

ZUR THEORIE DER CHIRALITÄTSFUNKTIONEN—III¹

CHIRALITÄTSBEOBACHTUNGEN IM ABSORPTIONSGEBIET VON [2.2]METACYCLOPHANEN

HILDEGARD KELLER, CHRISTINE KRIEGER,
ELISABETH LANGER und HARALD LEHNER*

Organisch Chemisches Institut der Universität Wien, Währingerstr. 38, A-1090 Wien

und

GERHARD DERFLINGER

Institut für Theoretische Chemie und Strahlenchemie der Universität Wien, Währingerstr. 17, A-1090 Wien,
Österreich

(Received in Germany 8 March 1977; Received in the UK for publication 11 July 1977)

Zusammenfassung—Die Unzulänglichkeit von Näherungsansätzen zur Beschreibung von Molrotationen optisch aktiver 4,14-homodisubstituierter [2.2]Metacyclophane gibt Anlass zur Analyse ihres Circular dichroismus (CD). Die aus den längstwelligen elektronischen Übergängen (¹L_b- bzw. ¹W-Bande) erhaltenen Chiralitätsbeobachtungen zeigen im allgemeinen gute Übereinstimmung mit den verwendeten Näherungsfunktionen. Im Gegensatz dazu ist eine adäquate Beschreibung energetisch höherer Übergänge nicht mehr möglich. Diese Nichtäquivalenz von Observablen der optischen Aktivität im Rahmen der Näherungsansätze erlaubt eine Lokalisierung der zwischen berechneten und gemessenen Molrotationen gefundenen Diskrepanzen auf bestimmte elektronische Übergänge. Eine physikalische Deutung ist im Hinblick auf Wechselwirkungen der beiden aromatischen Chromophore in höher angeregten Zuständen möglich.

Abstract—The insufficiency of Näherungsansätze to describe the molar rotations of optically active 4,14-homodisubstituted [2.2]metacyclophanes is subject of an analysis of their circular dichroism (CD). Generally the chirality observations obtained from electronic transitions in long wavelength regions (i.e. ¹L_b- and ¹W-band resp.) are in good agreement with the approximation applied. However, a description is not given for higher energetic transitions. The inequivalence of these observables with respect to the Näherungsansätze offers the possibility to correlate the discrepancies between calculated and observed rotation angles to distinct electronic transitions. A physical interpretation can be given taking into account interactions between the aromatic chromophors in higher excited states.

A. PROBLEMATIK

Ist für eine Molekülklasse die Übereinstimmung von Chiralitätsbeobachtung und Näherungsansatz unbefriedigend, oder, wie kürzlich anhand der Molrotationen optisch aktiver [2.2]Metacyclophane gezeigt wurde,¹ begrenzt, so wird damit eine Singularität angezeigt, die durch die verwendete Näherung nicht erfasste Beiträge zur optischen Aktivität liefert. Allerdings kann die Natur dieses Phänomens, das bei einer Teilmenge der betrachteten Chiroide die Unzulänglichkeit einer Chiralitätsfunktion zur Folge hat, nicht unmittelbar aus der algebraischen Theorie der Chiralitätsfunktionen abgeleitet werden. Erst ein Vergleich der Moleküleigenschaften beschreibbarer und nicht beschreibbarer Derivate kann eine Erklärung liefern. Molrotationen, die als Chiralitätsbeobachtung verwendet wurden,¹ sind jedoch nur sehr schwer mit anderen physikalischen Größen zu korrelieren, da sie als Überlagerung langwelliger Ausläufer verschiedener Cotton-Effekte ein komplexes Phänomen darstellen.^{2,3} Somit ist auch die physikalische Deutung der Abweichungen von einem Sollwert ohne weitere Information schwierig. Als "Chiralitätsbeobachtung" an einem Objekt ist im Rahmen der algebraischen Theorie ein Messergebnis in Form eines Zahlenwertes, der für spiegelbildliche Objekte sein Vorzeichen ändert, definiert.⁴ Observable des Chiralitätsphänomens, die dieser Forderung genügen,

finden sich inner- und ausserhalb des Wellenlängenbereichs der Elektronenanregungsspektren von Molekülen. Im Transparenzgebiet ist man auf Molrotationen bei bestimmten—aber prinzipiell frei wählbaren—Wellenlängen ([M]_λ) beschränkt, während im Absorptionsgebiet eine Reihe von Messgrößen bestimmt werden kann: ausser Molrotationen [M]_λ sowie Δε-Werten bei vorgegebenen Wellenlängen können auch Rotationsstärken R_i, Δε_{max}-Werte bzw. Amplituden korrespondierender Cotton-Effekte zur Ermittlung ligandenspezifischer Parameter für ein vorgegebenes Molekülgerüst herangezogen werden, je nachdem ob Molrotation, Circular dichroismus (CD) oder optische Rotationsdispersion (ORD) Verwendung finden. Die funktionelle Abhängigkeit des CD bzw. der molaren Drehung von der Wellenlänge, d.h. CD- und ORD-Kurvenzüge, genügen in einem gegebenen Intervall ebenfalls dieser Definition.

