PE-Spektren von 1-5

b) Nichtdiagonalelemente

Um die Rechnung nicht durch zu viele Parameter zu flexibel zu machen, wurden bei allen Cyclophanen 1-5 dieselben Nichtdiagonalelemente verwendet, und zwar:

für Through-space-Wechselwirkung

$$\langle \pi_1^{\text{oben}} | H | \pi_1^{\text{unten}} \rangle = \langle \pi_1^{\text{oben}} | H | \pi_1^{\text{unten}} \rangle = -0.35 \text{ eV}$$

für Through-bond-Wechselwirkung

$$\langle \pi_1^{\text{oben}} | H | \Psi \rangle = \langle \pi_1^{\text{unten}} | H | \Psi \rangle = -1.6 \text{ eV}$$

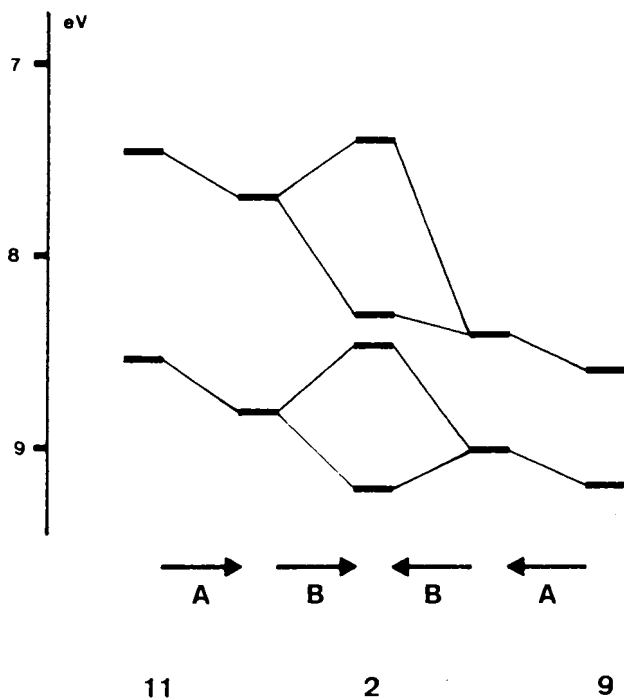
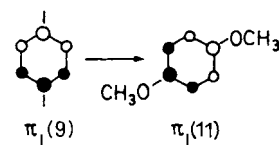


Abb. 4. Veranschaulichung der Wechselwirkung in 2 durch die Wechselwirkung der  $\pi$ -Fragmente 9 und 11 unter Berücksichtigung von induktiven (A) und Through-space-Effekten (B)

Alle anderen Matrixelemente wurden 0 gesetzt.

Die angegebenen Parameter wurden so gewählt, daß eine möglichst gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Daten erhalten wurde. Daß der Wert für die Through-space-Wechselwirkung mit 0.35 eV erheblich kleiner ist als die Parameter, die von Heilbronner et al.<sup>5,17)</sup> bei anderen zweifach überbrückten Cyclophanen gefunden wur-

den, läßt sich damit erklären, daß hier die Molekülorbitale im Vergleich zu den unsubstituierten Analogverbindungen durch den Einbau zum Teil stark elektronegativer Substituenten sehr gestört werden und somit die Überlappung erheblich verringert wird. So dreht sich die Knotenebene des  $\pi_{\perp}$ -Orbitals beim Übergang von 9 zu 11 laut MINDO/3<sup>18)</sup> um fast 60°, weil durch die Wechselwirkung der  $p_z$ -Orbitale der Sauerstoffatome mit dem  $\pi$ -System eine zusätzliche Delokalisierungsmöglichkeit gegeben ist.



