

15

JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN DER CHEMIE

Sonderdruck

Protonenresonanz-Spektroskopie ungesättigter Ringsysteme, XXV¹⁾

Der Benzolkern als Sonde für die π -Elektronenstruktur von Annulenen; Teil II: Experimentelle Daten für Benzoannulen-Ionen

Harald Günther^{*) **)}, Ali Shyoukh, Dieter Cremer und Karl-Heinz Frisch

Institut für Organische Chemie der Universität Köln,
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

Eingegangen am 3. Mai 1977

Die Q -Wert-Methode zur Klassifizierung cyclischer π -Systeme [D. Cremer und H. Günther, Liebigs Ann. Chem. 763, 87 (1972)] wird anhand experimenteller Daten für Benzoannulen-Ionen überprüft. Dazu wurden die ¹H-NMR-Spektren von Indenid (3), 7H-Benzocyclohepten (4), Benzotropylium (5), und Benzocyclooctendiid (7) komplett analysiert. PPP-SCF-Rechnungen dienen zur vertieften Diskussion der Ergebnisse. Die unterschiedliche Ringgrößen der untersuchten Systeme erlaubt ferner die Ableitung von Korrelationen zwischen H,H-Kopplungskonstanten und Valenzwinkeln.

Proton Resonance Spectroscopy of Unsaturated Ring Systems, XXV¹⁾. — The Benzene Nucleus as a Probe for the π -Electronic Structure of Annulenes; Part II: Experimental Data for Benzoannulene Ions

The Q -value method for the classification of cyclic π -systems [D. Cremer and H. Günther, Liebigs Ann. Chem. 763, 87 (1972)] is tested using data derived for benzoannulene ions. For this purpose the ¹H-NMR spectra of indenide (3) 7H-benzocyclohepten (4), benzotropylium (5), and benzocyclooctenediide (7), have been completely analyzed. PPP-SCF calculations are used for a detailed discussion of the results. In addition, the varying ring size of the systems studied allows derivation of correlations between H,H coupling constants and valence angles.

Kürzlich erzielte Fortschritte in der Synthese von Benzo[n]annulenen²⁻⁷⁾ haben erneut das Interesse auf die elektronische Struktur von kondensierten π -Systemen

^{*)} Korrespondenz bitte an diesen Autor richten.

^{**)} Herrn Prof. Dr. G. Wittig mit herzlichen Glückwünschen zum 80. Geburtstag gewidmet.

1) Kurzmitteilung: H. Günther, A. Shyoukh, D. Cremer und K.-H. Frisch, Tetrahedron Lett. 1974, 781; XXIV. Mitteilung dieser Reihe: H. Günther, H. Schmickler, M.-E. Günther und D. Cremer, Org. Magn. Reson. 9, 420 (1977).

2) R. T. Weavers und F. Sondheimer, Angew. Chem. 86, 167 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 13, 141 (1974).

3) R. H. Wightman und F. Sondheimer, Tetrahedron Lett. 1975, 4179.

4) A. Yashakura, T. Sakate, M. Iyoda und M. Nakagawa, Tetrahedron Lett. 1975, 895.

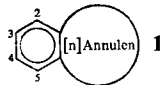
5a) U. E. Meissner, A. Gensler und H. S. Staab, Angew. Chem. 88, 374 (1976) Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 15, 365 (1976). — 5b) U. E. Meissner, A. Gensler und H. A. Staab, Tetrahedron Lett. 1977, 3.

6) S. Tanimoto, R. Schäfer, J. Ippen und E. Vogel, Angew. Chem. 88, 643 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 15, 613 (1976).

7) R. H. Mitchell und R. J. Carruthers, Tetrahedron Lett. 1975, 4331.

gelenkt. Dabei wurde insbesondere den ^1H -NMR-spektroskopischen Parametern dieser Verbindungen Aufmerksamkeit geschenkt, da sowohl die chemischen Verschiebungen der Protonenresonanzfrequenz wie die H,H-Kopplungskonstanten geeignet sind, Änderungen der Bindungssituation in cyclischen π -Systemen aufzuzeigen⁸⁾. In MO-theoretischen Ansätzen ist dieser Zusammenhang sowohl für die chemischen Verschiebungen⁹⁻¹¹⁾ wie für die H,H-Kopplungskonstanten¹²⁾ untersucht worden.

Unser zur Analyse des elektronischen Grundzustandes von Annulenen entwickeltes Modell¹²⁾ basiert auf der Tatsache, daß die π -Bindungsordnungen $P_{\mu,\nu}$ zwischen benachbarten Zentren μ und ν im Benzolkern von Benzo[n]annulenen **1** mit der



π -Zentrenzahl n im Annulening charakteristisch variieren. Dieses Ergebnis führte zur Definition eines *Alternanzparameters* $Q = P_{2,3}/P_{3,4}$, der mit Hilfe der vicinalen H,H-Kopplungskonstanten $J(2,3)$ und $J(3,4)$ im Benzolkern nach Gleichung (1)

$$P_{\mu,\nu} \text{ (PPP-SCF)} = 0.104 \text{ } ^3J(\mu,\nu) - 0.120 \quad (1)$$

experimentell aus den ^1H -NMR-Spektren von Benzoannulenen bestimmt werden kann und der die elektronischen Eigenschaften des betreffenden Annulens charakterisiert. Q erlaubt die Einteilung der Annulene in drei Klassen:

- 1) *Delokalisierte* $(4q + 2)$ -Annulene mit Q -Werten > 1.10 für $q \leq 4$,
- 2) *Systeme ohne cyclische Delokalisation* mit Q -Werten zwischen 1.02 und 1.10,
- 3) *delokalisierte* $4q$ -Annulene mit Q -Werten < 1.04 .

Diese Unterteilung ist im wesentlichen mit der auf der Hückel-Regel basierenden herkömmlichen Differenzierung „aromatisch — olefinisch — antiaromatisch“ identisch. Die Q -Werte spezieller Systeme sind in unserer ersten Mitteilung¹²⁾ tabelliert.

Nachdem die theoretischen Grundlagen dargelegt wurden¹²⁾, untersuchen wir die Q -Wert-Methode in der vorliegenden Arbeit experimentell an den Verbindungsparen Indan (2)/Indenid (3), 7H-Benzocyclohepten (4)/Benzotropylium (5), und Benzocycloocten (6)/Benzocyclooctendiid (7). Zu diesem Zweck wurden die ^1H -NMR-Spektren der Systeme 3—7 komplett analysiert. Die Analyse des Spektrums von **2** lag bereits vor¹³⁾.