Da die Molrotation eines Moleküls im Transparenzgebiet als Summe der Beiträge einzelner elektronischer Übergänge mithilfe von

$$[M]_{\lambda} = 9.146 \times 10^{41} \sum_i \frac{\lambda_i^2}{\lambda^2 - \lambda_i^2} R_i = \sum_i [M]_{i,\lambda} \quad (1)$$

und

$$R_i = 0.23 \times 10^{-38} \int \frac{\Delta\epsilon_i(\lambda)}{\lambda_i} d\lambda \quad (2)$$

dargestellt werden kann,^{5,6} empfiehlt sich eine Untersuchung der chiroptischen Eigenschaften im Absorptionsgebiet. Besonders der CD erlaubt fallweise die Zuordnung und Lokalisierung optisch aktiver Übergänge und vermittelt dadurch einen tieferen Einblick in die elektronische Struktur.^{2,3}

Eine Gegenüberstellung verschiedener Chiralitätsbeobachtungen sollte es im Falle der beobachteten Diskrepanzen zwischen gemessenen Molrotationen 4,14-homo-disubstituierter [2.2]Metacyclophane und (nach einer zutreffenden Chiralitätsfunktion aus 4-monosubstituierten Derivaten) berechneten $[M]_D$ -Werten ermö-

glichen über die bisherige. Vorgangsweise—die algebraische Theorie um ihrer selbst willen anzuwenden—hinauszufragen. Für die geplanten Untersuchungen war die genaue Ermittlung der CD-Kurven von [2.2]Metacyclophanen in einem möglichst grossen Wellenlängenintervall erforderlich.

B. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

1. Chiralitätsbeobachtungen im Absorptionsgebiet

Für alle Chiralitätsbeobachtungen der 4-mono- und 4,14-homodisubstituierten [2.2]Metacyclophane (–)-2a–

Tabelle 1. CD-Spektren der optisch aktiven [2.2]Metacyclophane (–)-2a–(+)-2j und (–)-3a–(+)-3j in Äthanol (A) bzw. Isooctan (I). Die Werte sind auf optisch reine Verbindungen korrigiert und beziehen sich auf die im Schema gezeigten Konfigurationen

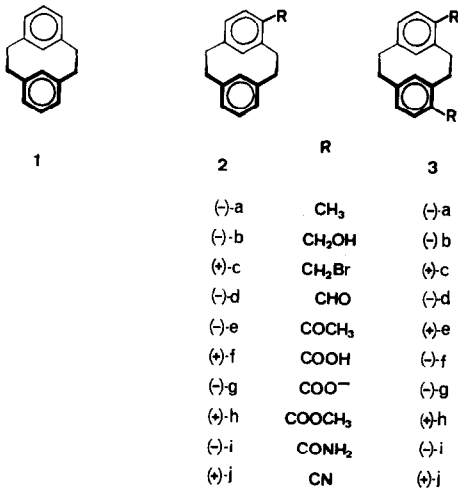
	Solvens	$\lambda(\Delta\epsilon)$
(–)-2a	A	210(–6.23), 215(–7.17), 221(0), 227(+4.08) s, 232(+4.76) s, 235(+4.95), 245(+0.81), 254(0), 265(–0.18), 270(–0.40), 278(–0.74), 281(–0.70), 283(–0.72), 285(–0.71), 286(–0.77), 300(0)
(–)-b	A	199(0), 207(–3.17) s, 216(–4.88), 222(0), 229(+3.49), 231(+3.49), 234(+4.35) s, 236(+5.12), 239(+4.83) s, 245(+0.22), 250(0), 275(≈–0.08), 284(≈–0.08), 315(0)
(+)-c	I	201(+9.50), 208(0), 215(–15.74), 216(–15.50), 224(–20.49), 232(0), 238(+14.84), 250(+9.19) s, 292(≈+1.0) s, 310(0)
(–)-d	I	210(0), 224(–32.16), 236(0), 243(+8.68), 256(+3.25), 268(+5.89), 273(+5.27), 275(+5.27), 290(+1.35), 295(+1.46), 312(0), 319(–1.73), 323(–1.44), 330(–2.12), 337(–1.29), 344(–2.01), 352(–0.81), 359(–1.43), 372(–0.28), 377(–0.56), 385(0)
(–)-e	A	204(+30.36), 211(0), 222(–34.62), 226(–33.52) s, 237(0), 243(+5.69), 280(+2.61), 282(+2.73), 288(+2.61), 293(+2.77), 314(0), 322(–0.34), 323(–0.34), 325(–0.37), 333(–0.25), 336(–0.25), 344(–0.19), 346(–0.19), 348(–0.18), 352(–0.18), 380(0)
(+)-f	A	206(0), 214(–34.92), 223(–23.18) s, 231(0), 236(+8.98), 242(+8.58), 254(+10.62), 280(+0.56), 283(0), 298(–1.70), 320(0)
(–)-g	A	202(0), 208(–5.39), 212(–6.80), 223(–13.60), 232(0), 240(+5.47), 258(0), 264(–0.44), 275(–0.05), 278(–0.07), 282(–0.03), 288(–0.19), 292(–0.16), 296(–0.19), 303(–0.05) s, 315(0)
(+)-h	A	202(+16.01), 207(0), 215(–35.47), 232(0), 240(+8.34), 242(+8.18), 257(+11.52), 283(0), 285(–0.23), 298(–1.65), 320(0)
(–)-i	A	200(+14.66), 206(0), 212(–16.37), 220(–13.43), 222(–13.68), 232(0), 245(+5.87), 265(+0.73), 286(0), 293(–0.24), 294(–0.24), 296(–0.27), 315(0)
(+)-j	A	200(+51.19), 205(0), 211(–59.27), 230(0), 235(+11.04), 240(+12.13), 252(+15.63), 270(+1.89), 286(0), 290(–0.23), 295(–0.26), 299(–0.40), 315(0)
(–)-3a	A	200(–8.50), 205(–15.00), 217(–6.50) s, 220(0), 229(+9.60), 233(+9.11), 235(+9.24), 245(+0.98), 253(0), 277(–1.97), 283(–1.40), 285(–1.56), 300(0)
(–)-b	A	198(0), 205(–8.44), 220(0), 228(+6.12), 230(+6.53) s, 237(+9.34), 245(+0.65) s, 255(0), 276(≈–0.11), 285(≈–0.14), 315(0)
(+)-c	I	210(–41.09), 224(0), 232(+27.66), 241(0), 244(–3.69), 247(0), 258(+39.21), 292(≈+2.7) s, 305(0)
(–)-d	I	208(–33.12), 211(–33.65), 213(–35.21), 215(–34.68), 220(–41.92), 231(0), 238(+18.64), 244(0), 250(–26.91) s, 256(–39.35), 263(0), 267(+42.32) s, 274(+64.19), 285(+5.18), 313(0), 320(–3.56), 325(–2.94), 331(–4.53), 337(–2.77), 345(–4.37), 353(–1.93), 360(–3.42), 372(–0.75), 379(–1.33), 390(0)
(+)-e	A	198(0), 212(–42.05), 227(–9.43) s, 232(0), 238(+3.93), 240(0), 250(–20.83), 259(0), 269(+27.92), 291(+5.90) s, 313(0), 324(–0.85), 380(0)
(–)-f	A	200(–15.75), 203(–16.80), 213(–45.19), 227(0), 231(+5.59), 236(0), 240(–5.96), 244(0), 252(+27.99) s, 257(+36.77), 277(0), 290(–3.26), 295(–2.90) s, 315(0)
(–)-g	A	200(–5.81), 215(–19.32), 234(0), 252(+10.43), 270(+1.85), 281(0), 290(–0.27), 294(–0.28), 297(–0.35), 315(0)
(+)-h	A	200(–27.07), 212(–60.15), 227(0), 231(+6.00), 236(0), 241(–7.03), 245(0), 252(+28.48) s, 259(+44.93), 279(0), 290(–3.84), 315(0)
(–)-i	A	205(–10.56), 210(–18.24), 228(0), 233(+1.32) s, 251(+9.60), 270(+0.96), 286(0), 296(–0.28), 315(0)
(+)-j	A	205(–55.64), 211(–81.84), 223(0), 228(+16.80), 235(0), 238(–4.12), 241(0), 251(+34.94) s, 255(+50.00), 265(+2.76), 277(0), 287(–0.69), 292(–0.47) s, 295(0), 298(+0.28), 305(0)