Zudem sind in unserem Falle vereinfachende Annahmen wie

$$\langle \pi_{\perp}^{\text{phen}} | H | \pi_{\perp}^{\text{unten}} \rangle = 0,$$

anders als beim hochsymmetrischen [2.2]Paracyclophan, nicht streng gültig. Auch die Vernachlässigung der Through-bond-Wechselwirkung zwischen den  $\pi$ -Orbitalen und anderen Brücken- $\sigma$ -Orbitalen ist strenggenommen nicht zulässig. Vor allem die Vernachlässigung der Wechselwirkung zwischen  $\pi_{\perp}$  und den C-H- $\sigma$ -Bindungen ist problematisch, doch sollte diese durch die Verwendung der PE-Daten methylsubstituierter Teilsysteme als Basis abgefangen werden. Eine Rechnung mit Berücksichtigung dieser Wechselwirkung ändert jedoch die Ergebnisse kaum.

Das oben geschilderte Vorgehen führt zu einer  $5 \times 5$ -Matrix. Die Diagonalisierung dieser Matrix liefert einen Satz von Eigenvektoren, die wir als Näherung für die aus den betrachteten Fragmentorbitalen konstruierten Orbitale der Cyclophane ansehen. Die zugehörigen Eigenwerte lassen

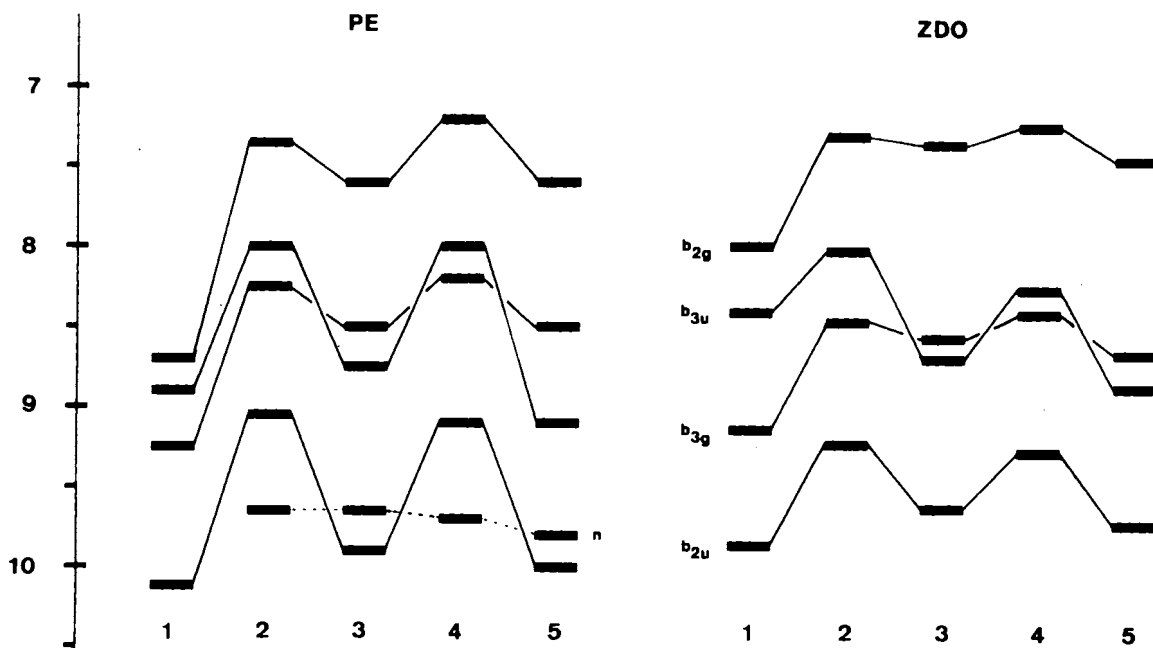


Abb. 5. Vergleich der nach dem ZDO-Modell berechneten PE-Banden von 1–5 mit den experimentellen Ionisierungsenergien

sich dann unter der Voraussetzung der Gültigkeit von Koopmans' Theorem<sup>6)</sup> mit den aus den PE-Spektren ermittelten Ionisierungsenergien vergleichen. Eine Gegenüber-

stellung gemessener und berechneter Werte findet sich in Abb. 5. Die irreduziblen Darstellungen beziehen sich wieder auf die idealisierte Symmetrie  $D_{2h}$ . Der Vergleich von Mes-