Ergebnisse

Zur Orientierung bei der folgenden Spektrendiskussion sind die ^1H -NMR-Spektren der Systeme 4—7 in Abbildung 1 zusammengestellt. Die Bezeichnung der Protonen folgt der in den Formelbildern **2**, **4**, und **6** angegebenen Numerierung.

⁸⁾ A. Alscher, W. Bremser, D. Cremer, H. Günther, H. Schmickler, W. Sturm und E. Vogel, Chem. Ber. **108**, 640 (1975) und dort zitierte Lit.

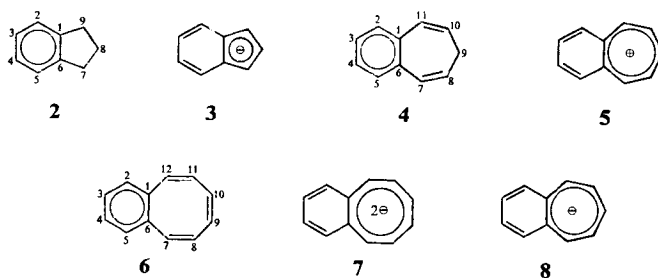
⁹⁾ D. E. Jung, Tetrahedron, **25**, 129 (1969).

¹⁰⁾ H. Vogeler und G. Ege, Tetrahedron, **32**, 1789 (1976) und frühere Arbeiten dieser Autoren.

¹¹⁾ C. A. Coulson und R. B. Mallion, J. Am. Chem. Soc. **98**, 592 (1976).

¹²⁾ D. Cremer und H. Günther, Liebigs Ann. Chem. **763**, 87 (1972).

¹³⁾ M. A. Cooper und S. L. Manatt, J. Am. Chem. Soc. **92**, 1605 (1970).



Die Zahlen an den Strukturformeln beziehen sich auf die Angaben zu den ^1H -NMR-Spektren (nicht auf die Nomenklatur).

Bei der Analyse und der Zuordnung der Resonanzfrequenzen wurde wie folgt verfahren:

a) *Indenid* (3): Das ^1H -NMR-Spektrum von 3 ist bereits von *Schaefer*¹⁴), *Smith*¹⁵) und *Grutzner*¹⁶) beschrieben worden. Es besteht aus einem AA'XX'-System für die Sechsring-Protonen und einem AX₂-System für die Fünfring-Protonen. Die Ergebnisse für die H,H-Kopplungskonstanten von 3, insbesondere für $J(3,4)$, differieren (vgl. Tabelle 1). Unsere Daten stimmen mit denen von *Grutzner* und Mitarbeitern¹⁶) gut überein. $J(3,4) = 6.72 \text{ Hz}$ berechnet man nach¹⁷) $^3J = 12.47 P_{\mu,\nu} - 0.71$ aus der HMO- π -Bindungsordnung $P_{3,4}$, was ebenfalls unser experimentelles Ergebnis stützt.

b) *7H-Benzocyclohepten* (4): Über die Analyse des AA'BB'-Systems der olefinischen Protonen von 4 haben wir bereits berichtet¹⁸). Die aromatischen Protonen von 4 liefern ein Spektrum vom gleichen Typ, das ohne Schwierigkeiten analysiert werden konnte. Angenäherte Parameter wurden von *Bertelli* und *Crews*¹⁹) publiziert.

c) *Benzotropylum* (5): Auch für diese Verbindung existieren nur Näherungswerte einer Analyse^{19,20}), deren Genauigkeit nicht ausreicht. Die Teilspektren der Sechs- und Siebenring-Protonen vom AA'BB'- bzw. AA'BB'C-Typs überlagern sich hier weitgehend (Abbildung 1), lassen sich jedoch problemlos zuordnen und analysieren. Für die Sechsring-Protonen H(2) – H(5) wurde unter Einbeziehung von (H7) und H(11) auch eine Sechsspinn-Analyse (AA'BB'CC') durchgeführt, da nach den Erfahrungen, die für das Naphthalin gemacht worden waren^{21,22}), mit Fernkopplungen gerechnet werden mußte. Für die Parameter im Sechsring ergaben sich dadurch keine Änderungen. Die ermittelten Fernkopplungen sind ebenfalls in Tabelle 1 angegeben, jedoch läßt sich ihre Genauigkeit schwer abschätzen, da auch die Sechsspinn-Analyse nur eine Näherung darstellt. Bemerkenswert ist, daß die im BB'-Teil [Protonen H(3)

¹⁴) T. Schaefer und W. G. Schneider, Can. J. Chem. **41**, 966 (1963).

¹⁵) W. B. Smith, W. H. Watson und U. S. Chiranjeevi, J. Am. Chem. Soc. **89**, 1438 (1967).

¹⁶) J. B. Grutzner, J. M. Lawler und L. M. Jackman, J. Am. Chem. Soc. **94**, 2306 (1972).

¹⁷) J. B. Pawliczek und H. Günther, Tetrahedron, **26**, 1755 (1970).

¹⁸) H. Günther und M. Görlitz, Org. Magn. Reson. **6**, 384 (1974).

¹⁹) D. J. Bertelli und P. Crews, Tetrahedron, **26**, 4717 (1970).

²⁰) D. J. Bertelli, J. T. Gerig und M. Heberlin, J. Am. Chem. Soc. **90**, 107 (1968).

²¹) R. W. Crececy und J. H. Goldstein, Org. Magn. Reson. **2**, 613 (1970).

²²) I. R. Peat und W. F. Reynolds, Can. J. Chem. **52**, 2403 (1974).

