

Sonderdruck aus

JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE

Liebigs Ann. Chem. 763, 87–108 (1972)

---

Protonenresonanz-Spektroskopie ungesättigter Ringsysteme, XVII

**Der Benzolkern als Sonde für die  $\pi$ -Elektronen-Struktur  
von Annulenen**

Teil I: Theoretische Grundlagen

von *Dieter Cremer* und *Harald Günther*

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität, D-5 Köln

© Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr. 1972

Protonenresonanz-Spektroskopie ungesättigter Ringsysteme, XVII<sup>1)</sup>

## Der Benzolkern als Sonde für die $\pi$ -Elektronen-Struktur von Annulenen

Teil I: Theoretische Grundlagen

von Dieter Cremer<sup>\*)</sup> und Harald Günther<sup>\*\*)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität, D-5 Köln

Eingegangen am 18. April 1972

Mit Hilfe der  $\pi$ -Elektronentheorie werden im Rahmen des Hückel-Modells und der SCF-Näherung nach Pariser, Parr und Pople die  $\pi$ -Bindungsordnungen  $P_{\mu,\nu}$  für die benachbarten Zentren  $\mu$  und  $\nu$  in Benzo[n]annulenen berechnet. Es wird gezeigt, daß die  $P_{\mu,\nu}$ -Werte im Sechsring dieser Systeme charakteristisch von der Zahl der  $\pi$ -Elektronen im Annulenenring abhängen. Mit Hilfe des Alternanzparameters  $Q$  ( $P_{2,3}/P_{3,4}$ ) können cyclische  $(4q + 2)$ - $\pi$ -Systeme und  $4q$ - $\pi$ -Systeme sowie offenkettige Systeme gleicher  $\pi$ -Zentrenzahl unterschieden werden. Konvergenz der Eigenschaften von  $[4q + 2]$ - und  $[4q]$ Annulenen sowie die Grenze der besonderen Eigenschaften cyclischer  $(4q + 2)$ - $\pi$ -Systeme werden vorhergesagt. Die SCF-Ergebnisse sind stark von der Geometrie des Annulenenringes abhängig.  $Q$  kann mit Hilfe der vicinalen H,H-Kopplungskonstanten experimentell unter Benutzung der folgenden Gleichung ermittelt werden:

$$P_{\mu,\nu}(\text{SCF}) = 0.104 {}^3J_{\mu,\nu} - 0.120$$

Auf diese Weise dient der Benzolkern als Sonde für die elektronischen Eigenschaften des Grundzustands von [n]Annulenen.

*Proton Resonance Spectroscopy of Unsaturated Ring Systems, XVII<sup>1)</sup>. — The Benzene Nucleus as a Probe for the  $\pi$ -Electronic Structure of Annulenes*

Within the framework of the Hückel-model and the SCF-approximation of Pariser, Parr, and Pople,  $\pi$ -electron theory is used to calculate the  $\pi$ -bond orders  $P_{\mu,\nu}$  for neighbouring centers  $\mu$  and  $\nu$  in benzo[n]annulenes. It is shown that the  $P_{\mu,\nu}$  values for the six-membered ring in these compounds depend characteristically on the number of  $\pi$ -electrons in the annulene ring. The alternance parameter  $Q$  ( $P_{2,3}/P_{3,4}$ ) allows differentiation between cyclic  $(4q + 2)$   $\pi$ -systems and  $4q$   $\pi$ -systems as well as open chain systems with the same number of  $\pi$ -centers. Convergence of the properties of  $[4q + 2]$ - and  $[4q]$ annulenes as well as the limit for the special

<sup>\*)</sup> D. Cremer, Teil der Diplomarbeit und Dissertation, Univ. Köln 1970 bzw. 1972.

<sup>\*\*)</sup> Herrn Prof. Dr. G. Wittig mit herzlichsten Glückwünschen zum 75. Geburtstag in Verehrung gewidmet.

<sup>1)</sup> XVI. Mitteilung: H. Günther und J. B. Pawliczek, Org. magn. Resonance 3, 267 (1971).

properties of cyclic  $(4q + 2)\pi$ -systems are predicted. The SCF-results depend strongly on the geometry of the annulene ring.  $Q$  can be determined experimentally with the help of the vicinal H,H-coupling constants using the following equation:

$$P_{\mu,\nu}(\text{SCF}) = 0.104 \ ^3J_{\mu,\nu} - 0.120$$

In this manner, the benzene nucleus serves as a probe for the electronic ground state properties of  $[n]$ annulenes.

Die Beziehungen zwischen der Bindungslänge  $R_{\mu,\nu}$  bzw. Bindungsordnung  $P_{\mu,\nu}$  für benachbarte Kohlenstoffatome  $\mu$  und  $\nu$  einerseits sowie der vicinalen H,H-Kopplungskonstante  $^3J_{cis}$  am betreffenden  $\text{HC}_\mu=\text{C}_\nu\text{H}$ -Fragment andererseits sind kürzlich für ungesättigte Sechsringe erneut ausführlich untersucht worden<sup>1-6</sup>. Dabei wurde gefunden, daß in Abwesenheit sterischer Effekte die Gleichungen (1) bis (3) erfüllt sind<sup>4</sup>:

$$^3J_{cis} = -35.10 R_{\mu,\nu} + 56.65 \quad (1)$$

$$^3J_{cis} = 12.47 P_{\mu,\nu} - 0.71 \quad (2)$$

$$^3J_{cis} = 7.42 P_{\mu,\nu} + 2.69 \quad (3)$$

Von diesen Beziehungen gilt, bei Verwendung einfacher Hückel-Rechnungen<sup>7</sup> zur Ermittlung von  $P_{\mu,\nu}$ , Gleichung (2) für benzoide Aromaten und Gleichung (3) für cyclische Olefine.

Für die praktische Anwendung dieser empirischen Korrelationen zur Ermittlung der  $\pi$ -Elektronenstruktur des Grundzustandes cyclischer  $\pi$ -Systeme ist von Nachteil, daß ihre Allgemeingültigkeit wegen der Empfindlichkeit der  $^3J$ -Werte für Substituenten-Effekte und kleine Änderungen in den HC—C-Valenzwinkeln<sup>8,9</sup> begrenzt ist. Variable Ringgröße, die Gegenwart von Heteroatomen und sterisch bedingte Deformationen der Molekülgeometrie führen zu Abweichungen von der durch die Gleichungen (1)–(3) beschriebenen linearen Abhängigkeit zwischen  $^3J_{cis}$  und  $R_{\mu,\nu}$  bzw.  $P_{\mu,\nu}$ , die eine direkte Anwendung dieser Gleichungen auf andere  $\pi$ -Systeme, als dies ungesättigte Sechsring-Kohlenwasserstoffe sind, verhindern. Die Voraussetzungen, unter denen die genannten Beziehungen abgeleitet wurden<sup>4</sup>, nämlich die Abwesenheit von Substituenten-Effekten und — mit Ausnahme der Bindungslänge — die konstante Geometrie der  $\sigma$ -Bindungen, sind dann nicht mehr erfüllt.

<sup>2</sup>) M. A. Cooper und S. L. Manatt, J. Amer. chem. Soc. **91**, 6325 (1969).

<sup>3</sup>) K. D. Bartle, D. W. Jones und R. S. Matthews, J. molecular Structure **4**, 445 (1969).

<sup>4</sup>) J. B. Pawliczek und H. Günther, Tetrahedron [London] **26**, 1755 (1970).

<sup>5</sup>) M. A. Cooper und S. L. Manatt, J. Amer. chem. Soc. **92**, 1605 (1970).

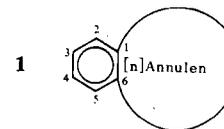
<sup>6</sup>) C. W. Haigh und R. B. Mallion, Molecular Physics **18**, 737 (1970).

<sup>7</sup>) E. Heilbronner und H. Bock, Das HMO-Modell, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1968.

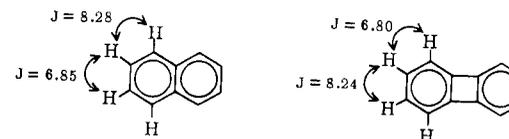
<sup>8</sup>) M. Karplus, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2870 (1963).

<sup>9</sup>) M. A. Cooper und S. L. Manatt, Org. magnetic Resonance **2**, 511 (1970).

In dem Bestreben, diese Schwierigkeiten zu umgehen und die Anwendbarkeit der Relationen (1) und (2) auf eine größere Anzahl cyclischer  $\pi$ -Systeme auszudehnen, haben wir mit Hilfe von HMO-<sup>7</sup>) und SCF-Rechnungen<sup>10</sup>) die Möglichkeit unter-



sucht, den Benzolkern in Benzo $[n]$ annulenen (1) als Sonde für die  $\pi$ -Elektronenstruktur des betreffenden freien Annulens zu benutzen. So ist z. B. gut bekannt, daß die vicinalen Kopplungskonstanten im Naphthalin<sup>4</sup>) und Biphenylen<sup>11,12</sup>) in ihren relativen Beträgen (in Hz) stark variieren:



Dieser Umstand kann als Ausdruck der verschiedenen  $\pi$ -Elektronenstruktur des Benzols einerseits und des Cyclobutadiens andererseits verstanden werden<sup>12</sup>), eine Betrachtungsweise, die von unserer bisherigen Auffassung, der stets das gesamte  $\pi$ -System zugrundelag<sup>4</sup>), abweicht. Gelingt es daher, diese qualitative Beobachtung, die kürzlich auch an anderer Stelle erwähnt wurde<sup>13</sup>), auf eine mehr quantitative Basis zu stellen, so hätte man eine experimentelle Methode zur Hand, um die bei neuartigen cyclischen  $\pi$ -Systemen immer wieder interessierende Alternative „Delokalisation oder Doppelbindungs-Fixierung“ zu untersuchen. Die Einführung des Benzolkerns beseitigt ferner die Schwierigkeiten, die dadurch entstehen, daß die  $^3J_{cis}/P_{\mu,\nu}$ -Korrelation für olefinische und aromatische Systeme nicht einheitlich ist<sup>4</sup>). Über die Ergebnisse unserer Rechnungen, die sich zunächst auf alternierende Kohlenwasserstoffe beschränken, berichten wir in dieser Arbeit.