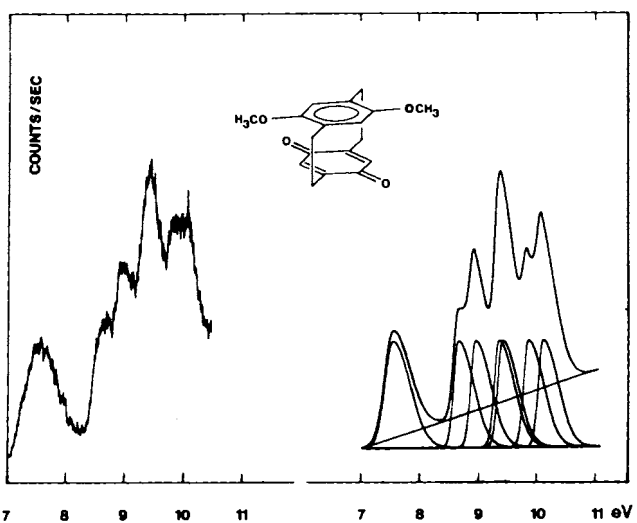
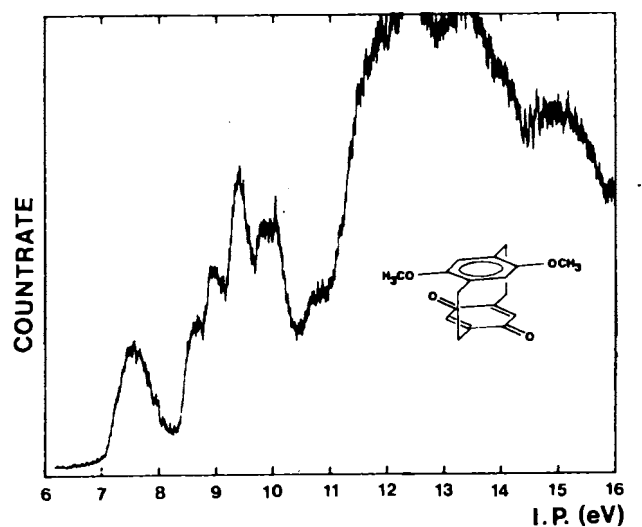
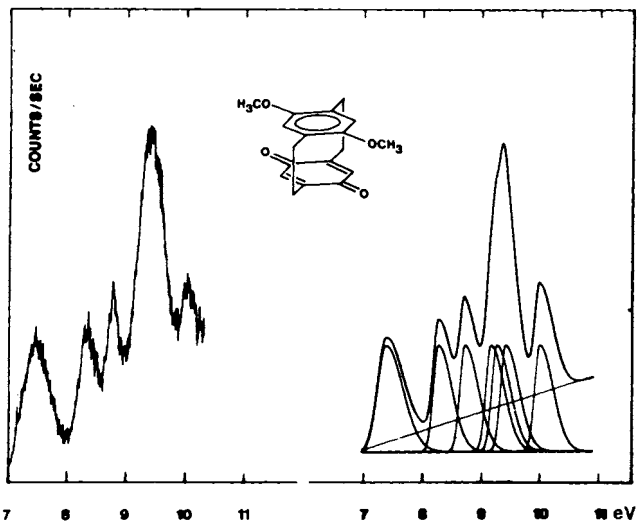