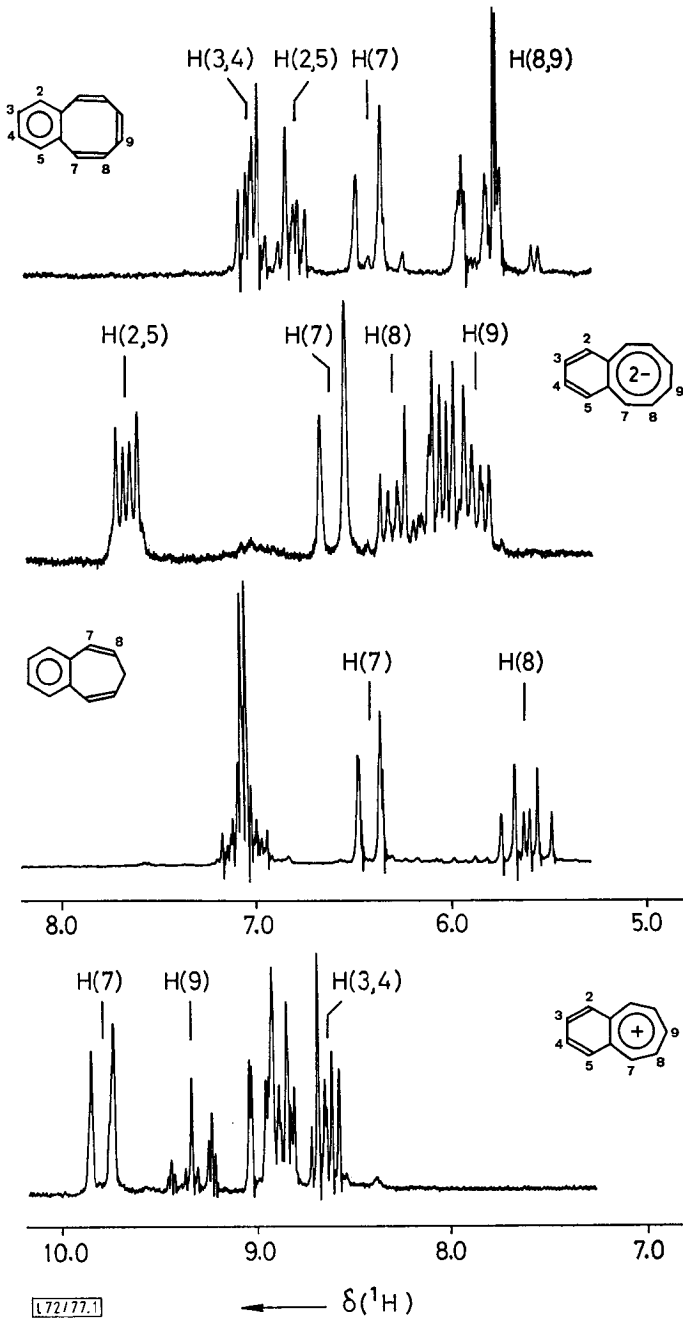


Abbildung 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Systeme 4 – 7 bei 90 MHz Meßfrequenz; δ -Skala bezogen auf Tetramethylsilan

und H(4)] des Spinsystems auftretende erhöhte Multiplizität der Übergänge c und g im AA'BB'-Teilspektrum (vgl. Tripletstruktur in Abbildung 2) nur durch die Sechspin-Rechnung reproduziert wird. Diesem Phänomen erhöhter Multiplizität der äußeren Linien von ab-Teilsystemen in AA'BB'-Spektren²³⁾ begegneten wir auch in anderen Fällen, in denen Fernkopplungen vorlagen.

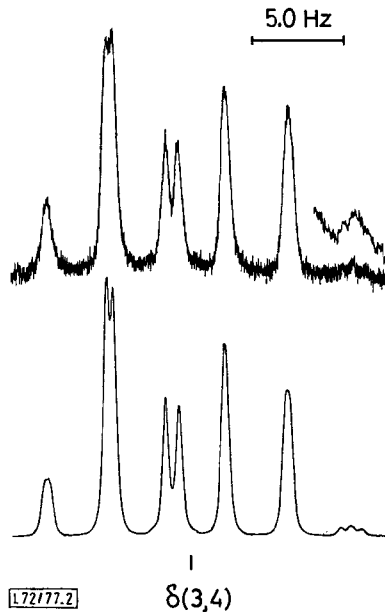


Abbildung 2. Experimenteller (oben) und unter Einbeziehung von Interringkopplungen (Tabelle 1) berechneter (unten) BB'-Teil [H(3,4)] des AA'BB'-Systems der Sechsringsprotonen von 5; Meßfrequenzen 100 MHz

d) *Benzocycloocten* (6): Das AA'BB'-System der Sechsrings-Protonen von 6 konnte wegen der starken Fernkopplungen zu Protonen des Achtringes nur unter Doppelresonanzbedingungen analysiert werden. Einstrahlen mit einem Zweitfeld im Zentrum des Dubletts der Protonen H(7) und H(12) bei $\delta = 6.45$ lieferte die für die Analyse erforderliche Vereinfachung. Das Teilspektrum der Achtring-Protonen wurde nicht analysiert, lediglich $^3J(7,8)$ und die chemischen Verschiebungen konnten dem experimentellen Spektrum entnommen werden. Das Spektrum von 6 wurde inzwischen unabhängig auch mit Hilfe partiell deuterierter Derivate analysiert²⁴⁾. Die Ergebnisse beider Untersuchungen stimmen gut überein (vgl. Tabelle 1).

e) *Benzocyclooctendiid* (7): Im Spektrum von 7 (Abbildung 1) beobachtet man bei tiefstem Feld ($\delta = 7.695$) den AA'-Teil eines AA'XX'-Systems und ein Dublett bei $\delta = 6.610$, das den Achtring-Protonen H(7) und H(12) zugeordnet werden muß. Auch die komplexere Absorption bei höherem Feld erweist sich im gedehnten Spektrum als leicht deutbar, so daß hier eine komplette Analyse der AA'XX'- und

²³⁾ H. Günther, *Angew. Chem.* **84**, 907 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 861 (1972).

AA'BB'CC'-Teilsysteme der Sechs- bzw. Achtring-Protonen möglich war. Fernkopplungen zwischen Protonen verschiedener Ringe konnten nicht aufgelöst werden. Sie bedingen eine verhältnismäßig große Linienbreite, die ihrerseits die Bestimmung der Fernkopplungen im Achtring erschwert. Diese Beträge dürften daher mit einem größeren Fehler behaftet sein. Insbesondere kann das negative Vorzeichen für $J(7,10)$ und $J(8,11)$ nicht als gesichert gelten.

f) *Zuordnung der Resonanzfrequenzen*: Während die Zuordnung der Resonanzfrequenzen für die Protonen in den Fünf-, Sieben- und Achtringen der Systeme 3–7 aufgrund der Multiplizität der einzelnen Absorptionen ohne Schwierigkeiten gelingt, müssen beim AA'BB'-System der Sechsring-Protonen zusätzlich Experimente oder

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen (bez. auf internes TMS) und H,H-Kopplungskonstanten J für 2–8

	$\delta(2,5)$	Chemische Verschiebungen			$\delta(9)$	Gegenion; Meßbedingungen
		$\delta(3,4)$	$\delta(7)$	$\delta(8)$		
2 ¹³⁾	7.073	6.990	—	—	—	10–20 Vol.-% in CDCl ₃
3	7.16	6.35	5.60	6.38	—	K [⊕] ; 0.4 M in THF
4	7.056	7.146	6.453	5.646	2.334	40 Vol.-% in CCl ₄
5	8.911	8.651	9.828	8.954	9.338	ClO ₄ [⊖] ; 0.36 M in CD ₃ CN
6	6.860	7.092	6.450	5.914	5.781	1.1 M in CCl ₄
7	7.695	6.067	6.610	6.258	5.892	K [⊕] ; 0.2 M in THF
8	2.05	3.81	-0.40	1.63	-0.66	K [⊕] ; in ND ₃ bei -50°C

