

Transannulare π - π -Wechselwirkung in Cyclophanen^[1]

Von Roberto Boschi und Werner Schmidt^[*]

Cyclophane zeichnen sich durch ungewöhnliche physikalisch-chemische Eigenschaften aus, über deren Ursache seit zwei Jahrzehnten lebhaft diskutiert wird^[2]. Drei qualitative Modelle – Repulsion zwischen den π -Elektronen der Benzolreste^[3], Hyperkonjugation mit den Brücken-CC-Bindungen^[4] sowie die Nichtplanarität der Benzolringe^[5] – wurden zur Erklärung dieser Effekte herangezogen. Um zwischen diesen Alternativen zu entscheiden, haben wir anhand der Photoelektronenspektroskopie die Wechselwirkung der Benzol- e_{1g} -Orbitale in den hochgespannten Cyclophanen (1)–(5) bestimmt.

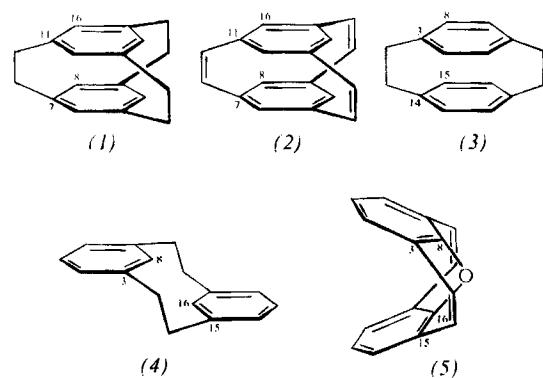


Tabelle 1. Vertikale Ionisierungsenergien IE und Aufspaltungen ΔIE der s- und a-Komponenten der Benzol- e_{1g} -Niveaus [6] im [2.2.2](1,3,5)cyclophane (1), [2.2.2](1,3,5)cyclophane-1,9,17-trien (2), [2.2]paracyclophane (3), [2.2]metacyclophane (4) und 8,16-Oxido-cis[2.2]metacyclophane-1,9-dien (5).

Verbindung	IE [eV]	ΔIE_s	ΔIE_a
(1), D_{3h}	7.70 e'' 8.75 e'	1.05	1.05
(2), D_{3h}	8.06 e'' 9.24 e'	1.18	1.18
(3), D_{2h}	8.08 b_{3g} \approx 8.6 b_{2g} \approx 8.6 b_{2u} 9.53 b_{3u}	0.5	0.9
(4), C_{2h}	8.24 b_u 8.44 a_u 8.75 b_g 9.25 a_g	1.01	-0.3
(5), C_{2v}	7.95 b_2 8.62 $b_1?$ 8.84 $a_1?$ 9.45 a_2	0.2	1.50

In Tabelle 1 sind die den PE-Spektren entnommenen Ionisierungsenergien IE aufgeführt. ΔIE_s bezeichnet die Energiedifferenz zwischen der Außer-Phase- und In-Phase-Linarkombination der $e_{1g}(s)$ -Niveaus, ΔIE_a bezieht sich entsprechend auf die $e_{1g}(a)$ -Komponenten.

[*] Dr. W. Schmidt [**] und Dr. R. Boschi [***]
School of Molecular Sciences, The University of Sussex
Brighton BN1 9QJ (England)

[**] Neue Adresse: Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstraße 23

[***] Neue Adresse: TWP-Sandoz AG
CH-4053 Basel, Dornacherstraße 210 (Schweiz)

Aus Symmetriegründen sind diese Aufspaltungen in (1) und (2) identisch.

$$e_{1g}(s) = 1/(2\sqrt{3})(2\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - 2\phi_4 - \phi_5 + \phi_6)$$

$$e_{1g}(a) = 1/2(\phi_2 + \phi_3 - \phi_5 - \phi_6)$$

Die starke transannulare Wechselwirkung, die in den ΔIE_s - und ΔIE_a -Werten zum Ausdruck kommt, erstaunt angesichts der relativ großen intramolekularen Abstände zwischen den Benzolringen: Nur in (5) wird die Summe der normalen Wirkungsradien wesentlich unterschritten.