### MO-Berechnungen

Für die folgende Betrachtung setzen wir im System 1 voraus, daß für Verbindungen mit  $n > 4$  die Eigenschaften der Bindungen C(2)—C(3) und C(3)—C(4) im Sechsring

<sup>10</sup>) L. Salem, The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems, W. A. Benjamin, Inc., New York 1966.

<sup>11</sup>) G. Fraenkel, Y. Asahi, M. J. Mitchell und M. P. Cava, Tetrahedron [London] **20**, 1179 (1964).

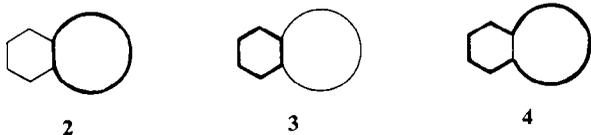
<sup>12</sup>) A. R. Katritzky und R. E. Reavill, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **83**, 1230 (1964).

<sup>13</sup>) D. J. Bertelli und P. Crews, Tetrahedron [London] **26**, 4717 (1970).

nur von der  $\pi$ -Elektronenstruktur, die ihrerseits von der Natur des ankondensierten Annulensystems beeinflußt wird, abhängen. So sollen z. B. Spannungs-Effekte, die zu Winkeldeformationen oder Änderungen der Bindungslängen führen können, nicht betrachtet werden. Für die Diskussion der Resultate unserer Rechnungen bieten sich dann drei Alternativen an:

1) Das System setzt sich aus zwei cyclisch konjugierten  $\pi$ -Systemen, dem Benzol und dem [n]Annulen, zusammen (1). Das Ergebnis kann sein: a) ein durch Überbrückung mit einem Diensystem gestörtes [n]Annulen (2), oder b) ein durch 1.2-Überbrückung mit einem konjugierten System [(n-2) Zentren] gestörtes Benzol (3).

2) Die Kopplung der  $\pi$ -Elektronen innerhalb der Teileinheiten wird zugunsten eines peripheren  $\pi$ -Systems [(n+4) Zentren], das durch eine 1.6-Bindung gestört ist (4, Perimeter-Modell<sup>14)</sup>), aufgegeben.



Aufgrund der bisherigen Erfahrung muß man die Alternativen 1a) und 2) als wenig realistisch ansehen. Verschiedene Versuche, Annulene unter Einbeziehung einer oder mehrerer ihrer formalen Doppelbindungen in das aromatische Sextett ankondensierter Benzol-Einheiten zu synthetisieren, haben gezeigt, daß in keinem Fall die cyclische  $\pi$ -Elektronen-Delokalisation innerhalb der einzelnen Benzolkerne unter Bildung eines größeren  $\pi$ -Systems merklich gestört wird<sup>15)</sup>. Zum gleichen Ergebnis führten SCF-Rechnungen<sup>16)</sup>. Wir werden daher im folgenden nur kurz auf das Modell 4 eingehen, das sich im Rahmen der Störungsrechnung 1. Ordnung besonders leicht untersuchen läßt, uns im übrigen aber mit kompletten MO-Rechnungen für Benzo[n]annulene vom Typ 1 beschäftigen.

Monocyclische  $\pi$ -Systeme mit m Zentren sind nach der Hückel-Theorie auf einfache Weise zu behandeln; denn für die Molekülorbitale  $\psi_j$  und die Orbitalenergien  $E_j$  erhält man explizite Beziehungen, aus denen die  $\pi$ -Elektronenverteilung berechnet werden kann<sup>7)</sup>. Die in dieser Arbeit im Hinblick auf die Beziehung (2) interessierende  $\pi$ -Elektronendichte zwischen verbundenen Zentren  $\mu$  und  $\nu$  ergibt sich auf der Grundlage der von Coulson<sup>17)</sup> eingeführten allgemeinen  $\pi$ -Bindungsordnung (Gl. 4), im speziellen Fall der Annulene nach Beziehung (5).

<sup>14)</sup> J. R. Platt, J. chem. Physics **17**, 484 (1949); vgl. auch Lit.<sup>10)</sup>, dort S. 389 ff.

<sup>15)</sup> Vergleiche z. B.: H. A. Staab, H. Bräunling und K. Schneider, Chem. Ber. **101**, 879 (1968); H. A. Staab und F. Graf, ebenda **103**, 1107 (1970); H. A. Staab und R. Bader, ebenda **103**, 1157 (1970); J. A. Elix, M. V. Sargent und F. Sondheimer, J. Amer. chem. Soc. **92**, 962 (1970).

<sup>16)</sup> G. Ege und H. Fischer, Tetrahedron [London] **23**, 149 (1967).

<sup>17)</sup> C. A. Coulson, Proc. roy. Soc. [London], Ser. A **169**, 413 (1939).

$$P_{\mu,\nu} = \sum_{J=1}^m b_J c_{J\mu} c_{J\nu} \quad (4)$$

( $b_J$  = Besetzungszahl des Orbitals  $\psi_J$ ;  $c_{J\mu}$ ,  $c_{J\nu}$  = Koeffizienten der Eigenfunktion an den Zentren  $\mu$  und  $\nu$ ; m = Zahl der Zentren)

$$P_{\mu,\nu} = \frac{2}{m} + \frac{4}{m} \sum_{J=1}^m \cos\left(\frac{2J\pi}{m}\right) \quad (5)$$

Nach der Hückel-Methode resultiert für alle Bindungen des betreffenden Monocyclus die gleiche  $\pi$ -Bindungsordnung, und gleiche Bindungseigenschaften werden daher erwartet. Aus Tabelle 1 und Abbildung 1 entnimmt man, daß der Doppelbindungscharakter bei  $(4q+2)$ - $\pi$ -Systemen mit wachsender Ringgröße abnimmt, während er bei  $4q$ - $\pi$ -Systemen zunimmt<sup>18)</sup>. Die  $\pi$ -Bindungsordnungen konvergieren sehr langsam, wobei der Grenzwert 0.6366 den Bindungszustand ohne unterschiedliche Eigenschaften der  $4q$ - und  $(4q+2)$ -Systeme charakterisiert<sup>19)</sup>.

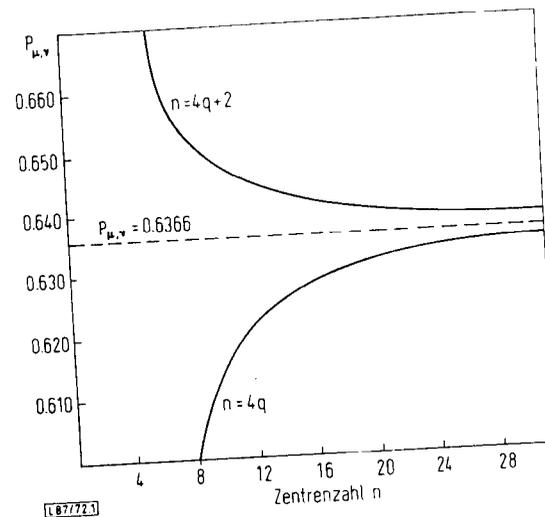


Abbildung 1. HMO- $\pi$ -Bindungsordnung  $P_{\mu,\nu}$  von cyclischen  $\pi$ -Systemen in Abhängigkeit von der Zentrenzahl n

Führt man eine Störung  $\beta_{1,6}$ , d. h. eine bindende Wechselwirkung zwischen den Zentren 1 und 6 ein, so bedingt dies den Verlust der Bindungsgleichheit. Die uns interessierenden Bindungen C(2)-C(3) und C(3)-C(4) weisen eine merkliche Alter-

<sup>18)</sup> Wir reservieren im folgenden q für die Variable der Hückel-Regel, während m bzw. n die Zahl der Zentren im betrachteten Annulen angibt.