(+)-2j und (-)-3a-(+)-3j ist der Ansatz

$$\chi = I_1 - I_2 - I_3 + I_4 \quad (3)$$

im Sinne der algebraischen Theorie qualitativ vollständig⁷ (s. Schema, bezüglich der Vorzeichen vgl. Lit.¹).

Der CD-Kurvenverlauf sollte daher für die Paare (-)-2a/(-)-3a-(+)-2j/(+)-3j jeweils gleiche Lage der Extremwerte mit doppelten Amplituden besitzen.



Schema.

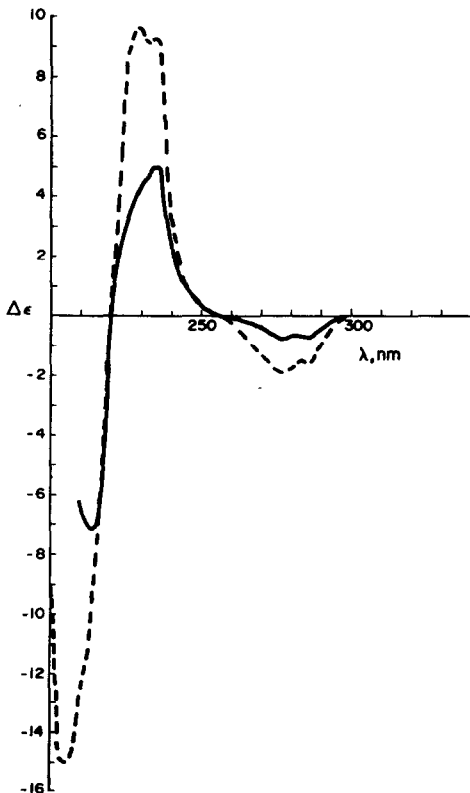


Abb. 1. CD-Spektren von (-)-2a (—) und (-)-3a (---) in Athanol.

Diese zunächst rein phänomenologische Forderung ist im gemessenen Intervall für (-)-2a/(-)-3a gut (vgl. Abb. 1) und für (-)-2b/(-)-3b annähernd erfüllt (soweit die CD-Kurven nicht abgebildet sind, sind sie in Tabelle 1 aufgelistet). Für alle aus dem CD erhaltenen und durch (1) und (2) mit $[M]_D^{20}$ verknüpften chiroptischen Eigenschaften wie $\Delta\epsilon_{\max}$ -Werte, Rotationsstärken korrespondierender Übergänge (R_i) sowie Einzelbeiträge $[M]_{i,D}$ zur Gesamtmolrotation $[M]_D^{20}$ beträgt der Proportionalitätsfaktor $f \approx 2$ (s. Tabelle 2 und 3). Es überrascht daher nicht, dass bei diesen beiden Verbindungspaaren auch die Molrotation $[M]_D^{20}$ selbst durch (3) richtig wiedergegeben wird.¹

Wegen der beobachteten Diskrepanzen¹ zwischen (3) und $[M]_D^{20}$ der Paare (+)-2c/(+)-3c-(+)-2j/(+)-3j ist eine derartig gute Übereinstimmung bezüglich der aus dem CD erhaltenen pseudoskalaren Eigenschaft nicht mehr zu erwarten. Solche Unstimmigkeiten sind bereits am CD-Kurvenverlauf ersichtlich, wie stellvertretend an (-)-2d/(-)-3d, (+)-2h/(+)-3h und (+)-2j/(+)-3j in den Abbildungen 2–4 gezeigt ist: Die geforderte Verdopplung ist bei (+)-2c/(+)-3j-(+)-2h/(+)-3h nur mehr für die langwelligeren ¹L_b-bzw. ¹W-Cotton-Effekte gegeben, während sich für die Amide (-)-2i/(-)-3i und Nitrile (+)-2j/(+)-3j überhaupt keine der Beziehung (3) genügende Chiralitätsbeobachtung finden lässt (vgl. Abb. 4 und Tabelle 1, 2 und 3).