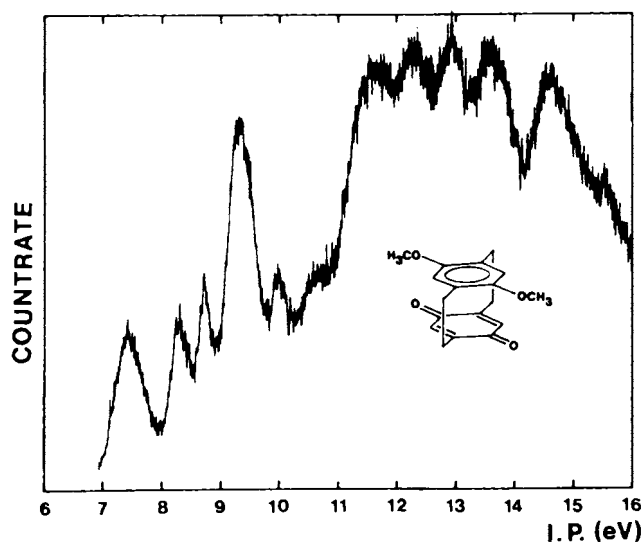
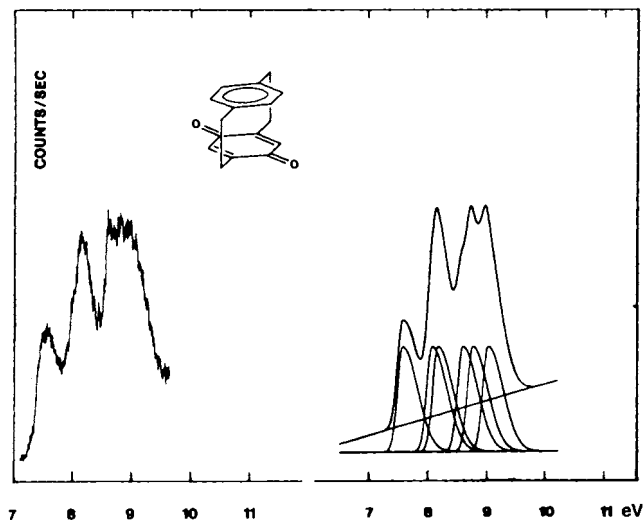
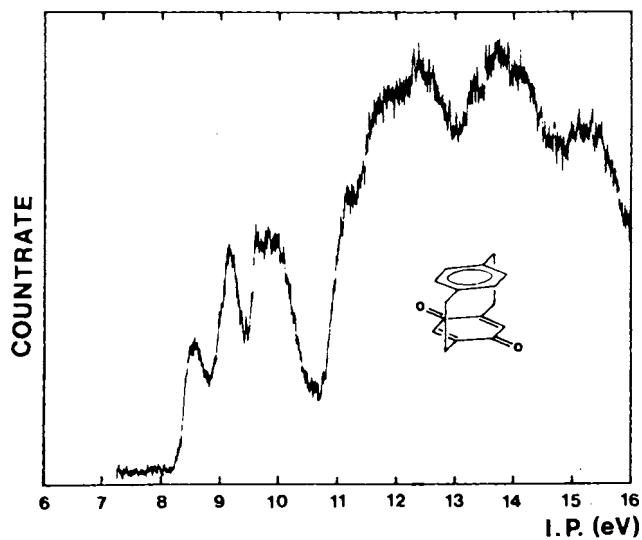