<sup>19)</sup> Der Grenzwert wurde durch Berechnung der  $\pi$ -Bindungsordnung nach Gleichung (5) für Systeme mit  $m > 100$  abgeschätzt.

nanz auf, deren Größe mit Hilfe der Bindungs-Bindungs-Polarisierbarkeiten  $\pi_{16,23}$  und  $\pi_{16,34}$  bestimmt werden kann. Es gilt nämlich<sup>7)</sup> für kleine Störungen  $\beta_{1,6}$  Gleichung (6) bzw. (7):

$$P_{2,3} = P_{4,5} = P_{2,3}^{(0)} + \pi_{16,23} \quad (6)$$

$$P_{3,4} = P_{3,4}^{(0)} + \pi_{16,34} \quad (7)$$

Der Quotient  $Q = P_{2,3}/P_{3,4}$ , den wir auch als *Alternanzparameter* bezeichnen möchten, erlaubt es dann, die Auswirkungen der Störung  $\beta_{1,6}$  auf die periphere  $\pi$ -Elektronenverteilung im Bereich der Bindungen C(2)–C(3) und C(3)–C(4) in Abhängigkeit von der gesamten Ringgröße (m Zentren) zu beschreiben. Q ist für Annulene mit  $m = (4q + 2)$  Zentren in Tabelle 2 angegeben<sup>20)</sup>. Wie man feststellt, verringert sich der Einfluß der Störung mit wachsender Ringgröße: Die Bindungen C(2)–C(3) und C(3)–C(4) werden bezüglich ihrer  $\pi$ -Bindungsordnung ähnlicher und Q geht gegen 1.

Tabelle 1. HMO-Bindungsordnungen  $P_{\mu,\nu}$  von cyclischen  $\pi$ -Systemen in Abhängigkeit von der Zentrenzahl m

m	$P_{\mu,\nu}(4q + 2)$	m	$P_{\mu,\nu}(4q)$
6	0.667	4	0.5000
10	0.6472	8	0.6035
14	0.6420	12	0.6220
18	0.6399	16	0.6284
22	0.6388	20	0.6314
26	0.6382	24	0.6330
30	0.6378	28	0.6339
42	0.6372	40	0.6353
70	0.6368	68	0.6362
90	0.63674	88	0.6363
102	0.63672	100	0.6364

Tabelle 2. Bindungs-Bindungs-Polarisierbarkeiten  $\pi_{\rho\sigma,\mu\nu}$  und Bindungsordnungs-Quotient Q für cyclische  $\pi$ -Systeme vom Typ 4 mit  $(4q + 2)$  Zentren

Zentrenzahl m	$\pi_{16,23}$	$\pi_{16,34}$	$Q = P_{2,3}/P_{3,4}$
10	0.085	-0.044	1.214
14	0.067	-0.024	1.147
18	0.058	-0.013	1.113
22	0.052	-0.006	1.093
24	0.047	-0.002	1.077

Da die obige Behandlung nur für schwache Störungen  $\beta_{1,6}$  zulässig ist und ausschließlich auf  $(4q + 2)$ - $\pi$ -Systeme angewandt werden kann, empfiehlt es sich, zu vollständigen MO-Rechnungen für benzokondensierte [n]Annulene vom Typ 1 überzugehen.

<sup>20)</sup> Wegen des Auftretens einfach besetzter, entarteter Eigenwerte sind die Polarisierbarkeiten für  $4q$ - $\pi$ -Systeme bekanntlich nicht definiert.

### Hückel-Rechnungen

Die mit Hilfe der Hückel-Näherung<sup>7)</sup> erhaltenen Daten sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Abbildung 2 zeigt die Abhängigkeit des Quotienten Q von der Ringgröße bzw. der Zentrenzahl n des Annulens. Folgende Zusammenhänge lassen sich erkennen:

1) Die Alternanz der peripheren  $\pi$ -Bindungsordnungen nimmt für  $[4q + 2]$ Annulene langsam und kontinuierlich ab. Q ist stets größer als 1 und konvergiert, wie Abschätzungen für  $n \rightarrow \infty$  zeigen, gegen den Grenzwert 1.115. Ein Bindungsausgleich findet demnach nicht statt.

2) Bei den  $[4q]$ Annulenen ist Q bis zum [16]Annulen kleiner als 1 und konvergiert für  $n \rightarrow \infty$  schließlich ebenfalls gegen den Grenzwert 1.115.

3) Zieht man Verbindungen des Typs 5 zum Vergleich heran, so zeigt die Rechnung (Ergebnisse gleichfalls in Tab. 3), daß Q beim 1.2-Divinyl-benzol 1.042 beträgt und mit Verlängerung der Seitenketten ebenfalls gegen 1.115 strebt (Kurve  $\times - \times$  in Abb. 2).

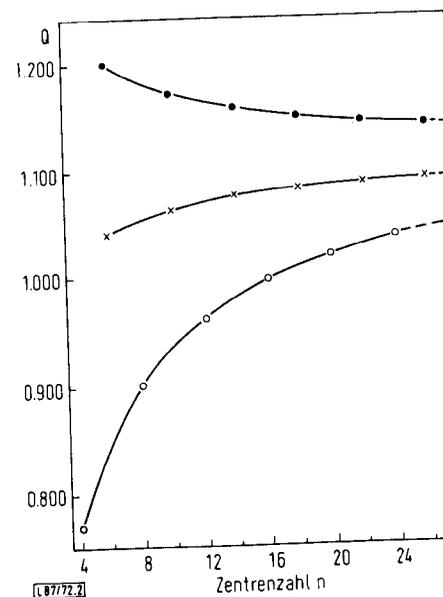


Abbildung 2. Alternanzparameter Q (nach HMO-Rechnungen) in Abhängigkeit von der Zentrenzahl n für Benzo[n]annulene und 1.2-Dipolyenyl-benzole vom Typ 5  $n = 4q + 2$  (●—●), System 5 ( $\times - \times$ ),  $n = 4q$  (○—○)

Die Alternanz der peripheren Sechsringbindungen im System 4 steht demnach in dem praktisch interessierenden Bereich bis ca. zum [30]Annulen in folgender Relation zum Grundzustand des freien, nicht-annelierten Ringsystems:

1)  $(4q + 2)\pi$ -Systeme bewirken eine relativ große Alternanz der  $\pi$ -Bindungsordnungen im Sinne  $P_{2,3} > P_{3,4}$ . Das Verhältnis  $Q = P_{2,3}/P_{3,4}$  verändert sich mit der Zentrenzahl  $n$  nur geringfügig und liegt zwischen 1.20 und 1.14.

2) Ringsysteme mit  $4q\pi$ -Elektronen wirken für  $n > 8$  wesentlich schwächer auf die  $\pi$ -Elektronenverteilung im Sechsring ein,  $Q$  besitzt Werte zwischen 0.96 und 1.03. Für die kleineren Systeme mit  $n = 8$  und  $n = 4$  sagt das HMO-Modell eine beträchtliche Alternanz der Sechsringbindungen im Sinne  $P_{2,3} < P_{3,4}$  voraus.

Tabelle 3. Bindungsordnungen  $P_{\mu,\nu}$  im Sechsring und deren Quotient  $Q$  (nach HMO-Rechnungen) für benzokondensierte  $[n]$ Annulene vom Typ 1, für einige 1,2-disubstituierte Benzole vom Typ 5 sowie Systeme vom Typ 6

a) Benzo $[n]$ annulene

n	$P_{2,3}$	$P_{3,4}$	$Q = P_{2,3}/P_{3,4}$
4	0.563	0.732	0.769
6	0.725	0.603	1.202
8	0.620	0.688	0.901
10	0.713	0.608	1.173
12	0.643	0.669	0.961
14	0.708	0.611	1.159
16	0.656	0.658	0.997
18	0.705	0.613	1.150
20	0.663	0.651	1.018
22	0.703	0.614	1.145
24	0.669	0.646	1.036
26	0.702	0.615	1.141

b) 1,2-disubstituierte Benzole vom Typ 5



1	$P_{2,3}$	$P_{3,4}$	$Q = P_{2,3}/P_{3,4}$
1	0.675	0.648	1.042
2	0.680	0.640	1.063
3	0.683	0.635	1.076
6	0.687	0.629	1.092

c) Benzo $[n]$ annulene vom Typ 6 mit simulierter Bindungsalternanz



$\beta_1$	$\beta_2$	n	$P_{2,3}$	$P_{3,4}$	$Q = P_{2,3}/P_{3,4}$
0.9	1.1	6	0.709	0.621	1.142
0.9	1.1	8	0.642	0.676	0.950
0.9	1.1	10	0.693	0.631	1.098
0.8	1.2	6	0.695	0.635	1.095
0.8	1.2	8	0.654	0.669	0.978
0.8	1.2	10	0.680	0.647	1.052

3) Cyclopolymere mit geringer Delokalisationstendenz der  $\pi$ -Elektronen sollten einen Quotienten  $Q$  von 1.04–1.10 aufweisen, wie er auch in Systemen ohne jede cyclische Konjugation gefunden wird (vgl. 5 in Tab. 3b). Dies wird zusätzlich durch die Resultate von Rechnungen belegt, bei denen eine starke Bindungsalternanz im  $[n]$ Annulen (Modell 6) durch unterschiedliche  $\beta$ -Werte simuliert wurde (vgl. Tab. 3c).

Die Ergebnisse dieser Betrachtung bestätigen unsere ursprüngliche Annahme, daß die Eigenschaften der peripheren „Benzol“-Bindungen benzokondensierter Annulene, soweit sie experimentell erfaßbar sind, Aussagen über den elektronischen Grundzustand des betreffenden freien Annulens ermöglichen. Die Mängel der HMO-Methode, die hinreichend bekannt sind<sup>21)</sup>, legen es jedoch nahe, zu prüfen, ob sich die oben beschriebenen Korrelationen durch verbesserte MO-theoretische Näherungsverfahren verifizieren lassen.