	Kopplungskonstanten [Hz]						
	1 a) Benzolteil			1 b) Annulenteil (vicinal)			
	$J(2,3)$	$J(2,4)$	$J(2,5)$	$J(3,4)$	$J(7,8)$	$J(8,9)$	$J(9,10)$
2 ¹³⁾	7.59	1.17	0.48	7.20	—	—	—
3	8.05	1.17	0.83	6.51	3.44	—	—
3 ¹⁵⁾	7.97	1.13	0.80	6.17	—	—	—
3 ¹⁶⁾	8.05	1.14	0.82	6.46	3.3	—	—
4	7.83	1.36	0.49	7.36	—	—	—
5	8.35	1.28	0.56	7.04	10.34	9.52	—
6	7.73	1.39	0.54	7.30	11.80	—	—
6 ²⁴⁾	7.67	1.29	0.41	7.24	11.5	—	—
7	8.51	1.55	0.47	5.80	11.86	11.21	10.22
8 ²⁶⁾	7.10	1.39	≈0	7.84	11.06	8.19	—

	1 c) Fernkopplungen im Annulenteil				
	$J(7,9)$	$J(7,10)$	$J(7,11)$	$J(8,10)$	$J(8,11)$
5	1.34	0.22	1.38	—	0.22
7	0.11	(-) 0.35	0.10	0.66	(-) 0.20

	1 d) Interringkopplung			
	$J(2,11)$	$J(2,7)$	$J(3,7)$	$J(3,11)$
5	-0.48	0.60	-0.19	0.19

die Fernkopplungen zu Hilfe genommen werden. In der Regel kann man erwarten, daß die α -Protonen H(2) und H(5) wegen ihrer Stellung zum Nachbarring die stärkere Linienverbreiterung aufgrund von Interring-Kopplungen aufweisen. Nicht immer wird jedoch eine derart differenzierte Linienverbreiterung zwischen den Linien der α - und β -Protonen beobachtet, wie sie für eine gesicherte Zuordnung wünschenswert ist. Man nimmt daher in solchen Fällen besser die ^{13}C -Satelliten des AA'BB'-Systems der Benzol-Protonen zu Hilfe, die sich in der α - und β -Stellung charakteristisch unterscheiden^{18,24}. Führt man für die Protonen effektive Larmorfrequenzen ein, so bilden

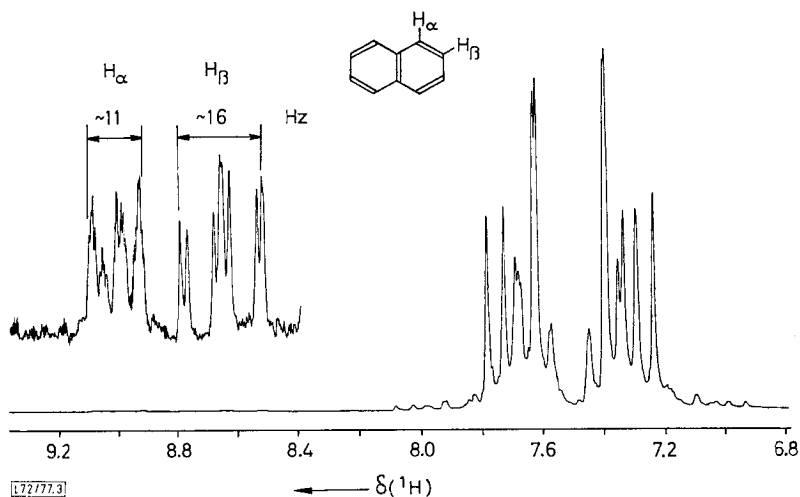


Abbildung 3. Tieffeld- ^{13}C -Satelliten im ^1H -FT-NMR-Spektrum des Naphthalins; Lösungsmittel $\text{CS}_2/\text{C}_2\text{D}_6\text{CO}$ (8:2); Konz. 1.9 M; Meßfrequenz 60 MHz, 560 Pulse

die äußeren ^{13}C -Satelliten jeweils den X-Teil eines ABCX-Systems, der die Summe aller H,H-Kopplungskonstanten enthält. Unabhängig von der Feinstruktur ist daher die Breite des Satelliten-Multipletts im Falle der α -Protonen durch $J_{ortho} + J_{meta} + J_{para} \approx 8 + 2 + 1 = 11$ Hz, im Falle der β -Protonen jedoch durch $2 J_{ortho} + J_{meta} \approx 16 + 2 = 18$ Hz gegeben. Da die unmittelbare $^{13}\text{C},^1\text{H}$ -Kopplung für beide Positionen nur wenig differiert, sind die ^{13}C -Satelliten bei hinreichend großer relativer chemischer Verschiebung zwischen den Signalen der α - und β -Protonen gut getrennt zu registrieren und aufgrund ihrer unterschiedlichen spektralen Breite zu identifizieren. Dies ist am Beispiel des Naphthalins, bei dem die Zuordnung der Resonanzen durch spezifische Deuterierung in 1,4-Stellung unabhängig gesichert ist¹⁷, durch Abbildung 3 verdeutlicht. Nach diesem Verfahren wurden die Resonanzen der Protonen H(2) – H(5) der Verbindungen 3, 4, 6 und 7 zugeordnet. Für 2 wurde das ursprüngliche Ergebnis¹³ später durch spezifische Deuterierung bestätigt²⁵. Im Fall von 5 basiert die angegebene Zuordnung auf der durch Fernkopplung mit Protonen im Siebenring bedingten spezifischen Linienverbreiterung.

²⁴) G. W. Buchanan und A. R. Mc Carville, Can. J. Chem. **51**, 177 (1973).

²⁵) H. Günther, H. Schmickler und G. Jikeli, J. Magn. Reson. **11**, 344 (1973).

Zusätzlich zu den Ergebnissen für 2–7 enthält Tabelle 1 die hier interessierenden Daten des Benzocycloheptenids (8), die von *Staley*²⁶⁾ bestimmt wurden.

Diskussion

Von den für 2–8 ermittelten ¹H-NMR-Parametern betrachten wir im folgenden nur die Kopplungskonstanten. Die chemischen Verschiebungen, die hier besonders im Hinblick auf ihre Korrelation mit der Ladungsdichte interessieren, behandeln wir zusammen mit den Daten der in der nachstehenden Mitteilung²⁷⁾ untersuchten Systeme gesondert²⁸⁾.

