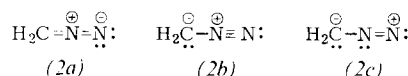
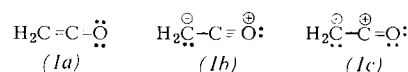


stands beiträgt. Der entsprechenden Grenzstruktur (2b) wird auch in der VB-Beschreibung des Grundzustands des isoelektronischen Diazomethans (2) das größte Gewicht eingeräumt^[3,4].



Da C-Atome in hinreichend ähnlichen Bindungsverhältnissen vergleichbare NMR-Verschiebungen aufweisen, sollte für das (terminale) C-Atom in Diazomethan eine ähnlich starke Abschirmung zu erwarten sein wie im Fall des Ketens.

Wir haben die ¹³C-NMR-Spektren einer Reihe von Diazoalkanen gemessen (vgl. Tabelle 1).

Das charakteristische Merkmal dieser Spektren ist die extreme Abschirmung des formal sp²-hybridisierten Diazomethylenkohlenstoffs [typischer Signalbereich von 23.1 (Diazomethan) bis 62.5 ppm (Diphenyldiazomethan)]. Sein Resonanzbereich unterscheidet sich deutlich von dem, der für sp²-hybridisierten Kohlenstoff mit Doppelbindung zu Stickstoff als normal angesehen wird. Im Vergleich zu analog substituierten Iminen erscheint die Resonanz dieses C-Atoms um 100–120 ppm nach höherem Feld verschoben. In der Stärke der Abschirmung wird es nur vom terminalen C-Atom in den isoelektronischen Ketenen übertroffen^[1,5].

Die Theorie der chemischen Verschiebung sagt für zunehmende Elektronendichte zunehmende Abschirmung voraus. Die sowohl an Ketenen als auch an Diazoalkanen gefundene anomale Abschirmung des sp²-C-Atoms bestätigt qualitativ die weitge-

ration zusammenzuhängen. Dies wird durch ebenso außergewöhnliche ¹³C-NMR-Daten von Molekülklassen mit ähnlichen π-Bindungsverhältnissen, z. B. den kürzlich von Roberts et al. beschriebenen Nitriloxiden^[6], bestätigt.

Eingegangen am 25. Oktober,
in veränderter Form am 8. November 1973 [Z 982]

[1] Teil eines Vortrags auf der Herbsttagung des Deutschen Arbeitskreises für Spektroskopie, Düsseldorf, Oktober 1973. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

[2] J. Firl u. W. Runge, Angew. Chem. 85, 671 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 668 (1973).

[3] C. B. Moore u. G. C. Pimentel, J. Chem. Phys. 40, 1529 (1964).

[4] J. Del Bene u. H. H. Jaffé, J. Chem. Phys. 50, 1126 (1969).

[5] G. A. Olah u. P. W. Westermann, J. Amer. Chem. Soc. 95, 3766 (1973).

[6] M. Christl, J. P. Warren, B. L. Hawkins u. J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 95, 4392 (1973).

Methode zur Berechnung induktiver und konjugativer Effekte – Anwendung auf Tropon^[1]

Von Claus Müller, Armin Schweig und Hans Vermeer^[*]

Mit dieser Arbeit möchten wir auf eine sehr leistungsfähige Methode^[2–4] zur Berechnung und Unterscheidung induktiver und konjugativer Effekte aufmerksam machen. Die quantitative Erfassung solcher Effekte ist für die Organische Chemie von grundlegender Bedeutung.

Die Methode sei exemplarisch an Tropon (2) erklärt. Dazu gehen wir von den gemessenen^[5–7] Orbitalenergien der beiden obersten besetzten π-MOs in 1,3,5-Cycloheptatrien (1) aus und berücksichtigen schrittweise anhand von Modellrechnungen alle Konformations-, Konjugations- sowie induktiven Effekte, die beim Übergang von nicht planarem^[8] (1) zu planarem^[9] (2) auftreten. Schließlich vergleichen wir die so vorher-

Tabelle 1. ¹³C-NMR-Daten von Diazoalkanen R¹R²C=N₂, δ_{C(TMS)} [ppm] [a].

Verbindung	R ¹	R ²	δ _{C(>CN₂)}	δ _{C(R²)}	δ _{C_p}
(2)	H	H	23.1	—	—
(3)	C ₆ H ₅	H	47.2	—	123.8
(4)	C ₆ H ₅	CH ₃	51.2	10.0 (CH ₃)	123.4
(5)	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	57.2	16.9 (CH ₃), 11.1 (CH ₂)	123.2
(6)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	62.5	129.3 (C _s), 129.0 (C _m), 124.9 (C _o)	125.4
(7)	H	CO ₂ CH ₃	46.3	167.6 (CO), 52.1 (OCH ₃)	—

[a] Aus ¹H-breitbandentkoppelten PFT-Spektren in CDCl₃ bei 0°C mit TMS als interner Standard; Bruker-HX-90-NMR-Spektrometer; 22.63 MHz.

hende Ähnlichkeit der π-Bindungsverhältnisse beider Verbindungsklassen (hohe π-Elektronendichte an sp²-C). Die paramagnetische Verschiebung des Methylen-C-Atoms in Diazoalkanen relativ zu den Ketenen ist vermutlich allein auf die größere Elektronegativität der N₂-Gruppe gegenüber der CO-Gruppe und die dadurch bewirkte Verringerung der σ-Elektronendichte zurückzuführen.