Hückel-Rechnungen mit variablem Resonanzintegral  $\beta$

Wir haben zunächst HMO-Rechnungen mit variablem Resonanz-Integral  $\beta$  durchgeführt. Diese Methode vermindert die Tendenz des einfachen HMO-Modells, die  $\pi$ -Elektronen-Delokalisation und Bindungsgleichheit zu stark zu betonen<sup>22)</sup>. Sie

Tabelle 4. Bindungsordnungen  $P_{\mu,\nu}$  und deren Quotient  $Q$  im Sechsring benzokondensierter  $[n]$ Annulene nach Hückel-Rechnungen mit variablem Resonanzintegral  $\beta$

n	$P_{2,3}$	$P_{3,4}$	$Q = P_{2,3}/P_{3,4}$
4	0.570	0.731	0.780
6	0.732	0.594	1.231
8	0.626	0.687	0.911
10	0.718	0.602	1.193
12	0.648	0.667	0.970
14	0.712	0.606	1.174
16	0.659	0.657	1.004
18	0.708	0.609	1.163
20	0.666	0.650	1.026
22	0.707	0.611	1.156
24	0.671	0.645	1.040
26	0.704	0.612	1.150

wurde in letzter Zeit hauptsächlich von *Figeys*<sup>23)</sup> erfolgreich zur Beschreibung der Eigenschaften des Grundzustandes cyclischer  $\pi$ -Systeme angewandt. Grundlage bildet die Neuberechnung der Resonanzintegrale aus den HMO- $\pi$ -Bindungsordnungen gemäß Gleichung (8)<sup>22)</sup>:

$$\beta_{\mu,\nu} = (4.7518 + 4.2961 P_{\mu,\nu}) / (5.6 + 3.0 P_{\mu,\nu}) \quad (8)$$

21) M. J. S. Dewar, The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry, McGraw-Hill Book Co., New York 1969, S. 92ff.

22) H.-P. Figeys und P. Dedieu, Theoret. chim. Acta 9, 82 (1967).

23) H. P. Figeys, in D. Lloyd, Topics in Carbocyclic Chemistry, Bd. 1, S. 270, Logos Press, London 1969.

Die Rechnung für ein bestimmtes System wird dann bis zur Konstanz der Gesamt- $\pi$ -Elektronenenergie durchgeführt. Wie die Ergebnisse in unserem Fall zeigen (Tab. 4), sind die Aussagen dieser Methode von denen des einfachen HMO-Modells nicht signifikant verschieden, so daß unsere generellen Folgerungen bestätigt werden.

### SCF-Rechnungen

Ein wesentliches Manko jeder Hückel-Rechnung, das in unserem Fall von Bedeutung sein kann, ist der Verzicht auf eine explizite Berücksichtigung der Elektronen-Wechselwirkung. Inwieweit dies bei der Ermittlung der Molekülorbitale zu Fehlern führen kann, zeigt ein Vergleich mit der semiempirischen SCF-Methode von *Pariser* und *Parr*<sup>24)</sup> sowie *Pople*<sup>25)</sup>. Die Elemente der Hamilton-Matrix lauten im Rahmen dieser Näherung entsprechend Gl. (9) und (10):

$$F_{\mu,\mu} = -I_{\mu} + \sum_{\nu \neq \mu} (P_{\nu,\nu} - 1) \gamma_{\mu,\nu} + 0.5 P_{\mu,\mu} \gamma_{\mu,\mu} \quad (9)$$

$$F_{\mu,\nu} = \beta_{\mu,\nu} - 0.5 P_{\mu,\nu} \gamma_{\mu,\nu} \quad (\mu \neq \nu) \quad (10)$$

$I_{\mu}$  = Ionisationspotential des Kohlenstoffatoms  $\mu$

$\gamma_{\mu,\mu}$  und  $\gamma_{\mu,\nu}$  = Elektronenabstoßungs-Integrale

$P_{\mu,\mu}$  und  $P_{\mu,\nu}$  = Ladungsdichte bzw.  $\pi$ -Bindungsordnung

$\beta_{\mu,\nu}$  = Resonanz-Integral

Die Integrale  $\gamma_{\mu,\mu}$  werden der Differenz zwischen dem Ionisationspotential  $I_{\mu}$  und der Elektronenaffinität  $A_{\mu}$  des Atoms  $\mu$  gleichgesetzt:

$$\gamma_{\mu,\mu} = I_{\mu} - A_{\mu} \quad [\text{eV}] \quad (11)$$

Die Coulomb-Abstoßung zwischen den Elektronen erhält man nach einer semiempirischen Formel von *Mataga* und *Mitarb.*<sup>26)</sup>:

$$\gamma_{\mu,\nu} = 14.397 / (R_{\mu,\nu} + \frac{28.794}{\gamma_{\mu,\mu} + \gamma_{\nu,\nu}}) \quad [\text{eV}] \quad (12)$$

Wir betrachten hier ausschließlich alternierende  $\pi$ -Systeme, für die eine uniforme Ladungsverteilung und damit  $P_{\mu,\mu} = 1$  für alle  $\mu$  gilt. Der Ausdruck  $(P_{\nu,\nu} - 1) \gamma_{\mu,\nu}$  in den Diagonalelementen verschwindet dann, so daß man vereinfacht Gleichung (13) schreiben kann:

$$\begin{aligned} F_{\mu,\mu} &= -I_{\mu} + 0.5(I_{\mu} - A_{\mu}) = -0.5(I_{\mu} + A_{\mu}) \\ &= -0.5(10.67 + 0.47) = -5.57 \quad [\text{eV}]^{27, 28)} \\ &\approx \alpha_{\text{Hückel}} \end{aligned} \quad (13)$$

24) R. Pariser und R. G. Parr, J. chem. Physics **21**, 466, 367 (1953).

25) J. A. Pople, Trans. Faraday Soc. **49**, 1375 (1953).

26) K. Nishimoto und N. Mataga, Z. physik. Chem. [Frankfurt/M.] **12**, 335 (1957).

27) H. O. Pritchard und H. Skinner, Chem. Reviews **55**, 745 (1955).

28) J. A. Pople und G. A. Segal, J. chem. Physics **44**, 3289 (1966).

Gleichzeitig nehmen wir alle CC-Abstände zwischen verbundenen Zentren konstant mit 1.40 Å an, wonach alle Integrale  $\gamma_{\mu,\nu}$  ( $\mu$  und  $\nu$  verbunden) dem folgenden Wert gleichgesetzt werden:

$$\gamma_{\mu,\nu}(R_{CC} = 1.40) = 5.12 \quad [\text{eV}] \quad (14)$$

In den Ausdruck für die Nichtdiagonalelemente  $F_{\mu,\nu}$  geht dieser Wert mit dem Gewicht der Größe  $P_{\mu,\nu}$  ein. Bei einer mittleren Bindungsordnung von 0.6 und dem Wert von  $-2.37$  eV für  $\beta_{\mu,\nu}$ <sup>29)</sup> errechnet sich dann ein Durchschnittswert von  $-3.9$  eV für  $F_{\mu,\nu}$ . In Cyclopolyenen mit stark alternierenden Bindungsordnungen ( $0.3 < P_{\mu,\nu} < 0.8$ ) belaufen sich die maximalen Abweichungen von diesem Wert auf ca. 20%, in dem uns interessierenden Benzolteil jedoch nur auf etwa 5% oder  $\pm 0.2$  eV. Man kann daher angenähert folgern, daß eine MO-Berechnung nach der SCF-Methode für die uns interessierenden Bindungsordnungen im Sechsring der Benzo-annulene Resultate liefert, die vom HMO-Ergebnis nicht prinzipiell abweichen<sup>30)</sup>. Wie unsere Ergebnisse zeigen (Tab. 5 und Abb. 3) wird diese Vermutung bestätigt: Auch die SCF-Rechnungen liefern für  $4q$ - und  $(4q + 2)$ - $\pi$ -Systeme getrennte Kurven, die allerdings, im Gegensatz zum Ergebnis der HMO-Rechnung, für größere  $n$  konvergieren. Diese Tatsache und einige zusätzliche interessante Aspekte werden wir im folgenden diskutieren.

Wegen der Empfindlichkeit der SCF-Näherung für die Geometrie des  $\pi$ -Systems haben wir bei der Rechnung zwei Standardtypen für die Topologie der  $[n]$ Annulene benutzt, um den Einfluß dieses Faktors auf das Ergebnis abschätzen zu können. So wurden für Systeme mit  $n > 8$  sowohl die „offenen“ Strukturen (Reihe A) als auch die Acen-Geometrie (Reihe B) zugrundegelegt. Für diese Auswahl war maßgebend, daß experimentelle Ergebnisse für das  $[12]$ - bis  $[18]$ Annulene einerseits die offene Geometrie bestätigt haben<sup>31)</sup>, während andererseits von *Vogel* und *Mitarb.*<sup>32)</sup> in den letzten Jahren Annulene synthetisiert wurden, die einen Acen-Perimeter besitzen; *trans*-annulare Wechselwirkungen zwischen „inneren“ Wasserstoffen wurden dabei durch die Einführung bivalenter Brücken ( $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{NH}-$ ) beseitigt. Die Voraussagen unserer Betrachtungen waren daher für beide Verbindungsklassen interessant.