Tabelle 2. Nach Gleichung (1) ermittelte π -Bindungsordnungen $P_{\mu,\nu}$ und Q -Werte für die Systeme 2–8 (Fehlergrenze ± 0.03) sowie aufgrund von SCF-Daten (Tabelle 3) berechnete Q -Werte für 3–8

	$P_{2,3}$	$P_{3,4}$	Q (gef.)	Q (ber.)
2	0.669	0.629	1.064	—
3	0.717	0.557	1.287	1.257
4	0.694	0.645	1.076	1.067 ^{a)}
5	0.748	0.612	1.222	1.232
6	0.684	0.638	1.072	0.930 ^{b)}
7	0.765	0.483	1.584	1.157
8	0.618	0.695	0.889	0.818

a) Berechnet für 1,2-Divinylbenzol¹²⁾.

b) Berechnet für das planare System¹²⁾.

Aus den in Tabelle 1 angegebenen vicinalen H,H-Kopplungskonstanten im Benzolring von 2–8 sollen zunächst mit Hilfe von Gleichung (1) die Alternanzparameter Q berechnet und diskutiert werden. Wie Tabelle 2 zeigt, erhält man drei, jeweils durch einen ähnlichen Q -Wert charakterisierte Gruppen:

- 1) 2, 4 und 6 mit Q -Werten zwischen 1.064 und 1.076,
- 2) 3, 5 und 7 mit Q -Werten zwischen 1.222 und 1.584,
- 3) 8 mit einem Q -Wert von 0.889 für das anellierte Ringsystem.

Damit wird zwischen den Systemen ohne cyclische Delokalisation (Indan, Cycloheptatrien, Cyclooctatetraen) einerseits und den cyclisch delokalisierten Systemen vom $(4q + 2)$ -Typ (Cyclopentadienid, Tropylium, Cyclooctatetraendiid) und $4q$ -Typ (Cycloheptatrienid) andererseits deutlich differenziert. Dieses Ergebnis entspricht den Kenntnissen, die wir aufgrund anderer Befunden von diesen Verbindungen besitzen²⁹⁾ oder im Rahmen der MO-Theorie erwarten dürfen und stellt die Leistungs-

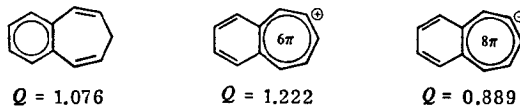
26) 26a) *S. W. Staley* und *A. W. Orvedal*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 3384 (1973). — 26b) *S. W. Staley* und *F. Heinrich*, persönliche Mitteilung.

27) *H. Günther*, *M.-E. Günther*, *D. Mondeshka* und *H. Schmickler*, *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 165, nachstehend

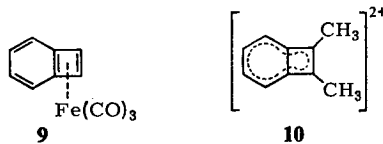
28) *H. Günther*, *H. Seel* und *H. v. Puttkamer*, Publikation in Vorbereitung.

29) *P. J. Garratt* und *M. V. Sargent* in *Nonbenzenoid Aromatics (J. P. Snyder)*, 1. Aufl., Bd. 2, Academic Press, New York 1971.

fähigkeit des von uns entwickelten Modells¹²⁾ zur Analyse der elektronischen Eigenschaften cyclischer π -Systeme unter Beweis. Besonders überzeugend dokumentiert sich dies in der durch *Staley*²⁶⁾ Untersuchungen vervollständigten Reihe der Siebenringsysteme **4**, **5** und **8** mit Q -Werten von 1.076 für das olefinische System ohne cyclische Delokalisation, 1.222 für das „aromatische“ 6π -System und 0.889 für das „antiaromatische“ 8π -System:



Ein hier ebenfalls interessierendes Molekül ist der von uns bereits früher³⁰⁾ untersuchte Eisentricarbonyl-Komplex **9** des Benzocyclobutadiens. Über die vicinalen Kopplungskonstanten im Sechsring von **9** [$J(2,3) = 8.61$, $J(3,4) = 6.77$ Hz] erhält man den Q -Wert 1.272, der für ein delokalisiertes [6]Annulen charakteristisch ist¹²⁾. Der Cyclobutadien-Eisentricarbonyl-Komplex wäre demnach als „aromatisch“ einzustufen, eine Klassifizierung, die bereits aufgrund seines Verhaltens gegenüber Elektrophilen vorgeschlagen wurde³¹⁾.



Für das strukturverwandte Benzocyclobutadienyl-Dikation mit 6π -Elektronen berechnen wir die *PPP-SCF- π* -Bindungsordnungen $P_{2,3} = 0.648$ und $P_{3,4} = 0.552$ und den Q -Wert 1.174. Das 7,8-Dimethylderivat **10** ist kürzlich hergestellt worden³²⁾, doch liegt eine Analyse seines $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums noch nicht vor.

Tabelle 3. SCF- π -Bindungsordnungen zwischen benachbarten Zentren für die Systeme **3**, **5**, **7** und **8** nach PPP-SCF-Rechnungen³³⁾

Nr.	SCF- π -Bindungsordnung zwischen den Zentren							
	1,2	2,3	3,4	6,7	7,8	8,9	9,10	1,6
3	0.549	0.728	0.579	0.576	0.662	—	—	0.465
5	0.555	0.723	0.587	0.551	0.679	0.629	—	0.482
7	0.579	0.679	0.587	0.588	0.588	0.664	0.545	0.385
8	0.664	0.583	0.713	0.367	0.744	0.572	0.572	0.542

³⁰⁾ H. Günther, R. Wenzl und H. Klose, Chem. Commun. **1970**, 605.

³¹⁾ J. D. Fitzpatrick, L. Watts, G. F. Emerson und R. Pettit, J. Am. Chem. Soc. **87**, 3254 (1965).

³²⁾ G. A. Olah und G. Liang, J. Am. Chem. Soc. **98**, 3033 (1976); **99** 6045 (1977).

³³⁾ R. Pariser und R. G. Parr, J. Chem. Phys. **21**, 466, 767 (1953); J. A. Pople, Trans. Faraday Soc. **49**, 1375 (1953).

Mögliche Störeffekte für die gefundenen Q -Werte

Eine detaillierte Interpretation der Q -Werte wird mit Hilfe von *PPP-SCF*-Rechnungen³³⁾, deren Ergebnisse in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellt sind, möglich. Sie liefert interessante Aufschlüsse über Störeffekte für die H,H-Kopplungskonstanten, deren Kenntnis für die Ableitung korrigierter Q -Werte wichtig ist. So deutet der von 1.0 abweichende Q -Wert für **2** selbstverständlich keine olefinischen Eigenschaften für Cyclopentan an, sondern ist eine Folge der durch die Anellierung bedingten Änderungen in den H,H-Kopplungskonstanten des Benzols. Hier wurde ${}^3J = 7.54$ Hz gefunden³⁴⁾, so daß man für $\Delta J(2,3) = +0.05$ und $\Delta J(3,4) = -0.36$ Hz erhält. Diese Änderungen müssen ihre Ursache im wesentlichen in einem Ringspannungseffekt und nicht in einem elektronischen Einfluß der CH_2 -Gruppen haben, denn im *o*-Xylol ändern sich die H,H-Kopplungsparameter gegenüber den Benzolwerten nur geringfügig¹³⁾.