Eine Änderung der Konformation nicht rotations-symmetrischer Liganden bei schrittweiser Substitution konnte als Ursache für die Nichterfüllung von (3) bereits weitgehend ausgeschlossen werden (vgl.¹). Der CD des n-π*-Übergangs der Carbonylderivate (-)-2d/(-)-3d und (-)-2e/(+)-3e (vgl. Abb. 2 und die Tabellen 2 und 3) liefert dafür einen weiteren eindrucksvollen Beweis: Der auf Konformationseinflüsse äußerst empfindliche ¹W-Cotton-Effekt weist die durch Gleichung (3) geforderte

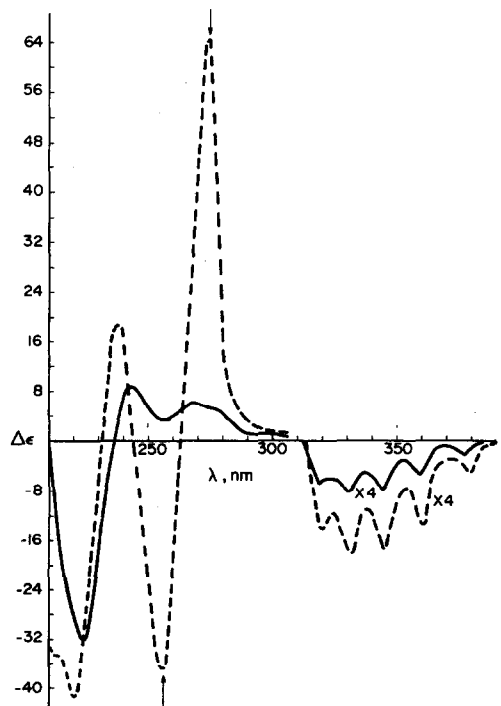


Abb. 2. CD-Spektren von (-)-2d (—) und (-)-3d (---) in Isooktan.

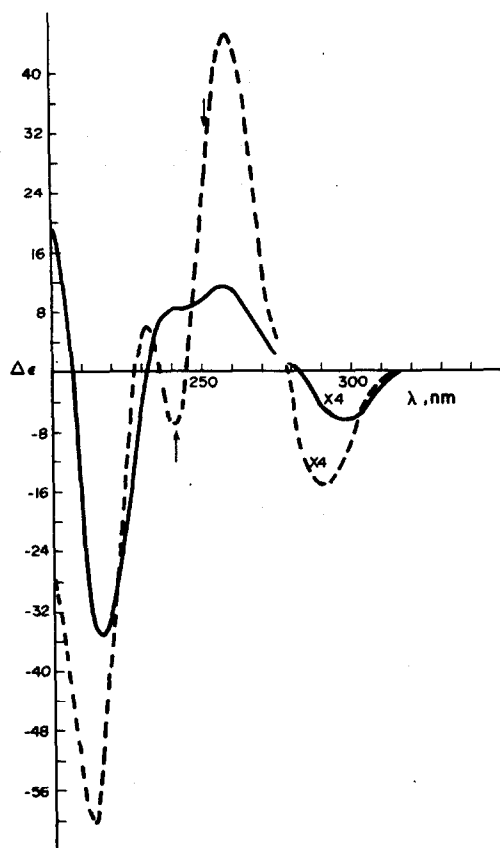


Abb. 3. CD-Spektren von (+)-2h (—) und (+)-3h (----) in Äthanol.

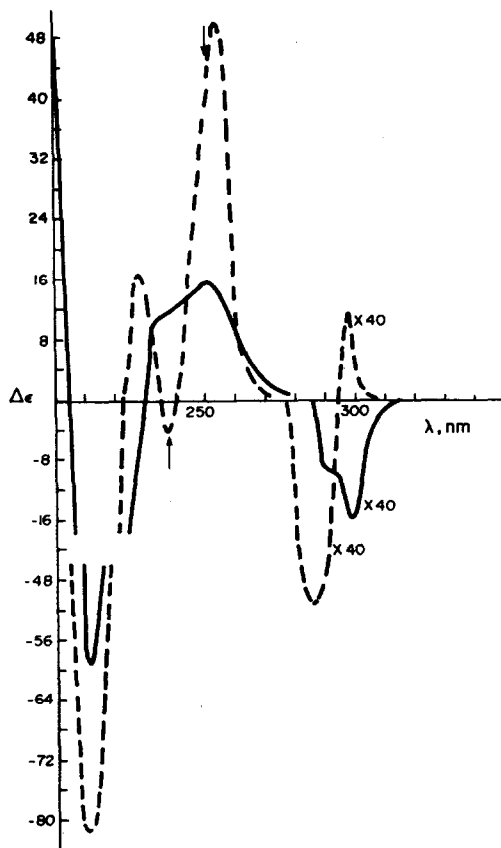


Abb. 4. CD-Spektren von (+)-2j (—) und (+)-3j (----) in Äthanol.

Verdopplung auf; dies gilt bei (-)-2d/(-)-3d selbst für die Schwingungsprogressionsbanden ($\Delta\bar{\nu} = 1200 \text{ cm}^{-1}$) innerhalb des Übergangs.