Wie man der Abbildung 3 entnimmt, beträgt der Bindungsordnungsquotient  $Q$  für  $4q$ - $\pi$ -Systeme in beiden Reihen (A und B) bis zum  $[24]$ Annulene ca.  $0.90 - 1.04$ . Für  $(4q + 2)$ - $\pi$ -Systeme wird  $Q$  mit steigender Zentrenzahl  $n$  in der Reihe A rasch kleiner, während für die Reihe B eine wesentlich langsamere Abnahme registriert

29) R. G. Parr, Quantum Theory of Molecular Electronic Structure, W. A. Benjamin, Inc. New York 1964, S. 73.

30) Diese Folgerung ist insofern nicht ganz korrekt, als eine Faktorisierung der Hamilton-Matrix nach Strukturelementen hier nicht möglich ist.

31) R. C. Haddon, V. R. Haddon und L. M. Jackman, NMR Spectroscopy of Annulenes, Fortschr. chem. Forsch. **16**, 103 (1971).

32) E. Vogel und H. D. Roth, Angew. Chem. **76**, 145 (1964), E. Vogel, Proceedings of The Robert A. Welch Foundation Conferences on Chemical Research, Houston, Texas (1968).

wird. Die Extrapolation der Daten für die „offene“ Geometrie ergibt eine Konvergenz der Kurven für 4q- und (4q + 2)- $\pi$ -Systeme etwa beim [30]Annulen. Für die Acen-Geometrie werden dagegen differierende Eigenschaften für 4q- und (4q + 2)- $\pi$ -Geometrie weit über das [30]Annulen hinaus vorausgesagt.

Tabelle 5. Bindungsanordnungen  $P_{i,j}$  sowie deren Quotient Q (nach SCF-Rechnungen) im Sechstring von Benzo[n]annulenen und 1,2-Dipolyenyl-benzolen verschiedener Geometrie

## a) Benzo[n]annulene

n	$P_{2,3}$	$P_{3,4}$	$Q = P_{2,3}/P_{3,4}$
4	0.573	0.733	0.782
6	0.741	0.587	1.262
8	0.636	0.684	0.930

## Reihe A: „offene“ Geometrie

10	0.721	0.603	1.196
12	0.655	0.666	0.984
14	0.706	0.617	1.143
16	0.666	0.656	1.016
18	0.696	0.628	1.108
20	0.666	0.656	1.016
22	0.687	0.636	1.082
24	0.670	0.653	1.026

## Reihe B: Acen-Geometrie

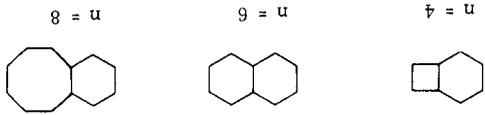
10	0.728	0.597	1.221
12	0.657	0.665	0.988
14	0.721	0.603	1.195
16	0.668	0.656	1.018
18	0.716	0.608	1.177
20	0.674	0.650	1.036
22	0.711	0.613	1.160

## b) 1,2-Dipolyenyl-benzole der Strukturen 7–15

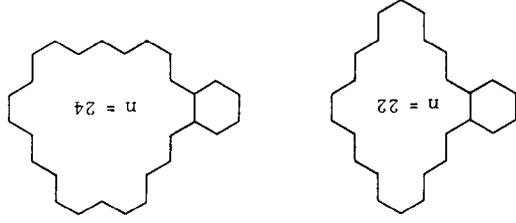
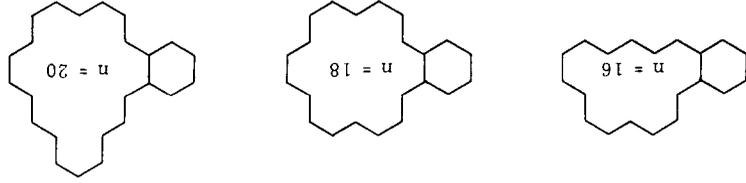
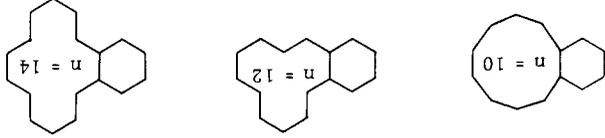
System

System	$P_{2,3}$	$P_{3,4}$	$Q = P_{2,3}/P_{3,4}$
7	0.685	0.642	1.067
8	0.689	0.637	1.082
9	0.692	0.633	1.093
10	0.694	0.632	1.098
11	0.695	0.630	1.102
12	0.668	0.658	1.015
13	0.671	0.653	1.027
14	0.673	0.651	1.033
15	0.675	0.649	1.040

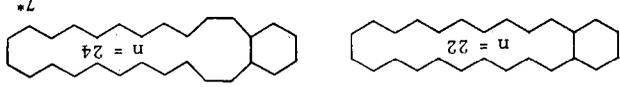
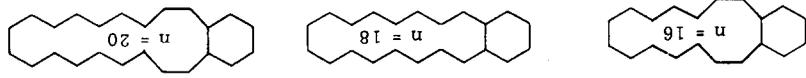
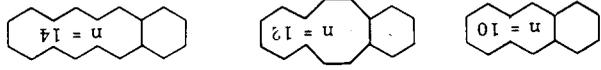
## Formeln zu Tabelle 5



## Reihe A

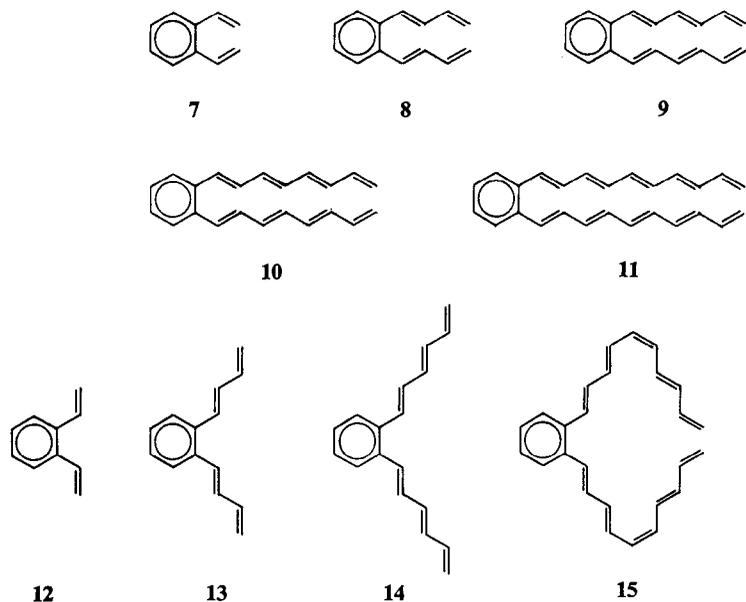


## Reihe B



7\*

## Formeln zu Tab. 5 (Fortsetzung)



Es lag in diesem Zusammenhang nahe, SCF-Rechnungen auch für 1,2-Dipolyphenylbenzole vom Typ 5 auszuführen, um mit Hilfe dieser Ergebnisse im Rahmen unseres Modells die Grenze für das besondere Verhalten cyclisch konjugierter Systeme abzuschätzen. So haben *Longuet-Higgins* und *Salem*<sup>33)</sup> sowie *Dewar* und *Gleicher*<sup>34)</sup> für größere  $[n]$ Annulene den Verlust der besonderen, „aromatischen“ Eigenschaften der  $(4q + 2)\pi$ -Systeme vorausgesagt. Aufgrund von Energiekriterien kamen letztere Autoren dabei, ebenfalls auf der Basis von SCF-Rechnungen, zu dem Schluß, daß die Grenze der Hückel-Regel – die „Aromatizität“ nur für  $(4q + 2)\pi$ -Systeme vorhergesagt – zwischen dem [22]- und dem [26]Annulen anzunehmen ist. Auch  $(4q + 2)\pi$ -Systeme besitzen dann keine positive Resonanz-Energie mehr.

Unsere Ergebnisse zeigen nun, daß die Ermittlung einer solchen Grenze im Rahmen des hier gewählten Modells sehr empfindlich von der Geometrie abhängt, die für die 1,2-Dipolyphenylbenzole zugrundegelegt wird. Dieses Ergebnis ist innerhalb der SCF-Theorie wegen der Berücksichtigung der Elektronen-Wechselwirkung nicht überraschend. Verwenden wir die Acen-Geometrie, so erhalten wir für die Systeme 7–11 die Kurve a (Abb. 3). Für eine der „offenen“ Geometrie (Reihe A) entsprechende

33) H. C. Longuet-Higgins und L. Salem, Proc. roy. Soc. [London], Ser. A **251**, 172 (1959).

34) M. J. S. Dewar und G. J. Gleicher, J. Amer. chem. Soc. **87**, 685 (1965).

Anordnung der Polyenkette in den Systemen 12–15 liegen die berechneten Q-Werte dagegen auf der Kurve b (Abb. 3; vgl. Tab. 5). Die Grenze für die besonderen Eigenschaften von  $(4q + 2)\pi$ -Systemen erhält man in der Reihe A also einmal bereits beim [18]Annulen, im anderen Fall erst beim [26]Annulen. In der Reihe B, d. h. bei Annulenen mit Acen-Geometrie, sagt unser Modell andererseits voraus, daß hier für  $(4q + 2)\pi$ -Systeme der Alternanzparameter erst bei sehr viel größerer Zentrenzahl ( $n \approx 38$ ) demjenigen der 1,2-Dipolyphenylbenzole gleich wird.