Abb. 6. PE-Spektren von 6–8

Abb. 7. Vergleich der ersten Banden der PE-Spektren von 6–8 mit simulierten Kurven

sung und Rechnung zeigt, daß das hier angewandte einfache Modell die PE-Spektren der Cyclophane **1–5** in ihren wesentlichen Zügen richtig beschreibt. Es bleibt anzumerken, daß die Einführung einer zusätzlichen DA-Wechselwirkung nicht notwendig ist und daß die Rechenergebnisse relativ unempfindlich gegenüber kleinen Veränderungen der Matrixelemente sind. Demzufolge ist der Wert 0.35 eV für die Through-space-Wechselwirkung nur als grobes Maß für das Ausmaß dieser Wechselwirkung anzusehen.

### 3. PE-Spektren der Chinone **6–8**

Die PE-Spektren von **6–8** sind in Abb. 6 gezeigt. Die ersten Ionisierungsenergien sind in Tab. 3 zusammengestellt (s. u.). Die Interpretation der PE-Spektren dieser Verbindungen ist schon deshalb schwierig, weil im Bereich kleiner Ionisierungsenergien (8–11 eV) sechs (bei **6**) bzw. sieben (bei **7** und **8**) Peaks zu erwarten sind. Da sich diese Banden stark überlagern, und die Bandenschwerpunkte aus den Spektren kaum zu entnehmen sind, wurde versucht, die Spektren durch Überlagerung unsymmetrischer Gaußkurven<sup>19)</sup> zu simulieren. Es wurden hierbei – abgesehen von der Bande ① bei **7** und **8**, deren Form sich auch in vielen anderen Methoxyderivaten wiederfindet<sup>8)</sup> – für alle Peaks dieselben Parameter *a* und *b* verwendet; lediglich der Wert von *c* wurde variiert, um eine möglichst gute Übereinstimmung zwischen gemessenem und simuliertem Spektrum zu erhalten. Der Tatsache, daß die Intensität der PE-Banden energieabhängig ist, wurde durch die vereinfachende Annahme einer ansteigenden Basislinie Rechnung getragen. Ein Vergleich zwischen gemessenen und simulierten Spektren findet sich in Abb. 7, die Lage der Banden ist in Tab. 3 angegeben.

Tab. 3. Ionisierungsenergien der Systeme **6–8**, die durch Simulation durch unsymmetrische Gaußkurven erhalten wurden. Werte in eV

	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦
<b>6</b>	8.60	9.10	9.20	9.62	9.79	10.05	
<b>7</b>	7.42	8.31	8.76	9.20	9.30	9.45	10.03
<b>8</b>	7.54	8.66	8.95	9.35	9.41	9.85	10.10

Führt man zur Interpretation des PE-Spektrums von **6** ähnlich wie oben bei den Cyclophanen **1–5** eine kleine induktive Korrektur ein (siehe Abb. 8), so läßt sich das Spektrum dieser Verbindung zwanglos als einfache Überlagerung der Spektren der Teilsysteme **14** und **9** deuten. Auch bei Unterlassung dieser „Korrektur“ ist die Erhöhung der 1. Ionisierungsenergie beim Übergang von **9** (8.50) zu **6** (8.60) im Rahmen der Meßgenauigkeit zu klein, um daraus auf eine merkliche Beimischung virtueller Akzeptorniveaus zu schließen. Dasselbe gilt für die Verbindungen **7** und **8**. Eine Zuordnung zu bestimmten Molekülorbitalen ist zwar aufgrund der Komplexität der Systeme nicht mehr möglich, doch kann eine merkliche Absenkung hoher besetzter Orbitale durch Beteiligung unbesetzter Orbitale des Akzeptors ausgeschlossen werden (vgl. Abb. 8). Die Unterschiede zwischen den Spektren von **7** und **8** könnten darauf zurückzuführen sein, daß beim Übergang von der „pseudo-ortho“- (**8**) zur „pseudo-geminalen“ (**7**) Orientierung eine bessere Überlappung zwischen den Orbitalen der Teilsysteme möglich ist und Through-space-Effekte wirksam werden könnten, doch ist eine solche Vermutung unsicher, zumal semiempirische Rechenmethoden hier versagen.