Die hier erhaltenen CD-Parameter sowie die Kurvenzüge selbst zeigen gegenüber Lösungsmiteleinflüssen geringfügige Änderungen; sie sind allerdings bei den durch die Näherungsgleichung (3) korrelierten Verbindungspaaren gleichsinnig, sodass der Faktor f praktisch invariant ist. Dies zeigt ein Vergleich der Daten für

Äthanol und Isooktan bei (-)-2d/(-)-3d und (+)-2h/(+)-3h (s. Tabelle 2 und 3).

Die hier erhaltenen CD-Parameter sowie die Kurvenzüge müssen aus der folgenden Diskussion ausgeklammert werden, da es wegen der Schwerlöslichkeit der Verbindung in anderen Lösungsmitteln nicht möglich war, zu klären, welche Rolle Solvatationseffekten hier zukommt.

Die in Lit.¹ beobachtete Vorzeicheninversion der Molrotationen von (-)-3d gegenüber einer Änderung der

Tabelle 2. Chiralitätsbeobachtungen (χ_{mono}) aus dem CD [Äthanol (A), Isooktan (I)] der 4-monosubstituierten [2.2]Metacyclophane (-)-2a-(+)-2j

2	Solvens	Cotton-Effekt, λ_{max} (nm)	$\chi_{\text{mono}}^{\dagger}$		
			$\Delta\epsilon_{\text{max}}$	$R_1 \cdot 10^{40\ddagger}$	$[M]_{1,D}$
(-)-a	A	¹ L _b , 286	-0.77	-1.46	-40
		¹ L _a , 235	+4.95	+7.83	+136
(-)-b	A	¹ L _a , 236	+5.12	+5.52	+98
(+)-c	I	¹ L _b , 292 s	≈+1.0	≈+1.0	≈+30
(-)-d	A	¹ W, 329	-3.05	-6.57	-272
		¹ W, 330	-2.12	-5.24	-220
(-)-e	A	¹ W, 325	-0.37	-0.75	-30
(+)-f	A	¹ L _b , 298	-1.70	-2.22	-70
(-)-g	A	¹ L _b , 296	-0.19	-0.23	-7
(+)-h	A	¹ L _b , 298	-1.65	-2.45	-77
		¹ L _b , 296	-1.98	-2.88	-89
(-)-i	A	¹ L _b , 296	-0.27	-0.28	-9
(+)-j	A	¹ L _b , 299	-0.40	-0.39	-12

[†]Fehler bei $\Delta\epsilon_{\text{max}} \leq 5\%$, bei R_1 und $[M]_{1,D} \leq 10\%$.
[‡]erg. cm^3 .

Tabelle 3. Chiralitätsbeobachtungen (χ_{bis}) aus dem CD [Äthanol (A), Isooktan (I)] der 4,14-homodisubstituierten [2.2]Metacyclophane (-)-3a-(+)-3j; der Proportionalitätsfaktor $f = \chi_{\text{bis}}/\chi_{\text{mono}}$ sollte nach (3) 2.00 betragen. Für die nicht angegebenen elektronischen Übergänge ist ein entsprechender Vergleich nicht möglich

3	Solvens	Cotton-Effekt,		f	$\chi_{\text{bis}}^{\dagger}$		[M] _{i,D}	f
		λ_{max} (nm)	$\Delta\epsilon_{\text{max}}$		$R_i \cdot 10^{40\ddagger}$	f		
(-)-a	A	¹ L _b , 285	-1.56	2.03	-3.27	2.24	-88	2.20
		¹ L _a , 235	+9.24	1.87	+15.85	2.02	+266	1.96
(-)-b	A	¹ L _a , 237	+9.34	1.82	+12.70	2.30	+225	2.30
(+)-c	I	¹ L _b , 292 s	≈+2.7	≈2.7	≈+2.5	≈2.5	≈+70	≈2.3
(-)-d	A	¹ W, 330	-5.63	1.85	-13.22	2.01	-553	2.03
		I	¹ W, 331	-4.53	2.14	-12.03	2.30	-513
(+)-e	A	¹ W, 324	-0.85	2.30	-1.71	2.28	-68	2.27
(-)-f	A	¹ L _b , 290	-3.26	1.92	-4.90	2.21	-143	2.04
(-)-g	A	¹ L _b , 297	-0.35	1.84	-0.39	1.70	-12	1.71
(+)-h	A	¹ L _b , 290	-3.84	2.33	-5.75	2.35	-168	2.18
		I	¹ L _b , 288	-3.95	1.99	-6.33	2.20	-182
(-)-i	A	¹ L _b , 296	-0.28	1.04	-0.30	1.07	-9	1.00
(+)-j	A	¹ L _b , 298, 287	+0.28 -0.69					

[†]Fehler bei $\Delta\epsilon_{\text{max}} \leq 5\%$, bei R_i und $[M]_{i,D} \leq 10\%$.
[‡]erg. cm³.

Polarität des Lösungsmittels hat ihren Grund darin, dass der Beitrag des ¹W-Cotton-Effekts zur Molrotation ($[M]_{1W,D} = -553$ (A), -513 (I)) wesentlich grösser ist als bei (-)-2d ($[M]_{1W,D} = -272$ (A), -220 (I)). Da die Wellenlängen, bei denen die Molrotationen gemessen wurden (589 bzw. 500 nm), bereits in grosser Nähe des ¹W-Übergangs liegen, haben geringfügige Änderungen durch das Solvens grossen Einfluss.