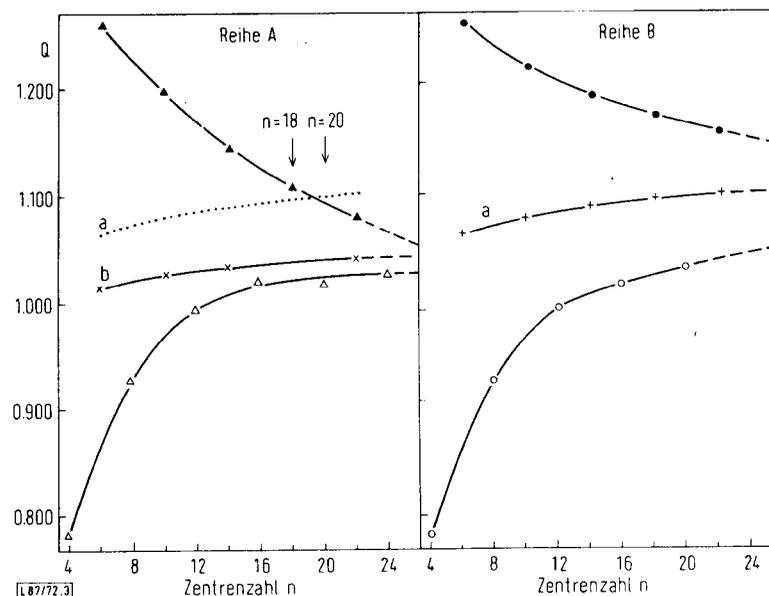


Abbildung 3. Alternanzparameter Q (nach SCF-Rechnungen) in Abhängigkeit von der Zentrenzahl n

Reihe A:  $n = 4q + 2$  ( $\blacktriangle$ — $\blacktriangle$ ), System 12–15 ( $\times$ — $\times$ ),  $n = 4q$  ( $\triangle$ — $\triangle$ );

Reihe B:  $n = 4q + 2$  ( $\bullet$ — $\bullet$ ), System 7–11 ( $+$ — $+$ ),  $n = 4q$  ( $\circ$ — $\circ$ )

a, b vgl. Text.

Die Geometrie-Abhängigkeit der SCF-Ergebnisse war auch von *Dewar* und *Gleicher*<sup>34)</sup> durch Modellrechnungen für verschiedene [18]- und [20]Annulene demonstriert worden. Da die Autoren jedoch aufgrund experimenteller Ergebnisse für ihre weiteren Untersuchungen lediglich die „offene Geometrie“ zugrunde legten, ist diese Tatsache bisher weniger beachtet worden. Ferner berechneten sie die Energie des betreffenden Cyclopolyens, das sie als „nicht-aromatische“ Referenzsubstanz benutzten, aufgrund empirischer Bindungszinkremente. Ihr Standard war damit von der Geometrie unabhängig.

## Konsequenzen für die NMR-Parameter

### H,H-Kopplungskonstanten

Nachdem in den vorangegangenen Abschnitten gezeigt wurde, daß die Eigenschaften der Bindungen C(2)—C(3) und C(3)—C(4) des Sechsrings in Benzo-annulenen des Typs 1 mit der Natur des [n]Annulens charakteristisch variieren, muß nun untersucht werden, inwieweit sich diese Änderungen experimentell erfassen lassen. Dazu soll in erster Linie die vicinale H,H-Kopplungskonstante  $^3J_{cis}$  als Meßgröße verwendet werden (vgl. S. 88); denn neben der Bindungslänge  $R_{\mu,\nu}$  und der unmittelbaren  $^{13}C,^{13}C$ -Kopplung erscheint uns dieser Parameter im vorliegenden Fall als einziger dazu geeignet, die individuellen Eigenschaften einer CC-Bindung zu ermitteln.

Da einerseits die Bestimmung der Bindungslänge eine Röntgenstrukturanalyse des betreffenden Moleküls voraussetzt, und andererseits die Messung direkter C,C-Kopplungskonstanten bisher nur in Ausnahmefällen möglich war, kommt vom praktischen Gesichtspunkt für eine allgemeinere Untersuchung gegenwärtig ohnehin nur die H,H-Kopplung in Frage.

Im einzelnen Fall wird man so vorgehen, daß aus den gemessenen  $^3J_{cis}$ -Werten die Bindungsordnungen und ihr Verhältnis — der Parameter Q — ermittelt werden. Auf der Basis von SCF-Daten und den Kopplungskonstanten im Benzol<sup>35</sup>, Naphthalin<sup>4</sup> und Anthracen<sup>4</sup> erhält man Gleichung (15):

$$P_{\mu,\nu}(\text{SCF}) = 0.104 \ ^3J_{\mu,\nu} - 0.120 \quad (15)$$

Im Rahmen unseres Modells ist dieser Q-Wert dann charakteristisch für den elektronischen Grundzustand des freien [n]Annulens. Dies bedarf insofern der Erwähnung, als man damit rechnen muß, daß die Eigenschaften des Annulen-Ringes im Benzo-annulen mehr oder weniger verändert sind, weil selbstverständlich auch Rückwirkungen des „Benzol“-Ring auf die  $\pi$ -Elektronenverteilung im [n]Annulen bestehen (vgl. S. 105).

Bisher haben wir vorausgesetzt, daß die  $^3J_{cis}$ -Werte im Sechsring von Benzo-annulenen nur von der  $\pi$ -Bindungsordnung beeinflusst werden und alle anderen Faktoren konstant sind. Inwieweit dies berechtigt ist, muß nun untersucht werden. Bei Systemen des Typs 1 können in erster Linie Spannungseffekte eine Rolle spielen. Es ist daher wichtig, daß Untersuchungen an Benzocycloalkanen<sup>5</sup> keine eindeutige Beeinflussung der vicinalen Kopplungskonstanten im Benzolring durch die Ringspannung erkennen lassen. Sicherlich kann man bei einigen Verbindungen, wie z. B. dem Benzocyclopropen, einen Spannungseinfluß auf die  $^3J_{cis}$ -Werte nicht ausschließen; jedoch können wir davon ausgehen, daß dieser Faktor bei Ringsystemen ohne extreme Winkeldeformationen nicht ins Gewicht fällt.

Daneben muß bei größeren Ringsystemen in zunehmendem Maße auch mit einem „peri-Effekt“ zwischen den Wasserstoffen in  $\alpha$ -Stellung zu C(1) und C(6) (Abb. 4)

<sup>35</sup>) J. M. Read Jr., R. E. Mayo und J. H. Goldstein, J. molecular Spectroscopy 22, 419 (1967).

gerechnet werden. Bei benzoiden Aromaten ist die Beeinflussung der  $^3J_{cis}$ -Kopplung durch diese Wechselwirkung gut belegt<sup>36</sup>. Die beobachtete Vergrößerung der vicinalen Kopplung  $J_{2,3}$  ist dabei sehr wahrscheinlich die Folge einer Verkleinerung des Valenzwinkels C(3)—C(2)—H(2). Wir haben für Standardgeometrie ( $R_{CC} = 1.40 \text{ \AA}$ ,  $R_{CH} = 1.10 \text{ \AA}$ ) den Abstand zwischen den betreffenden Wasserstoffen in Abhängigkeit von der Ringgröße des Annulens, für das die Geometrie eines regulären Polyeders angenommen wurde, berechnet. Wie Abb. 4 zeigt, entspricht die H,H-Distanz bereits beim

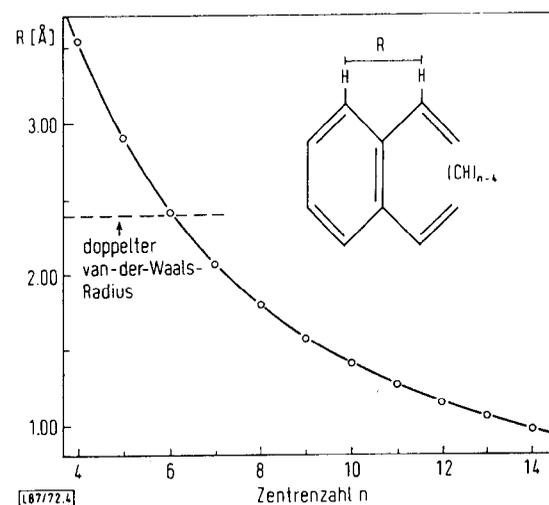


Abbildung 4. H,H-Abstand R [Å]  $\alpha$ -ständiger Wasserstoffe bei Benzo[n]annulenen in Abhängigkeit von der Ringgröße des Annulens

Sechsring nahezu dem doppelten van-der-Waals-Radius des Wasserstoffs. Danach ist bei allen größeren Ringen mit einer Zunahme des Betrags von  $J_{2,3}$  bzw.  $J_{4,5}$  zu rechnen, die allein auf diesen sterischen Effekt zurückgeführt werden kann. Da sehr wahrscheinlich auch  $J_{3,4}$  beeinflusst wird, ist in solchen Fällen ohne geeignete Korrektur der  $^3J$ -Werte eine Bestimmung des Alternanzparameters Q nicht möglich. Diese Einschränkung ist jedoch nicht so gravierend wie es zunächst erscheint, da die *all-cis*-Konfiguration bei größeren Annulenen zugunsten spannungsfreier oder spannungsarmer *cis-trans*-Konfigurationen, wie sie auch unseren Rechnungen zugrundeliegen, aufgegeben wird. Nach bisherigen experimentellen Ergebnissen<sup>31</sup>) ist die *all-cis*-Konfiguration nur bis zum Neunring stabil. Für die Geometrien der Reihe A gleicht die sterische Beeinflussung der  $^3J_{cis}$ -Werte andererseits derjenigen, die im Phenanthren und Triphenylen gefunden wurde<sup>2,4,36</sup>). Entsprechende Korrekturwerte sind bekannt<sup>36</sup>).