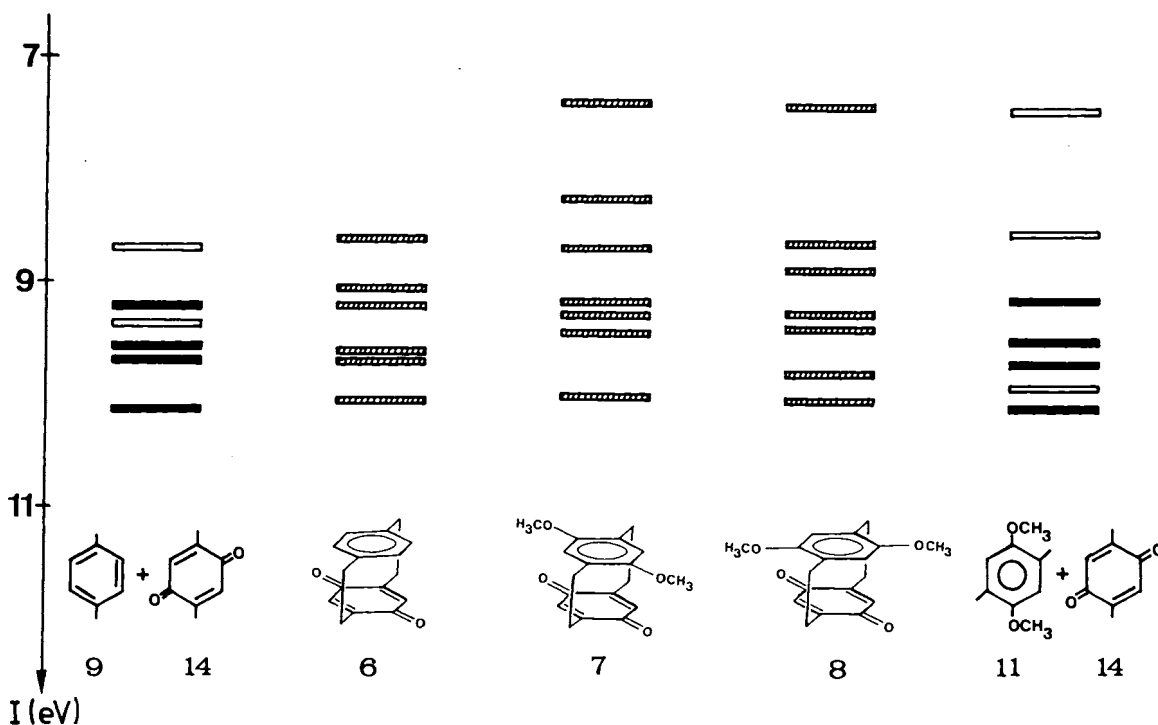


Abb. 8. Vergleich der ersten Banden der PE-Spektren von **9**, **11** und **14** mit denen von **6–8**. Die Banden von **14** wurden um 0.2 eV angehoben, die von **9** und **10** um denselben Betrag gesenkt, um dem induktiven Effekt Rechnung zu tragen

## Schlußfolgerungen

Eine befriedigende Deutung der PE-Spektren der Verbindungen 1–5 ist nur dann möglich, wenn eine beträchtliche Wechselwirkung zwischen den beiden  $\pi$ -Fragmenten und zwischen  $\pi$ -System und  $\sigma$ -Brücken angenommen wird. Eine zusätzliche Donor-Akzeptor-Wechselwirkung ist nicht feststellbar. Bei den PE-Spektren der Chinone 6–8 ist es ebenfalls sehr unwahrscheinlich, daß hoch liegende besetzte Orbitale durch Beteiligung unbesetzter Orbitale des Akzeptorfragments merklich abgesenkt werden. Die in 1–8 vorhandenen Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen sind also zu klein, um mit Hilfe der PE-Spektroskopie nachgewiesen werden zu können.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF Aktiengesellschaft in Ludwigshafen für die finanzielle Unterstützung der Arbeit. Besonderer Dank gilt Herrn A. Flatow für die Aufnahme der PE-Spektren.

## Experimenteller Teil

Die Synthese der Cyclophane 1–8 ist beschrieben<sup>2–4)</sup>. Die Teilsysteme 10–13 wurden nach Literaturvorschriften hergestellt<sup>2,20)</sup>. — Die He(I)-Photoelektronenspektren der Verbindungen 1–8 sowie 10–14 wurden mit einem heizbaren PE-Spektrometer PS 18 der Firma Perkin Elmer aufgenommen. Die Eichung erfolgte mit Ar und Xenon. Die Auflösung betrug 20 m eV bei Ar.

## CAS-Registry-Nummern

1: 61135-78-2 / 2: 65317-00-2 / 3: 60427-18-1 / 4: 66212-59-7 / 5: 55076-09-0 / 6: 5628-16-0 / 7: 55122-59-3 / 8: 55076-10-3 / 9: 106-42-3 / 10: 39095-25-5 / 11: 2674-32-0 / 12: 54100-53-7 / 13: 712-32-3 / 14: 137-18-8 / Benzol: 71-43-2

<sup>1)</sup> R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 811; *J. Phys. Chem.* **56** (1952) 801; G. Briegleb, *Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe*, Springer-Verlag, Berlin 1961; R. Forster, *Organic Charge-Transfer Complexes*, Acad. Press, London-New York 1969.