2. ZUR PHYSIKALISCHEN DEUTUNG DER DISKREPANZ

In Tabelle 4 sind die hier erhaltenen Chiralitätsbeobachtungen bezüglich ihrer Übereinstimmung mit dem Näherungsansatz (3) zusammengestellt. Hinsichtlich der guten Beschreibbarkeit beim Dimethylderivat (-)-3a und Dicarbinol (-)-3b für alle Chiralitätsbeobachtungen fällt auf, dass es sich hier um Liganden (CH₃, CH₂OH) handelt, deren elektronische Wechselwirkung mit dem aromatischen Ring nur gering ist. Für die anderen Liganden (CHO, COCH₃, COOH, COO⁻, COOCH₃ und auch CH₂Br!), die in allen Bereichen des Elektronenregungsspektrums von 1 grössere Dipolstärken bewirken (vgl. die UV-Spektren in Tabelle 5), erfüllt nur mehr der

Tabelle 4. Beschreibbarkeit von Chiralitätsbeobachtungen (χ_{bis}) mittels des Näherungsansatzes (3) (b: beschreibbar, nb: nicht beschreibbar)

3	Gesamtintervall des CD	χ_{bis} längstwelliger Cotton-Effekt			$[M]_{i,D}^{20}, [M]_{j,D}^{20}$
		$\Delta\epsilon_{\text{max}}$	R_i	$[M]_{i,D}$	
(-)-a	b	b	b	b	b
(-)-b	b	b [†]	b [†]	b [†]	b
(+)-c	nb	b	b	b	nb
(-)-d	nb	b	b	b	nb
(+)-e	nb	b	b	b	nb
(-)-f	nb	b	b	b	nb
(-)-g	nb	b	b	b	nb
(+)-h	nb	b	b	b	nb
(-)-i	nb	nb	nb	nb	nb
(+)-j	nb	nb	nb	nb	nb

[†]¹L_a-Cotton-Effekt.

längstwellige Cotton-Effekt den Ansatz (3). Bei den Paaren mit den Liganden CONH₂ und CN versagt (3) im gesamten vermessenen Bereich.

$\Delta\epsilon$ bei einer willkürlich festgelegten Wellenlänge liefert im allgemeinen keine der Beziehung (3) genügende Chiralitätsbeobachtung. Dies gilt auch innerhalb des längstwelligsten Cotton-Effekts in jenen Fällen, wo Mono- und Bisdervate unterschiedliche Bandenlagen besitzen (vgl. z. B. (+)-2h/(+)-3h: $\lambda_{1L_b, \text{max}} = 298$ bzw. 290 nm). Diese Unstimmigkeiten werden bei Verwendung der Parameter korrespondierender Übergänge ($\Delta\epsilon_{\text{max}}$, R_i , $[M]_{i,D}$) bei den mono- und homodisubstituierten [2.2]Metacyclophanen gegenstandslos, erschweren jedoch die Untersuchungen der bei Lit.¹ verwendeten heterodisubstituierten Derivate.

Beim Vergleich der CD-Kurven von Mono- und Bisdervaten (+)-2c/(+)-3c-(+)-2j/(+)-3j ist das—allerdings teilweise verdeckte—Couplet der disubstituierten Derivate im Bereich des ¹L_a-Cotton-Effekts besonders auffällig; z. B. (+)-3h und (+)-3j: ca. 240 und 250 nm, $\Delta\lambda \approx 10$ nm, $\Delta\bar{\nu} \approx 1700$ cm⁻¹; (-)-3d: 256 und 274 nm, $\Delta\lambda = 18$ nm, $\Delta\bar{\nu} = 2570$ cm⁻¹. In den Abbildungen 2, 3 und 4 sind die ungefähren Lagen der Couplets durch Pfeile angedeutet. Das Dinitril (+)-3j zeigt eine Bandenaufspaltung auch im Bereich des ¹L_b-Cotton-Effekts (298 und 287 nm, $\Delta\lambda = 11$ nm, $\Delta\bar{\nu} = 1290$ cm⁻¹). Da das [2.2]Metacyclophansystem zwei räumlich benachbarte, jedoch nicht überlappende Benzolchromophore besitzt, liegt die Vermutung nahe, dass bei den disubstituierten Derivaten (+)-3c-(+)-3j Kopplungsphänomene angeregter elektronischer Zustände im Sinne der Exciton-Theorie⁸⁻¹⁰ auftreten, deren Bedeutung in den monosubstituierten Verbindungen (+)-2c-(+)-2j gering ist. Ein aus der elektronischen Kopplung der beiden Chromophore resultierender Beitrag zur optischen Aktivität des Systems wäre—da extinktionsabhängig—nicht mehr additiv im Sinne von (3). Die Verdopplung des Betrags einer Messgrösse beim Übergang von mono- zu homodisubstituierten Derivaten ist also nicht zu erwarten. Für 4,14-homodisubstituierte [2.2]Metacyclophane (Punktgruppe C₂) wurde daher eine Abschätzung der zu erwartenden Effekte beim ¹L_b- und ¹L_a-Übergang vorgenommen.

Nach der Punkt-Dipol-Approximation^{10,11} kann für die

Tabelle 5. UV-Spektren der [2.2]Metacyclophane **2a-2j** und **3a-3j** in Äthanol (A) bzw. Isooktan (I)