<sup>36</sup>) M. A. Cooper und S. L. Manatt, J. Amer. chem. Soc. 92, 4646 (1970).

Tabelle 6. Bindungsordnungen  $P_{\mu,\nu}$  im Annulering von Benzo[n]annulenen nach SCF-Rechnungen. Die Indizierung folgt dem Formelbild 1, beginnend mit  $P_{1,6}$  und verläuft im Annulering gegen den Uhrzeigersinn. Bindungen, die aus Symmetriegründen den gleichen  $P_{\mu,\nu}$ -Wert besitzen, sind nur einmal aufgeführt.

$n \setminus \mu, \nu$	1, 6	6, 7	7, 8	8, 9	9, 10	10, 11	11, 12	12, 13	13, 14	14, 15	15, 16	16, 17	17, 18
4	0.5596	0.1673	0.9365										
6	0.5414	0.5400	0.7408	0.5872									
8	0.3850	0.5797	0.5876	0.6644	0.5453								
Reihe A: „offene“ Geometrie													
10	0.5325	0.5015	0.7425	0.5596	0.7205	0.5693							
12	0.5708	0.3630	0.8451	0.4196	0.8175	0.4484	0.8105						
14	0.5365	0.4770	0.7486	0.5496	0.7294	0.5520	0.7172	0.5661					
16	0.5669	0.3848	0.8341	0.4338	0.8086	0.4558	0.7945	0.4764	0.7913				
18	0.5431	0.4553	0.7694	0.5237	0.7444	0.5277	0.7427	0.5344	0.7307	0.5486			
20	0.5615	0.3943	0.8201	0.4602	0.7975	0.4618	0.7957	0.4677	0.7855	0.4827	0.7852		
22	0.5471	0.4407	0.7865	0.4970	0.7538	0.5297	0.7476	0.5229	0.7461	0.5206	0.7428	0.5331	
24	0.5599	0.4011	0.8163	0.4650	0.7948	0.4650	0.7908	0.4730	0.7876	0.4772	0.7784	0.4912	0.7788
Reihe B: Acen-Geometrie													
10	0.5328	0.5143	0.7286	0.5628	0.7156	0.5837							
12	0.5731	0.3578	0.8501	0.4123	0.8060	0.4689	0.7947						
14	0.5348	0.4989	0.7378	0.5492	0.7107	0.5669	0.7095	0.5836					
16	0.5691	0.3796	0.8372	0.4308	0.8083	0.4561	0.7737	0.5090	0.7652				
18	0.5382	0.4868	0.7485	0.5359	0.7219	0.5541	0.7076	0.5668	0.7084	0.5823			
20	0.5660	0.3926	0.8286	0.4426	0.8054	0.4576	0.7868	0.4821	0.7542	0.5312	0.7477		
22	0.5418	0.4762	0.7587	0.5232	0.7344	0.5396	0.7209	0.5526	0.7091	0.5641	0.7101	0.5793	
Nicht-symmetrische Verteilung der $\pi$ -Bindungsordnungen für Annulene der Reihe A <sup>a)</sup>													
$\mu, \nu$	12, 13	13, 14	14, 15	15, 16	16, 1								
[12]	0.4325	0.8184	0.4343	0.8389	0.3618								
$\mu, \nu$	14, 15	15, 16	16, 17	17, 18	18, 19	19, 20	20, 1						
[16]	0.4570	0.8037	0.4498	0.8060	0.4485	0.8279	0.3840						
$\mu, \nu$	16, 17	17, 18	18, 19	19, 20	20, 21	21, 22	22, 23	23, 24	24, 1				
[20]	0.4683	0.7886	0.4727	0.7865	0.4821	0.7934	0.4474	0.8255	0.3947				
$\mu, \nu$	18, 19	19, 20	20, 21	21, 22	22, 23	23, 24	24, 25	25, 26	26, 27	27, 28	28, 1		
[24]	0.4763	0.7847	0.4760	0.7876	0.4742	0.7841	0.4811	0.4518	0.8218	0.4015			

a) Die Geometrie und damit auch die Verteilung der  $\pi$ -Bindungsordnungen ist im [12]-, [16]-, [20]- und [24]Annulene der Reihe A („offene Geometrie“) nicht symmetrisch; die restlichen  $P_{\mu,\nu}$ -Werte sind daher hier gesondert aufgeführt.

### Resonanzfrequenzen

Wir haben uns in dieser Arbeit auf die Betrachtung der Bindungseigenschaften beschränkt und die magnetischen Suszeptibilitäten bzw. Ringstromintensitäten der Benzo-annulene nicht berechnet. Man kann jedoch aufgrund der Ergebnisse anderer Untersuchungen annehmen, daß die Abschirmungskonstante der Protonen in den Benzo-annulenen durch einen diamagnetischen Beitrag des Benzolrings und — je nach Zentrenzahl  $n$  — durch einen dia- oder paramagnetischen Beitrag des [n]-Annulene-Ringes beeinflusst wird<sup>37)</sup>. Für die Protonen am Sechsring hat dies zur Folge, daß für  $(4q + 2)$ - $\pi$ -Systeme mit diamagnetischem Ringstromeffekt die  $\alpha$ -Protonen H(2) und H(5) bei tieferem Feld absorbieren als die  $\beta$ -Protonen H(3) und H(4), d. h. es gilt  $\delta(2,5) > \delta(3,4)$  (vgl. Naphthalin<sup>4)</sup>). Umgekehrt ist für  $4q$ -Systeme ein paramagnetischer Beitrag und damit  $\delta(2,5) < \delta(3,4)$  zu erwarten, wie es beim Biphenylen angenommen wird<sup>38)</sup>. Da der Paramagnetismus cyclischer  $4q$ - $\pi$ -Systeme durch geringe Alternanz der Bindungslängen bereits stark herabgesetzt wird, darf man für die Benzo-annulene erwarten, daß die Einführung des Benzolkerns hier zu einer merklichen Verminderung des Effektes führt. Wie die  $\pi$ -Bindungsordnungen im Annulering der von uns berechneten Systeme (siehe Tab. 6) zeigen, tritt hier eine beträchtliche Alternanz der Bindungseigenschaften auf. Bei den  $(4q + 2)$ - $\pi$ -Systemen erhält man für benachbarte  $P_{\mu,\nu}$ -Werte Quotienten von ca. 1.3, bei den  $4q$ - $\pi$ -Systemen sogar solche von ca. 2.0. Diese Q-Werte sind beträchtlich größer als diejenigen, die wir im Sechsring erhalten. Von den eingangs diskutierten Alternativen erweist sich also die Formulierung 3 als am besten mit dem Ergebnis der Rechnung vereinbar.

### Schlußbetrachtung

Die hier entwickelte Vorstellung, den Benzolkern als Sonde für die  $\pi$ -Elektronenstruktur von [n]Annulene zu verwenden, eröffnet im Zusammenhang mit der Bestimmung vicinaler H,H-Kopplungskonstanten eine weitere experimentelle Möglichkeit, um über den elektronischen Grundzustand cyclisch konjugierter  $\pi$ -Systeme Auskunft zu erhalten.

Im Rahmen der SCF-Näherung sagt unser Modell voraus, daß [n]Annulene der Reihe A (Formel S. 99) mit  $4q$ -Zentren einerseits und  $(4q + 2)$ -Zentren andererseits für  $n < 28$  in ihren Eigenschaften differieren. Die Grenze für die besondere Stellung cyclisch konjugierter  $(4q + 2)$ - $\pi$ -Systeme wird beim [18]Annulene gefunden.

Es ist bemerkenswert, daß wir mit unserem Modell also zu ganz ähnlichen Voraussagen kommen wie Dewar und Gleicher<sup>34)</sup>, ohne daß die Abhängigkeit der Resonanzintegrale  $\beta_{\mu,\nu}$  von der Bindungslänge  $R_{\mu,\nu}$  berücksichtigt wurde oder empirische Daten für Bindungsener-

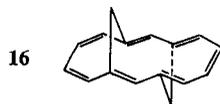
37) J. A. Pople und K. G. Untch, J. Amer. chem. Soc. **88**, 4811 (1966).

38) H. P. Figey, Angew. Chem. **80**, 629 (1968). — Anmerkung bei der Korrektur (3. 10. 72): Wir konnten diese Zuordnung jetzt experimentell eindeutig sichern (H. Günther und G. Jikeli, unveröffentlicht).

gien klassischer Strukturen — mit allen darin enthaltenen Annahmen bezüglich der Additivität der Inkremente und der Konstanz der  $\sigma$ -Bindungsenergien — in die Betrachtung einbezogen wurden.