- <sup>2)</sup> H. A. Staab, V. Taglieber, *Chem. Ber.* **110** (1977) 3366; H. A. Staab, H. E. Henke, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1955; H. A. Staab, H. Haffner, *Chem. Ber.* **110** (1977) 3358; H. A. Staab, C. P. Herz, H.-E. Henke, *ibid.* **110** (1977) 3351; H. A. Staab, W. Rebafka, *ibid.* **110** (1977) 3333.
- <sup>3)</sup> H. A. Staab, C. P. Herz, C. Krieger, M. Rentea, *Chem. Ber.* **116** (1983) 3813.
- <sup>4)</sup> D. J. Cram, A. C. Day, *J. Org. Chem.* **31** (1966) 1227.
- <sup>5)</sup> E. Heilbronner, Z. Yang, *Top. Curr. Chem.* **115** (1983) 1.
- <sup>6)</sup> Koopmans, *Physica* **1** (1934) 104.
- <sup>7)</sup> A. D. Baker, D. P. May, D. W. Turner, *J. Chem. Soc. B* **1968**, 22.
- <sup>8)</sup> H. Bock, G. Wagner, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 3713; M. J. S. Dewar, S. D. Worley, *J. Chem. Phys.* **50** (1969) 654.
- <sup>9)</sup> J. W. Rabalais, R. J. Colton, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1** (1972/73) 83.
- <sup>10)</sup> J. Meeks, A. Wahlborg, S. P. McGlynn, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **22** (1981) 43.
- <sup>11)</sup> J. W. Rabalais, *J. Chem. Phys.* **57** (1972) 960.
- <sup>12)</sup> D. Dougherty, S. P. McGlynn, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 3234.
- <sup>13)</sup> D. O. Cowan, R. Gleiter, J. A. Hashmall, E. Heilbronner, V. Hornung, *Angew. Chem.* **83** (1971) 405; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **10** (1971) 401; D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker, C. R. Brundle, *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, Wiley Interscience, London 1970; C. R. Brundle, M. B. Robin, N. A. Kuebler, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 1466; G. Lauer, W. Schäfer, A. Schweig, *Chem. Phys. Lett.* **33** (1975) 312; T. Kobayashi, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **7** (1975) 349; J. E. Bloor, R. A. Paysan, R. E. Shenod, *Chem. Phys. Lett.* **60** (1979) 476; L. Asbrink, G. Bieri, C. Fridh, E. Lindholm, D. P. Shong, *Chem. Phys.* **43** (1979) 189; R. W. Bigelow, *J. Chem. Phys.* **68** (1978) 5086.
- <sup>14)</sup> R. Gleiter, G. Jähne, M. Oda, M. Iyoda, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 678.
- <sup>15)</sup> W. v. Niessen, L. S. Cederbaum, J. Schirmer, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **41** (1986) 235.
- <sup>16)</sup> R. Gleiter, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4453; R. Gleiter, M. Eckert-Maksić, W. Schäfer, E. A. Truesdale, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2009.
- <sup>17)</sup> B. Kovač, M. Mohraz, E. Heilbronner, V. Boekelheide, H. Hopf, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 4314; B. Kovač, M. Allen, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **64** (1981) 430.
- <sup>18)</sup> R. Bingham, M. J. S. Dewar, D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 1285; P. Bischof, *ibid.* **98** (1976) 6844.
- <sup>19)</sup> 
$$y = a \cdot \exp\left[\frac{-(x-c)^2}{b}\right] \text{ mit } \begin{matrix} b = 0.12 \text{ eV für } x < c \\ b = 0.32 \text{ eV für } x > c \end{matrix}$$
- <sup>20)</sup> M. Cachia, H. Wahl, *Bull. Chem. Soc. Fr.* **1958**, 1416; L. I. Smith, R. J. Opie, *J. Org. Chem.* **6** (1941) 427.

[2/88]