	Solvens	λ (log ϵ)
2a	A	211(4.49), 228(4.06) s, 272(2.73), 275(2.73), 280(2.69) s
b	A	212(4.66), 230(4.18) s, 270(2.75)
c	I	202(4.52), 208(4.50) s, 222(4.41) s, 248 (3.97) s, 293(2.70) s
d	I	206(4.54), 267(4.04), 274(3.98) s, 300(3.23) s, 307(3.20) s, 355(1.67) s
e	A	207(4.50), 223(4.26) s, 260(3.90), 299(3.13) s, 345(1.76) s
f	A	207(4.54), 218(4.45) s, 251(3.82) s, 289(3.02), 296(2.98) s
g	A	246(3.89) s, 276(2.83) s
h	A	205(4.57), 220(4.42) s, 249(3.94) s, 291(3.07)
i	A	208(4.56), 250(3.68) s, 279(2.96) s
j	A	202(4.63), 222(4.39), 249(3.92) s, 287(3.07), 296(3.05) s
3a	A	212(4.57), 214(4.56) s, 232(4.13) s, 276(2.80), 282(2.73)
b	A	214(4.70), 233(4.20) s, 264(2.63) s, 274(2.74), 280(2.66) s
c	I	224(4.55), 250(4.29) s, 285(3.28) s
d	I	212(4.48), 222(4.38) s, 260(4.33), 269(4.29) s, 297(3.56), 307(3.48) s, 345(2.12) s
e	A	213(4.40), 223(4.34) s, 257(4.22), 295(3.50) s, 350(2.09) s
f	A	210(4.50), 248(4.13), 287(3.38)
g	A	265(3.37), 279(3.03) s, 290(2.84)
h	A	215(4.54), 245(4.31) s, 255(4.26) s, 287(3.46)
i	A	214(4.58), 245(4.04) s, 279(3.08) s
j	A	202(4.53), 218(4.54), 238(4.32) s, 285(3.35), 292(3.29) s

Bandenaufspaltung mit A- und B-Symmetrie

$$R_A = -R_B = \Pi \bar{\nu}_0 d \mu_e^2 \cos t \cos v \quad (5)^{10,11}$$

$$\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_B = \frac{2\mu_e^2}{hcd^3} (\cos^2 v - \cos^2 t + 2 \cos^2 r) \quad (4)$$

angesetzt werden; dabei bedeuten μ_e das elektrische Übergangsmoment der betrachteten Anregung, d den Abstand der Mittelpunkte der beiden Punkt-Dipole. Die elektrischen Übergangsmomente schliessen mit den Achsen des gewählten Koordinatensystems die Winkel r , t und v ein. Unter Berücksichtigung der Realgeometrie von **1**¹² und der nach Platt ermittelten Bandenpolarisation der aromatischen Ringe¹³ erhält man für den ¹L_a-Cotton-Effekt von (+)-**3h** nach (4) eine Bandenaufspaltung zu $\Delta\bar{\nu}_{AB} \approx -2100 \text{ cm}^{-1}$, das entspricht einem $\Delta\lambda_{AB} \approx +12.5 \text{ nm}$, was in guter Übereinstimmung mit dem experimentell gefundenen Wert ($\Delta\lambda \approx 10 \text{ nm}$) ist.

Wegen des Zusammenhangs zwischen Couplet-Typ und Helizität bei gekoppelten Oszillatoren⁸⁻¹¹ ist eine Überprüfung der bei^{14,15} angegebenen und auf einer kinetischen Racematspaltung basierenden absoluten Konfiguration möglich. Die Vorzeichen der Cotton-Effekte mit A- und B-Symmetrie erhält man nach

wobei $\bar{\nu}_0$ die Wellenzahl der Anregung des isolierten Chromophors bedeutet; diese liegt für den in Betracht gezogenen Beitrag zum ¹L_a-Cotton-Effekt von (+)-**3h** bei etwa $4.08 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda_0 \approx 245 \text{ nm}$). Unter Berücksichtigung von (4) und (5) ergibt sich aus dem Couplet-Typ von (+)-**3j** ($R_A > 0$, $R_B < 0$) die im Schema gezeigte Konfiguration (+)-R_p in Übereinstimmung mit der bei¹⁴ ermittelten.

Anwendung dieses Verfahrens auf die ¹L_a-Cotton-Effekte von (-)-**3a** und (-)-**3b** liefert wegen der wesentlich geringeren Dipolstärken des Übergangs Effekte, die für experimentell nachweisbare Beiträge zu klein sind. Im Falle des ¹L_b-Cotton-Effekts gilt dies für sämtliche Derivate, da die Bandenintensitäten hier allgemein zu gering sind. Die bei (+)-**3j** beobachtete Aufspaltung in der ¹L_b-Bande bei 298 und 287 nm (s. Abb. 4) lässt sich nicht mithilfe der Exciton-Theorie deuten.

Diese Bandenaufspaltung ist von einem Wechsel der Polarität des Lösungsmittels unabhängig (Isooktan: $\Delta\bar{\nu} = 1240 \text{ cm}^{-1}$, Äthanol: $\Delta\bar{\nu} = 1290 \text{ cm}^{-1}$, Eisessig: $\Delta\bar{\nu} = 1290 \text{ cm}^{-1}$). Da auch beim monosubstituierten Derivat

(+)-2j innerhalb des 1L_b -Cotton-Effekts zwei—allerdings gleichsinnige—Banden auftreten (299 und 290 nm, $\Delta\bar{\nu} = 1040 \text{ cm}^{-1}$, Äthanol und Isooktan, s. Abb. 4), ist eine Interpretation als Schwingungsprogression möglich. Derartige Gerüstschwingungen sind für das Auftreten nicht orthogonaler elektrischer und magnetischer Momente des symmetrieverbotenen 1L_b -Übergangs von eminenter Bedeutung (vibronic coupling).^{16,17} Der beobachtete Vorzeichenwechsel der Progressionsbanden könnte daher durch die Symmetrieänderung (+)-2j (C_1) → (+)-3j (C_2) der Schwingungsrassen hervorgerufen werden (vgl. auch^{16,18}). Die endgültige Klärung der Bedeutung derartiger Einflüsse ist allerdings im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich und muss einer detaillierten Analyse vorbehalten bleiben. Offensichtlich sind jedoch Phänomene, die auf einer elektronischen Wechselwirkung zweier Chromophore beruhen oder durch Kopplung von elektronischen Übergängen mit Schwingungen zustandekommen, nicht additiv (im Sinne der Näherungsgleichung (3)) und können fallweise zu Diskrepanzen Anlass geben.