Sollten zusätzliche Einflüsse ähnlicher Natur auch für die Kopplungsparameter in **3** eine Rolle spielen, so würde der experimentell bestimmte Q -Wert dem berechneten 1.257 (vgl. Tabelle 2) näherkommen. Quantitativ läßt sich diese Korrektur wegen der vermutlich unterschiedlichen Struktur der beiden Fünfringe in **2** und **3**³⁵⁾ jedoch nicht erfassen. Erwähnt sei hier, daß bei einer Fehlergrenze von ± 0.05 Hz für die H,H-Kopplungskonstanten der Fehler im experimentell ermittelten Q -Wert maximal ± 0.03 beträgt, die für **3** gefundene Differenz also noch als signifikant betrachtet werden kann.

Beim Siebenring spielen Spannungseffekte offenbar keine wesentliche Rolle, denn der experimentell bestimmte Q -Wert von **5** stimmt mit dem berechneten ausgezeichnet überein (Tabelle 2). Ebenso stimmt der Q -Wert für **4** mit dem des 1,2-Divinylbenzols überein. Lediglich für **8** wird ein kleinerer Q -Wert berechnet als der, der man aufgrund der ${}^1\text{H}$ -NMR-Analyse ableitet. Ob hierfür Unsicherheiten bei den ${}^1\text{H}$ -NMR-Parametern verantwortlich sind oder ob **8** möglicherweise nicht planar ist, läßt sich momentan nicht entscheiden.

Bei **6** kann der gefundene Q -Wert, der von dem für das planare System erwarteten (0.930¹²⁾) erheblich abweicht, zwanglos mit der Wannenkongformation des Cyclooctatetraens³⁸⁾ erklärt werden, die zur Folge hat, daß hier praktisch ebenfalls ein 1,2-Divinylbenzol vorliegt. Wir glauben daher nicht, daß die von *Buchnan*²⁴⁾ beim Vergleich mit dem 7,8-Dihydroderivat von **6** beobachtete relative Abschirmung der α -Protonen am Benzolring [$\text{H}(2,5)$], die auch im Vergleich zu **4** festgestellt wird (vgl. Tabelle 1), als Ausdruck eines, wenn auch geringen, paramagnetischen Ringstromeffektes³⁹⁾ im Achtring von **6** gedeutet werden kann. Eher dürfte hierfür die

³⁴⁾ *J. M. Read, Jr., R. E. Mayo und J. H. Goldstein*, *J. Mol. Spectrosc.* **22**, 419 (1967).

³⁵⁾ Während für Lithium-Indenid-Tetramethyldiamin eine Röntgenstrukturanalyse existiert³⁶⁾, ist die Struktur von **2** noch nicht bestimmt worden; lediglich eine Geometrieberechnung mit der CNDO/2-Methode liegt vor³⁷⁾.

³⁶⁾ *W. E. Rhine und G. D. Stucky*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 737 (1975).

³⁷⁾ *C. S. Cheung, M. A. Cooper und S. L. Manatt*, *Tetrahedron*, **27**, 701 (1971).

³⁸⁾ *M. Traetteberg*, *Acta Chem. Scand.* **20**, 1724 (1966).

³⁹⁾ *J. A. Pople und G. K. Untch*, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 4811 (1966).

diamagnetische Anisotropie der 7,8- und 11,12-Doppelbindungen verantwortlich sein. Bemerkenswert ist, daß für die Resonanzfrequenzen der Benzol-Protonen in den Systemen mit diatropen Nachbarring (3, 5, 7) wie erwartet¹²⁾ die Relation $\delta_\alpha > \delta_\beta$ gefunden wird, während in den olefinischen Systemen 4 und 6 wie im Anion 8 $\delta_\alpha < \delta_\beta$ gilt.

Eine deutliche Abweichung vom vorhergesagten Q -Wert findet man schließlich beim Dianion 7, dessen zweifellos planare oder annähernd planare Struktur zu einer sterischen Wechselwirkung zwischen den *peri*-ständigen Protonenpaaren H(2)/H(12) und H(5)/H(7) führen muß. Wie die Ergebnisse für 1,2-Di-*tert*-butylbenzol⁴⁰⁾, bei dem ein ähnlicher sterischer Effekt auftritt, erwarten lassen, wird als Folge davon $J(2,3)$ vergrößert und $J(3,4)$ verkleinert, der Q -Wert mithin zu hoch. Berechnet man aus den SCF- π -Bindungsordnungen für 7 (Tabelle 3) nach Gleichung (1) die theoretischen Kopplungskonstanten des ungestörten Systems, so erhält man $J(2,3) = 7.68$ und $J(3,4) = 6.80$ Hz und damit Änderungen von $\Delta J(2,3) = +0.83$ und $\Delta J(3,4) = -1.00$ Hz aufgrund des sterischen Effektes. Diese Beträge können bei analogen sterischen Wechselwirkungen in anderen Systemen zur Korrektur der Kopplungsparameter verwendet werden.

Korrelationen zwischen H,H-Kopplungskonstanten und Strukturdaten

Die hier behandelte Reihe der planaren π -Systeme 3, 5 und 7 mit unterschiedlicher Ringgröße im anellierten System erlaubt es, verschiedene Gesetzmäßigkeiten, die für H,H-Kopplungskonstanten gefunden wurden^{41,42)}, zu überprüfen. Wir untersuchten zunächst die Abhängigkeit der vicinalen Kopplung von den H—C—C-Valenzwinkeln Θ und Θ' , die bei cyclischen Systemen auch als Abhängigkeit vom C—C—C-Innenwinkel dargestellt werden kann. Da experimentelle Ergebnisse nicht vorliegen, verwendeten wir die sich aus der Geometrie der Verbindungen ergebenden Idealwinkel und nahmen für die H—C—C-Winkel an, daß die CH-Bindungsachse den C—C—C-Innenwinkel halbiert. Die entsprechenden Daten sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Da vicinale H,H-Kopplungskonstanten auch von der Bindungslänge und π -Bindungsordnung abhängen^{13,17)}, mußte diesem Einfluß bei 5, 7 und 8 auf der Grundlage von Gleichung (1) Rechnung getragen werden. Bei den anderen Systemen erübrigte sich diese Korrektur; $J(7,8)$ in 7 wurde wegen der sterischen Kompression an diesem HC...CH-Fragment nicht berücksichtigt. Wie Abbildung 4 zeigt, findet man unter Einbeziehung der Benzoldaten für den planaren Sechsring eine gute Korrelation ($R = 0.986$), die Inkremente von 0.29 Hz/Grad und 0.58 Hz/Grad für Änderungen der C—C—C- bzw. H—C—C-Winkel liefert. Karplus⁴¹⁾ berechnete ein H—C—C-Winkel-Inkrement von 0.54 Hz/Grad und Cooper und Manatt⁴³⁾ fanden empirisch bei Cycloalkenen 0.4 Hz/Grad.