Die für (3) und (4) gefundenen ΔIE -Aufspaltungen übertreffen frühere, auf UV-Daten basierende Schätzungen^[3] um fast eine Zehnerpotenz. Hierbei ist zu beachten, daß die direkte transannulare π - π -Wechselwirkung der e_{1g} -Niveaus infolge Beimischung besetzter σ -CC-Brückenorbitale teilweise kompensiert, im Falle der $e_{1g}(a)$ -Komponenten von (4) sogar überkompensiert wird. Beträchtlich größer als bei (3) und (4) sind die ΔIE -Werte von (1) und (2), die somit als die am stärksten gespannten Verbindungen der Reihe zu klassifizieren sind.

Illustrativer noch als die ΔIE -Aufspaltungen sind die individuellen π - π -Resonanzintegrale $\beta_{\mu\nu}$, die sich den Ionisierungsenergien unter Zuhilfenahme eines einfachen ZDO-Modells^[11] entnehmen lassen. Wie aus Tabelle 2 zu erkennen, korrespondieren diese gut mit den intramolekularen Abständen und der relativen Orientierung der π -AOs: Bei gegebenem Abstand ist $\beta_{\mu\nu}$ um so größer, je größer der σ -Anteil der Überlappung ist.

Tabelle 2. Resonanzintegrale $\beta_{\mu\nu}$ der transannularen Wechselwirkung und interatomare Abstände $R_{\mu\nu}$.

Verbindung	Zentren	$\beta_{\mu\nu}$ [eV]	$R_{\mu\nu}$ [\AA]
(1)	7,11 8,16	-1.6	—
(2)	7,11 8,16	-1.5	2.80 [7]
(3)	3,14 8,15	-1.5 -0.9	2.778 [8] 3.093
(4)	8,16 3,15	-3.2 -0.1	2.69 [9] 3.02
(5)	8,16 3,15	-2.3 ≈ 0	2.113 [10] 3.075

Während sich in (1)–(3) die π -Elektronendelokalisation über die C-Atome beider Benzolreste erstreckt, konzentriert sie sich in (4) und (5) auf C-8 und C-16; das Resonanzintegral entspricht betragsmäßig dem einer normalen aromatischen π -Bindung. Dieses Resultat bietet den Schlüssel zum Verständnis der in der [2.2]metacyclophane-Reihe weitverbreiteten Tendenz^[2] zu transannularen Ringschlüßreaktionen. So kommt es bei (4) schon unter den milden Bedingungen der elektrophilen Substitution (ebenso bei der Belichtung in Gegenwart von J_2 oder bei der Reduktion^[12] mit K) zur Eliminierung der intraannularen H-Atome und Bildung des 4,5,9,10-Tetrahydropyren-Gerüsts. Bei (5) erfolgt unter Eliminierung des O-Atoms Aromatisierung zum Pyren ($\text{CF}_3\text{COOH}/30^\circ\text{C}$; Benzol/ 214°C) oder 1,3-Verschiebung des Sauerstoffs unter Bildung von 1-Pyrenol ($\text{CH}_3\text{OH}/123^\circ\text{C}$)^[13].

Die vorliegenden Daten erlauben weiterhin den Schluß, daß die ungewöhnlichen Molekülgeometrien der Cy-

clophane^[7-10] (Verzerrung der Benzolringe, extrem kurze H···H-Abstände) nicht Ursache, sondern Folge der transannularen π - π -Wechselwirkung sind.

Eingegangen am 4. Januar 1973 [Z 796]

[1] PE-Spektren delokalizierter π -Systeme, 10. Mitteilung. – 9. Mitteilung: R. Boschi, E. Clar u. W. Schmidt, J. C. S. Faraday II, im Druck.
 [2] D. J. Cram u. J. M. Cram, Accounts Chem. Res. 4, 204 (1971); F. Vögtle u. P. Neumann, Angew. Chem. 84, 75 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 73 (1972).