Eine Berücksichtigung derartiger Phänomene im Rahmen der algebraischen Theorie der Chiralitätsfunktionen könnte im vorliegenden Fall nur durch einen komplizierteren mathematischen Ausdruck als die Chiralitätsfunktion (3) ihn darstellt und eventuelle Hinzunahme neuer Ligandenparameter erfolgen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Zur Darstellung der Cyclophane (-)-2a-(+)-2j und (-)-3a-(+)-3j vgl.¹

Die CD-Spektren wurden mit dem Gerät Mark III (Jobin-Yvon) in Zylinder-Quarzküvetten variabler Schichtdicke (0.01–2.00 cm) in Äthanol (A), Isooktan (I) oder Eisessig (UVASOL, Merck) bei $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$ (Thermostatierung) und Konzentrationen zwischen 1×10^{-4} und 1×10^{-3} Mol/l aufgenommen. Dieses Gerät stand uns früher (vgl.^{14,19}) noch nicht zur Verfügung. Wegen des ungünstigen Signal-Rausch-Verhältnisses des damals verwendeten Geräts (Juan Roussel, Mod. B) und des ungünstigen Anisotropiefaktors optisch aktiver Cyclophane waren einermassen relevante Messungen nur bis ca. 240 nm möglich. Den Nulllinienkorrekturen haben wir durch Ermittlung des Kurvenverlaufs der reinen Lösungsmittel Rechnung getragen. Die CD-Spektren sowie die daraus erhaltenen Parameter der Cyclophane (-)-2a-(+)-2j und (-)-3a-(+)-3j (s. Abb. 1–4 und Tabellen 1–3) sind auf optisch reine Verbindungen korrigiert und auf die im Schema gezeigten Konfigurationen bezogen. Die experimentelle Ermittlung der Rotationsstärken R_c erfolgte durch graphische Bandenintegration. Der maximale Fehler beträgt $\pm 10\%$, ist jedoch beim Verbindungspaar (+)-2c/(+)-3c erheblich grösser

($\pm 20\%$), da der 1L_b -Cotton-Effekt hier vom (gleichsinnigen) 1L_a -Übergang stark überlappt wird, und nur als Schulter aufscheint. Die Messung der UV-Spektren (s. Tabelle 5) erfolgte mit einem Cary 15-Spektrometer mit 1 cm Quarzküvetten bei $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$ in den oben genannten Lösungsmitteln; die Messkonzentrationen betragen 1×10^{-5} – 1×10^{-4} Mol/l. Dazu wurden vornehmlich racemische Verbindungen herangezogen.

Danksagungen—Herrn Prof. K. Schlögl (Universität Wien) und Herrn Prof. E. Ruch (Freie Universität Berlin) danken wir für ihr reges Interesse an diesen Untersuchungen. Der Dichrograph bzw. das UV-Spektrometer wurden vom Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich (Projekt 3033) und der Stiftung Volkswagenwerk in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt.

LITERATUR

- ¹Mitt.: H. Keller, Ch. Krieger, E. Langer, H. Lehner und G. Derflinger, *Liebigs Ann. Chem.* **1296** (1977).
- ²F. Ciardelli und P. Salvadori, *Fundamental Aspects and Recent Developments in Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism*. Heyden, London (1973).
- ³L. Velluz, M. Legrand und M. Grosjean, *Optical Circular Dichroism*. Verlag Chemie, Academic Press, Weinheim (1965).
- ⁴E. Ruch und A. Schönhofer, *Theor. Chim. Acta* (Berlin) **19**, 225 (1970).
- ⁵S. F. Mason, *Quart. Rev.* (London) **17**, 20 (1963).
- ⁶L. Rosenfeld, *Z. Phys.* **52**, 161 (1928).
- ⁷H. Keller, Ch. Krieger, E. Langer, H. Lehner und G. Derflinger, *J. Mol. Struct.* **40**, 279 (1977).
- ⁸J. A. Schellmann, *Accounts Chem. Res.* **1**, 144 (1968); H. Eyring, J. C. Liu und D. Caldwell, *Chem. Rev.* **68**, 525 (1968).
- ⁹D. J. Caldwell und H. Eyring, *Theory of Optical Activity*. Wiley, New York (1971).
- ¹⁰G. Haas, P. B. Hulbert, W. Klyne, V. Prelog und G. Snatzke, *Helv. Chim. Acta* **54**, 491 (1971); S. Hagishita und K. Kuriyama, *Tetrahedron* **28**, 1435 (1972).
- ¹¹S. F. Mason, In *Some Newer Physical Methods in Structural Chemistry*. United Trade Press, London (1967).
- ¹²C. J. Brown, *J. Chem. Soc.* 3278 (1953).
- ¹³J. R. Platt, *J. Chem. Phys.* **19**, 263 (1951); J. Petruska, *Ibid.* **34**, 1120 (1961).
- ¹⁴Ch. Krieger, H. Lehner und K. Schlögl, *Monatsh. Chem.* **107**, 195 (1976).
- ¹⁵B. Kainradl, E. Langer, H. Lehner und K. Schlögl, *Liebigs Ann. Chem.* **766**, 16 (1972).
- ¹⁶E. G. Höhn und O. E. Weigang, Jr., *J. Chem. Phys.* **48**, 1127 (1968); O. E. Weigang, Jr., *Ibid.* **43**, 3609 (1965); J. Horwitz, E. H. Strickland und C. Billups, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 184 (1969).
- ¹⁷H. Keller und H. Lehner, *Monatsh. Chem.* **106**, 1117 (1975).
- ¹⁸G. Snatzke und P. C. Ho, *Tetrahedron* **27**, 3645 (1971).
- ¹⁹E. Langer und H. Lehner, *Monatsh. Chem.* **104**, 644 (1973).