40) S. Castellano und R. Kostelnik, Tetrahedron Lett. 1967, 5211.

41) M. Karplus, J. Am. Chem. Soc. 85, 2870 (1963).

42) H. Günther, NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart 1973.

43) M. A. Cooper und S. L. Manatt, Org. Magn. Reson. 2, 511 (1970).

Tabelle 4. Korrelationen zwischen H,H-Kopplungskonstanten [Hz] und Strukturdaten (vgl. Text) von Benzo[n]annulen-Ionen

	\angle CCC [°]	C—C—C- und H—C—C-Winkel im Annulening				
		\angle HCC [°]	${}^3J_{i,j}$ [Hz]	$P_{\mu,\nu}$ (SCF)	${}^3J_{i,j}$ (korr.)	
3	108.0	126.0	(7,8) 3.44	0.662	—	
Benzol	120.0	120.0	(1,2) 7.54	0.667	—	
5	128.6	115.7	(7,8) 10.34 (8,9) 9.52	0.679 0.629	10.22 9.89	
7	135.0	112.5	(8,9) 11.21 (9,10) 10.22	0.664 0.545	— 11.39	
8	128.6	115.7	(7,8) 11.06 (8,9) 8.19	0.744 0.572	10.32 9.11	
${}^4J/{}^5J$ -Korrelation nach Gleichung (3)						
	3	4	5	6	7	8
$J(2,4)$ gef. [Hz]	1.17	1.36	1.28	1.39	1.55	1.39
$J(2,4)$ ber. [Hz]	1.12	1.41	1.35	1.37	1.43	1.40
${}^5J/P_{2,5}$ -Korrelation nach Gleichung (4)						
	3	4a)	5	6a)	7	
$P_{2,5}$ (HMO) [Hz]	-0.3531	-0.3144	-0.3455	-0.3144	-0.3110	
$J(2,5)$ ber. [Hz]	0.74	0.54	0.70	0.54	0.53	
$J(2,5)$ gef. [Hz]	0.83	0.49	0.56	0.54	0.47	
C—C—C-Winkel im anellierten Ring und Fernkopplungen im Benzolteil						
		\angle CCC [°]	4J [Hz]	5J [Hz]		
Benzocyclopropen ¹³⁾		60	0.33	1.85		
Biphenylen		90	0.74	1.08		
9		90	0.68	1.57		
3		108	1.17	0.83		
Naphthalin		120	1.24	0.74		
5		128.6	1.28	0.56		
7		135.0	1.55	0.47		
8		128.6	1.39	—		

a) Rechnung für 1,2-Divinylbenzol; bei 6 liefert die Rechnung für die planare Form: $P_{2,5} = -0.3015$ und $J(2,5)$ ber. = 0.48 Hz.

Für die Fernkopplungen 4J und 5J bei ungesättigten Sechsringen leiteten wir früher die Gleichungen (3) und (4) ab¹⁷⁾:

$${}^4J = -0.86 {}^5J + 1.83 \quad (3)$$

$${}^5J = 7.82 P_{2,5} (\text{HMO})^2 - 0.23 \quad (4)$$

Wie Tabelle 4 zeigt, erfüllen auch die für $J(2,4)$ und $J(2,5)$ von 3–7 gefundenen Werte die beiden Gleichungen (3) und (4) gut. Ferner wird, wie Abbildung 5 nach Daten der Tabelle 4 (die auch Ergebnisse für Benzocyclopropen¹³⁾, Biphenylen^{13,44)}, 9³⁰⁾ und Naphthalin¹⁷⁾ einschließen) zeigt, eine interessante Korrelation zwischen den erwähnten Fernkopplungen im Benzolkern und der Ringgröße des anellierten

Systems, d. h. dem betreffenden C—C—C-Winkel, beobachtet. Dabei ist die Gleichung (5) für 4J über den gesamten Bereich gut erfüllt, denn bei einer Standardabweichung $SE = 0.08$ Hz beträgt der Korrelationskoeffizient $R = 0.984$.

$$^4J = (0.016 \pm 0.001) \times CCC \text{ } \text{ } - (0.663 \pm 0.129) \quad (5)$$

Für 5J findet man überdurchschnittliche Abweichungen unbekannter Ursache im Falle des Benzocyclopropens und des Komplexes **9**. Daß der 5J -Wert für **9** auch

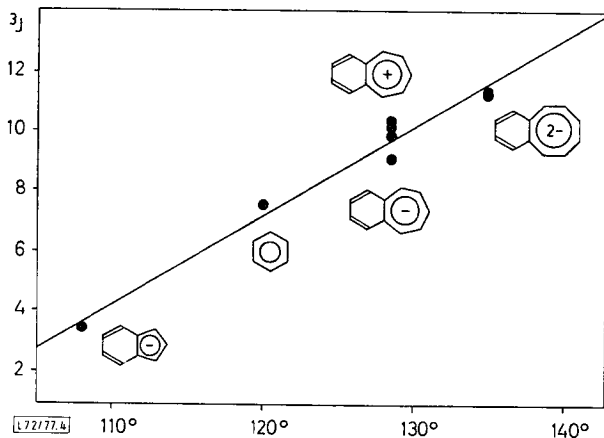


Abbildung 4. Korrelation zwischen $^3J(\text{H,H})$ -Werten im Annulierenring und dem C—C—C-Innenwinkel (nach Daten der Tabelle 4)