[3] L. L. Ingraham, J. Chem. Phys. 27, 1228 (1957); N. L. Allinger, M. A. Da Rooge u. R. Hermann, J. Amer. Chem. Soc. 83, 1974 (1961).

[4] R. Gleiter, Tetrahedron Lett. 1969, 4453.

[5] D. J. Cram, N. L. Allinger u. H. Steinberg, J. Amer. Chem. Soc. 76, 6132 (1954).

[6] Es werden nur diejenigen Banden aufgeführt, die sich auf die e_{1g} -Niveaus beziehen. Eine ausführliche Diskussion des PE-Spektrums von (2) findet sich in: V. Boekelheide u. W. Schmidt, Chem. Phys. Lett. 17, 410 (1972). Herrn Prof. V. Boekelheide, University of Oregon (USA), sind wir für die Überlassung von (1), (2) und (5) zu Dank verpflichtet. Die PE-Spektren wurden auf einem PS-18-Gerät der Fa. Perkin-Elmer aufgenommen.

[7] Herrn Dr. A. W. Hanson, Ottawa (Kanada), danken wir für die Mitteilung noch unveröffentlichter Röntgen-Daten.

[8] H. Hope, J. Bernstein u. K. N. Trueblood, Acta Crystallogr. B 28, 1733 (1972).

[9] C. J. Brown, J. Chem. Soc. 1953, 3278.

[10] A. W. Hanson u. K. Huml, Acta Crystallogr. B 25, 2310 (1969).

[11] R. Boschi u. W. Schmidt, unveröffentlicht.

[12] F. Gerson u. W. B. Martin, J. Amer. Chem. Soc. 91, 1883 (1969).

[13] B. A. Hess, A. S. Bailey, B. Bartusek u. V. Boekelheide, J. Amer. Chem. Soc. 91, 1665 (1969).

Abbildung 1 zeigt das Anion der so gefundenen Struktur in idealisierter Form. Kompakte oktamere Grundeinheiten sind über jeweils ein gemeinsames Sauerstoffatom zu unendlichen Ketten verknüpft. Die oktamere Struktureinheit ist aus über Kanten und Ecken verknüpften, verzerrten MoO₆-Oktaedern aufgebaut, wobei in Einklang mit der Struktursystematik der übrigen Isopolymolybdate die Kantenverknüpfung dominiert. Im Gegensatz zu allen anderen bis jetzt bekannten, aus wässrigen Lösungen kristalli-

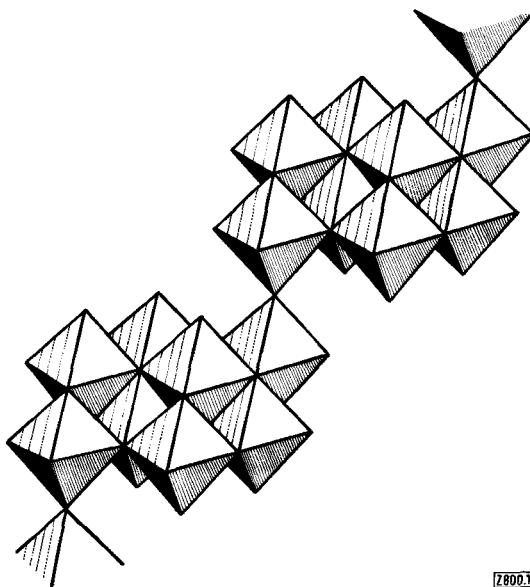


Abb. 1. Polymeres Oktamolybdat-Ion [Mo₈O₂₇]⁶⁻.