Für Annulene mit Acen-Geometrie (Reihe B, Formeln S. 99) liegt die erwähnte Grenze bei  $n \approx 30$ ;  $4q$ - und  $(4q + 2)$ - $\pi$ -Systeme differieren bis ca. zum [38]Annulen. Die Grenze der „Hückel-Regel“<sup>7)</sup>, die nach einfachen HMO-Rechnungen auch innerhalb unseres Modells erst bei  $n \rightarrow \infty$  erreicht wird, ist im Rahmen der PPP-Rechnungen also von der Geometrie der  $\pi$ -Systeme abhängig.

Auch Dewar und Gleicher<sup>34)</sup> fanden für das [18]Annulen mit Acen-Geometrie, welches sie als einziges dieser Reihe berechneten, eine höhere Resonanz-Energie als für das [18]Annulen mit „offener Geometrie“. Für die bekannten Verbindungen dieser Reihe<sup>31, 32)</sup> muß allerdings berücksichtigt werden, daß sie nicht planar gebaut sind. Rechnungen für das 1.6-Methano-[10]annulen, bei dem eine Torsion um einzelne CC-Bindungen berücksichtigt wurde<sup>39)</sup>, ergaben eine Resonanz-Energie von 0.87 eV, die um 0.19 eV kleiner ist als diejenige für das planare [10]Annulen. Ferner ist für das 1.6;8.13-*anti*-Bis-[methano]-[14]annulen NMR-spektroskopisch gezeigt worden<sup>40)</sup>, daß hier die Grenze der möglichen Beeinträchtigung der Planarität des  $\pi$ -Systems bereits überschritten ist. Diese Verbindung liegt im Grundzustand, sehr wahrscheinlich infolge beträchtlicher Torsionen um einzelne CC-Bindungen, als lokalisiertes olefinisches System **16** vor. Da sich für die noch unbekanntes Glieder dieser Reihe nicht vorhersehen läßt, wie die einzelnen Systeme auf die zu erwartenden sterischen Zwänge reagieren, sind Vorhersagen über den elektronischen Grundzustand der überbrückten Annulene im einzelnen nicht möglich.



Wir haben in dieser Arbeit den Begriff „aromatisch“ im Zusammenhang mit den Eigenschaften der  $(4q + 2)$ - $\pi$ -Systeme nach Möglichkeit vermieden, und es soll ausdrücklich festgestellt werden, daß wir die hier erhaltenen Resultate nicht als neue „Aromatizitäts-Kriterien“ verstanden wissen wollen<sup>41)</sup>. Mit dem Benzolkern als Sonde wollen wir über die vicinalen Kopplungskonstanten als „Observable“ lediglich Aussagen darüber machen können, ob in dem betreffenden  $\pi$ -System eine cyclische Konjugation vorliegt und ob an dieser gegebenenfalls  $4q$ - oder  $(4q + 2)$ - $\pi$ -Elektronen beteiligt sind.

<sup>39)</sup> M. J. S. Dewar, G. J. Gleicher und C. C. Thompson Jr., J. Amer. chem. Soc. **88**, 1349 (1966).

<sup>40)</sup> E. Vogel, U. Haberland und H. Günther, Angew. Chem. **82**, 510 (1970).

<sup>41)</sup> Für neuere Diskussionen zum Begriff der Aromatizität siehe: Aromaticity, Pseudoaromaticity, Anti-Aromaticity, Proceedings Internat. Symp., Jerusalem 31. 3.—3. 4. 1970, Israel Academy of Sciences and Humanities, Jerusalem 1971; ferner J.-F. Labarre und F. Crasnier, Fortschr. chem. Forsch. **24**, 33 (1971).

Ähnlich wie die Messung der diamagnetischen Suszeptibilität<sup>42)</sup> und der im Magnetfeld induzierten Ringstrom-Effekte<sup>37)</sup> führt unser Modell mit Hilfe des Alternanzparameters Q zur Einteilung der [n]Annulene in drei Klassen, nämlich delokalisierte  $4q$ - und  $(4q + 2)$ - $\pi$ -Systeme sowie lokalisierte  $\pi$ -Systeme. Ferner wird vorausgesagt, daß bei höherer Zentrenzahl n die Q-Parameter aller drei Verbindungsklassen gleich werden, wobei die Grenze oberhalb  $n = 18$  liegt, im einzelnen aber von der Geometrie abhängt. Daß diese Voraussagen nicht notwendigerweise exakt mit denjenigen anderer Modelle, die sich auf andere physikalische Eigenschaften (Bindungsenergie, magnetische Suszeptibilität usw.) stützen, übereinstimmen müssen, sei hier nur angemerkt. So zeigen z. B. nach neueren Ergebnissen<sup>43, 44)</sup> sowohl das [22]- als auch ein Monodehydro-[26]annulen einen diamagnetischen Ringstromeffekt.

Verglichen mit dem populären Ringstrom-Modell<sup>31)</sup> zur Klassifizierung cyclischer  $\pi$ -Systeme hat unser Modell den Vorteil, daß die H,H-Kopplungskonstanten gegenüber Lösungsmittel-Effekten weniger empfindlich sind als die Resonanzfrequenzen, und daß sie von den Einflüssen der Nachbargruppen (Ladungsdichte, Bindungsisotropie) nahezu nicht betroffen werden. Dagegen hat ihre Abhängigkeit von geometrischen Faktoren (Bindungs- und Torsionswinkel), die wir auf S. 88 diskutiert haben, verhindert, daß die Bestimmung von vicinalen Kopplungskonstanten an benachbarten HC—CH-Fragmenten sich zu einer allgemein anwendbaren Methode zur Ermittlung der Eigenschaften des elektronischen Grundzustandes cyclischer  $\pi$ -Systeme entwickelt hat, obwohl in einzelnen Fällen durchaus wertvolle Informationen erhalten wurden<sup>45)</sup>. Das hier gewählte Modell schaltet die erwähnten Störfaktoren weitgehend aus, besitzt jedoch den Nachteil, daß, statt der [n]Annulene selbst, die nicht in allen Fällen ohne weiteres zugänglichen Benzo-Derivate untersucht werden müssen.

Die Förderung dieser Arbeit durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Verband der Chemischen Industrie wird dankbar anerkannt. D. Cremer dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Doktoranden-Stipendium. Die Rechnungen wurden am Rechenzentrum der Universität Köln auf der Rechananlage Siemens 4004/55-G durchgeführt; Herrn J. Knapstein danken wir für tatkräftige Hilfe, Herrn cand. chem. H. Meisenheimer für die Unterstützung bei einigen Rechnungen.

<sup>42)</sup> H. J. Dauben Jr., J. D. Wilson und J. L. Laity, in J. P. Snyder, Nonbenzoic Aromatics, Bd. 2, S. 167, Academic Press, New York 1971.

<sup>43)</sup> R. M. McQuilkin, B. W. Metcalf und F. Sondheimer, Chem. Commun. **1971**, 338.

<sup>44)</sup> B. W. Metcalf und F. Sondheimer, J. Amer. chem. Soc. **93**, 5272 (1971).

<sup>45)</sup> H. Günther, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 2967, und dort zitierte Literatur; vgl. ferner D. J. Bertelli, T. G. Andrews Jr. und P. O. Crews, J. Amer. chem. Soc. **91**, 5286 (1969); H. Günther, R. Wenzl und H. Klose, Chem. Commun. **1970**, 605.

### Beschreibung der Rechnungen

Für unsere Rechnungen verwendeten wir eine modifizierte Version des *HMO-Programmes* von Heilbronner und Straub<sup>46)</sup>, die auch für Rechnungen mit variablen Resonanzintegral  $\beta$  erweitert wurde. — Die *SCF-Rechnungen* wurden mit einer modifizierten Version des Programmes QCPE 76 von Janiszewski<sup>47)</sup> unter Benutzung der Parameter  $\beta_0 = -2.366 \text{ eV}$ <sup>29)</sup> und  $\gamma_{\mu\mu} = 10.67 \text{ eV}$ <sup>27)</sup> sowie des Mataga-Verfahrens<sup>26)</sup> zur Berechnung der Coulomb-Abstoßung durchgeführt. Die durch die Parameter-Abhängigkeit der SCF-Ergebnisse bedingte Unsicherheit in den Absolutbeträgen der berechneten Größen ist in unserem Fall gering. So ändern sich z. B. die  $\pi$ -Bindungsordnungen im Naphthalin bei Verwendung von  $\beta_0 = -1.75 \text{ eV}$  und  $\gamma_{\mu\mu} = 10.98 \text{ eV}$ <sup>48)</sup> um  $< 2\%$ . Unsere generellen Schlußfolgerungen sind daher von der Parametrisierung unabhängig.

46) E. Heilbronner und P. A. Straub, *Hückel Molecular Orbitals*, Springer Verlag, Berlin 1966.

47) *Programm*bibliothek des Deutschen Rechenzentrums, Darmstadt.

48) A. L. H. Chung und M. J. S. Dewar, *J. chem. Physics* **42**, 756 (1965).

[87/72]

Sonderdruck aus

JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE  
Liebigs Ann. Chem. **763**, 87–108 (1972)

Protonenresonanz-Spektroskopie ungesättigter Ringsysteme, XVII

## Der Benzolkern als Sonde für die $\pi$ -Elektronen-Struktur von Annulenen

Teil I: Theoretische Grundlagen

von Dieter Cremer und Harald Günther

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität, D-5 Köln

Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr. 1972