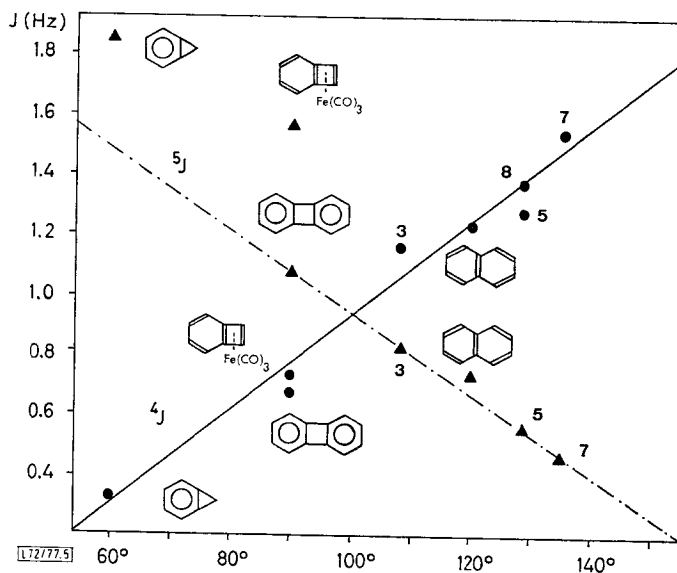


Abbildung 5. Korrelation zwischen den Fernkopplungen 4J und 5J im Benzolteil verschiedener Benzo-anellierter Systeme und dem C—C—C-Innenwinkel im anellierten Ring (nach Daten der Tabelle 4)

beträchtlich von dem für Biphenylen gemessenen abweicht, ist offenbar eine Folge der unterschiedlichen Strukturdaten beider Verbindungen⁴⁵⁾. Die restlichen Werte liefern

$${}^5J = (-0.013 \pm 0.001) \times CCC \text{ } \varphi + (2.282 \pm 0.114) \quad (6)$$

mit $SE = 0.03$ Hz und $R = 0.992$.

Diese Beobachtungen erfassen erstmals quantitativ für einen größeren C—C—C-Winkelbereich die schon früher qualitativ diskutierte Strukturabhängigkeit der Fernkopplungen im Benzolring benzoanellierter Verbindungen^{13,17)}. Ob die Änderungen dabei in erster Linie durch Spannungseffekte hervorgerufen werden, wie besonders von *Cooper* und *Manatt*¹³⁾ angenommen wurde, oder ob dafür auch elektronische Einflüsse maßgebend sind, wie wir annahmen^{17,46)}, läßt sich nicht entscheiden. Wahrscheinlich spielen beide Effekte eine Rolle, denn wir finden in der Reihe **3**, **5** und **7** auch steigende Delokalisation im Sechsring, wie die π -Bindungsordnungen (Tabelle 3) und die berechneten Q -Werte (Tabelle 2) zeigen. Der Gang der 4J - und 5J -Werte [$J(2,4)$ bzw. $J(2,5)$ in Tabelle 1] stimmt mit unserer Vorhersage⁴⁶⁾ für zunehmende Delokalisierung überein.

Schließlich weisen wir in diesem Zusammenhang auf die kürzlich von uns gefundene Korrelation zwischen der vicinalen H,H-Kopplung und der HMO- π -Bindungsordnung in planaren Siebenringen⁴⁷⁾ hin.

Die Förderung dieser Arbeit durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und den *Fonds der Chemischen Industrie* wird dankbar anerkannt.

Experimenteller Teil

Die verwendeten Lösungsmittel und die Konzentration der untersuchten Proben sind in Tabelle 1 angegeben. Die Anionen **3** und **7** wurden unter Argon in THF aus Inden und **6**⁴⁸⁾ durch Kontakt mit Kalium hergestellt, über eine Fritte in eine ${}^1\text{H-NMR}$ -Meßzelle filtriert und eingeschmolzen. Das Kation **5** erhielt man nach bekannter Vorschrift⁴⁹⁾ aus **4**. Die Lösungen von **4**–**6** wurden vor dem Einschmelzen in die Meßzelle bei ca. 10^{-5} Torr entgast. Alle Proben enthielten ca. 5 Vol.-% TMS als internen Standard.

Die ${}^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden bei 100 MHz mit einem Gerät Varian HA-100 im Frequenzsweep-Verfahren vermessen. Die experimentellen Linienfrequenzen erhielt man als arithmetische Mittelwerte aus jeweils 10 Einzelmessungen der interessierenden Teilbereiche. Zur Auswertung diente das Programm LIEBE SEIBAMET⁵⁰⁾. Der experimentelle Meßfehler betrug 0.05–0.11 Hz. Die iterative Spektrenanalyse wurde nach dem LAOCOON-Verfahren⁵¹⁾

44) *G. Fraenkel, Y. Asahi, M. J. Mitchell und M. P. Cava*, *Tetrahedron*, **20**, 1179 (1964).

45) Biphenylen: *A. Yokozeki, C. F. Wilcox, Jr. und S. H. Bauer*, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1026 (1974). Für **9** liegen unseres Wissens noch keine Strukturdaten vor, jedoch ist der Vierring im Cyclobutadien-Eisentricarbonyl-Komplex im Gegensatz zum Vierring im Biphenylen quadratisch: *H. Oberhammer und H. A. Brune*, *Z. Naturforsch. A* **24**, 607 (1969).

46) *H. Günther*, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 2967.

47) Siehe Lit.¹⁾, dort S. 420.

48) *P. W. Rabideau, J. B. Hamilton und L. Friedman*, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4465 (1968).

49) *H. H. Rennhard, G. Di Modiea, W. Simon, E. Heilbronner und A. Eschenmoser*, *Helv. Chim. Acta*, **40**, 966 (1957); *H. J. Dauben, Jr., L. R. Honnen und K. H. Harmon*, *J. Org. Chem.* **25**, 1442 (1960).

50) *W. Bremser*, Dissertation Univ. Köln 1968.

51) *S. Castellano und A. A. Bothner-By*, *J. Chem. Phys.* **41**, 3863 (1964).

durchgeführt, wobei die Standardabweichung zwischen berechneten und experimentellen Frequenzen kleiner als der Meßfehler war. Die Spektren in den Abbildungen 1 und 3 wurden mit den Spektrometern Varian EM 390 bzw. Bruker WP 60 aufgenommen. Für die Fouriertransform-Messung diente ein Deuterium-Lock-System.

Die PPP-SCF-Rechnungen wurden mit einer modifizierten Version des Programms QCPE 76 von Janiszewski⁵²⁾ unter Benutzung der Parameter $\beta_o = -2.367 \text{ eV}^{53)}$, $I_p(\text{C}) = 10.67 \text{ eV}^{53)}$, $A_p(\text{C}) = 0.47^{53)}$ und $\gamma_{\mu\mu} = I_p(\text{C}) - A_p(\text{C}) = 10.2 \text{ eV}^{53)}$ sowie des Mataga-Verfahrens⁵⁴⁾ zur Berechnung der Coulomb-Abstoßung durchgeführt.

⁵²⁾ Programmbibliothek des Deutschen Rechenzentrums Darmstadt.

⁵³⁾ J. A. Pople und G. A. Segal, J. Chem. Phys. **43**, 136 (1965).

⁵⁴⁾ K. Nishimoto und N. Mataga, Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main) **12**, 335 (1957).