Polymere Oktamolybdat-Ionen in der Kristallstruktur von (NH₄)₆Mo₈O₂₇ · 4H₂O^[**]

Von Irene Böschen, Bruno Buss, Bernt Krebs und Oskar Glemser^[*]

Aus 0.20 bis 0.25 M wässrigen^[1] oder aus angesäuerten Ammoniumheptamolybdatlösungen unter Zusatz von NH₄Cl^[2] bildet sich nach etwa zwei bis drei Wochen ein Oktamolybdat der Zusammensetzung (NH₄)₆Mo₈O₂₇ · 4H₂O in farblosen Nadeln. Wir konnten jetzt seine Struktur aufklären. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2₁/c mit $a = 9.519 \pm 0.005$, $b = 11.309 \pm 0.006$, $c = 15.049 \pm 0.008$ Å; $\beta = 109.50 \pm 0.03^\circ$; $Z = 2$; $d_{\text{ri}} = 3.00$, $d_{\text{exp}} = 3.01 \pm 0.02$ g/cm³ (vgl. auch^[1]).

Zur Strukturbestimmung wurden die Intensitäten von 3020 nichtäquivalenten Reflexen mit Mo_{Kα}-Strahlung auf einem Hilger-Watts-Vierkreisdiffraktometer gemessen. Die Struktur konnte vollständig mit Patterson- und Fourier-Methoden gelöst werden. Die Parameter aller Atome außer H wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate bis zum R-Wert 6.4 % verfeinert (anisotrope Temperaturfaktoren). Die Röntgen-Strukturanalyse ergab ein Kristallwasserstoffmolekül pro Molekül Oktamolybdat mehr als ursprünglich^[1] aufgrund der Analyse angegeben.

sierenden Isopolysalzen weist die vorliegende Struktur polymere Einheiten auf. Kettenbildung wurde bisher nur bei Isopolysalzen aus Schmelzen beobachtet. Interessanterweise entspricht die oktamere Grundeinheit in ihrer Struktur derjenigen des aus der Schmelze kristallisierenden Salzes K₂Mo₄O₁₃^[3, 4]. Allerdings polymerisieren die aus der Schmelze erhaltenen Einheiten in K₂Mo₄O₁₃ über gemeinsame Oktaederkanten, während die aus der Lösung erhaltenen Einheiten in (NH₄)₆Mo₈O₂₇ · 4H₂O über gemeinsame Ecken verknüpft sind.

Die Mo—O-Bindungslängen liegen im Bereich 1.697 bis 2.401 Å mit Werten von 1.697 bis 1.732 Å für die terminalen Bindungen. Die Mo...Mo-Abstände betragen 3.258 bis 3.472 Å bei Kantenverknüpfungen und 3.779 bis 3.969 Å bei Eckenverknüpfungen. Die Mo-Atome sind infolge der Coulomb-Abstoßung Mo/Mo sowie der unterschiedlichen Mo—O-Bindungsstärken aus den Oktaederzentren in Richtung der freien Ecken und Kanten der MoO₆-Oktaeder verschoben. Die Anionen-Ketten sind im Kristall über NH₄⁺-Ionen und H₂O-Moleküle durch ein Wasserstoffbrückensystem verbunden. Weitere Einzelheiten der Struktur werden an anderer Stelle mitgeteilt^[5].

Eingegangen am 8. Januar 1973 [Z 800]

[*] Prof. Dr. O. Glemser, Dr. B. Buss und Stud.-Ref. I. Böschen
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität
 34 Göttingen, Hospitalstraße 8–9

Prof. Dr. B. Krebs
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 23 Kiel, Olshausenstraße 40–60

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

[1] O. Glemser, G. Wagner u. B. Krebs, Angew. Chem. 82, 639 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 639 (1970).

[2] W.-D. Hunnius, Dissertation, Freie Universität Berlin 1970.

[3] B. M. Gatehouse u. P. Leverett, Chem. Commun. 1970, 740.

[4] B. M. Gatehouse u. P. Leverett, J. Chem. Soc. A 1971, 2107.

[5] I. Böschen, B. Buss u. B. Krebs, Acta Crystallogr., im Druck.