Die π-Elektronenstruktur von Keten und Diazomethan lässt sich durch zwei orthogonale π-Systeme beschreiben^[4], wovon eines – mit zwei Elektronen besetzt – über zwei Zentren (CO, NN) delokalisiert ist, das andere über drei Zentren, vom terminalen Heteroatom zum terminalen C-Atom; das zweite System enthält vier Elektronen und ist somit isoelektronisch zum Allyl-Anion. Die anomale Abschirmung der terminalen C-Atome scheint mit dieser speziellen Elektronen- und Kernkonfigu-

gesagten Orbitalenergien der beiden obersten besetzten π-MOs in (2) mit den photoelektronen(PE)-spektroskopisch gemessenen Werten^[6,7]. Die Übereinstimmung von vorhergesagten und gemessenen Werten spiegelt die Zuverlässigkeit der in Rechnung gestellten konjugativen sowie induktiven Wirkungen wider.

Die Umwandlung der beiden obersten besetzten π-MOs in (1) in die entsprechenden MOs π(b₁) (Bauch an der Carbonylgruppe) und π(a₂) (Knoten an der Carbonylgruppe) in (2) vollzieht sich in vier Schritten (vgl. Abb. 1): 1. Berechnung des Konformationseffekts. Wir verstehen darunter die Änderung der Orbitalenergien bei der Umwandlung von (1) in planares Cycloheptatrien (1a). Der Konformationseffekt umfaßt alle dabei auftretenden π-π- und σ-π-(Hyperkonjugations-)Wechselwirkungen. – 2. Berechnung des Hyperkonjugationseffekts einer CH₂-Gruppe in (1a). Nach Berücksichtigung dieses Effekts kommen wir zu π-MO-Energien des

[*] Prof. Dr. A. Schweig, Dipl.-Chem. C. Müller und Dr. H. Vermeer
Fachbereich Physikalische Chemie der Universität
355 Marburg, Biegenstraße 12

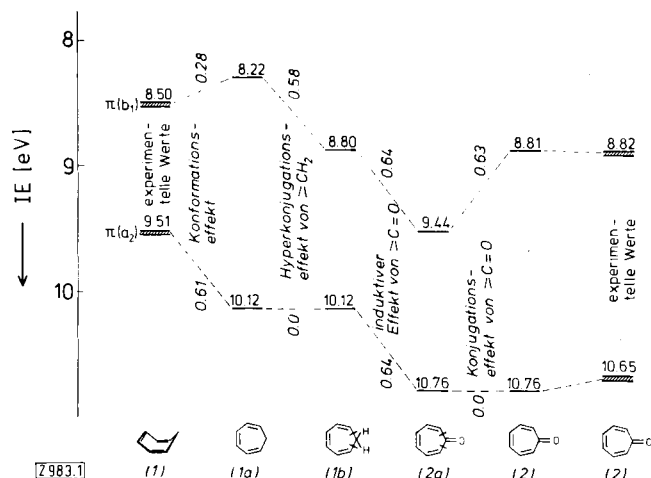


Abb. 1. Konformations-, Konjugations-, Hyperkonjugations- und induktive Effekte, die beim Übergang von 1,3,5-Cycloheptatrien (1) zu Tropon (2) an den beiden obersten besetzten π -MOs auftreten. Die C—C-Bindungsquerstriche in (1b) und (2a) symbolisieren die Konjugationsunterbrechung.

fiktiven, durch Hyperkonjugation unbeeinflussten Cycloheptatriens (1b). – 3. Berechnung des induktiven Effekts der Carbonylgruppe. Man erhält somit π -MO-Niveaus des fiktiven Cycloheptatrienons (2a), deren Lage zwar durch den induktiven Effekt der C=O-Gruppe, aber nicht durch deren konjugativen Effekt beeinflusst wird. – 4. Berechnung des noch übrigbleibenden Konjugationseffekts der Carbonylgruppe. In summa resultieren daraus schließlich die theoretisch vorhersagbaren $\pi(b_1)$ - und $\pi(a_2)$ -MO-Energien von (2).

Die Berechnung aller unter 1. bis 4. aufgeführten Effekte beruht auf der MINDO/2-Methode. Der Konformationseffekt ist durch die Differenz der entsprechenden MO-Energien von (1a) und (1) gegeben. Der Hyperkonjugationseffekt der CH_2 -Gruppe in (1a) ergibt sich aus der Differenz der entsprechenden MO-Energien von (1b) und (1a). Die Rechnung an (1b) wird bei konjugativ entkoppelter CH_2 -Gruppe^[2–4] durchgeführt. Der Konjugationseffekt der Carbonylgruppe ist analog^[2–4] durch Vergleich von (2) und (2a) erhältlich. Der induktive Effekt der Carbonylgruppe geht aus der Energiedifferenz entsprechender MOs in (2a) und (1b) hervor.

Die ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen den in der beschriebenen Weise vorhergesagten MO-Energien von (2) und den gemessenen Werten ist beeindruckend. So wird die beobachtete Stabilisierung der $\pi(b_1)$ - und $\pi(a_2)$ -MOs (0.32 bzw. 1.14 eV) durch die theoretischen Werte (0.31 bzw. 1.24 eV) richtig wiedergegeben. Gestützt auf diese Resultate können wir annehmen, daß die berechneten Einzeleffekte ebenfalls zuverlässig sind. Im besonderen erscheint daran hervorhebenswert: 1. Durch Konformationseffekt wird das $\pi(a_2)$ -MO doppelt so stark stabilisiert wie das $\pi(b_1)$ -MO destabilisiert wird; 2. die Hyperkonjugationswirkung der CH_2 -Gruppe und die Konjugationswirkung der C=O-Gruppe auf das $\pi(b_1)$ -MO sind fast gleich stark; 3. der induktive Effekt der Carbonylgruppe auf beide π -MOs hat den gleichen Wert; 4. die induktiven und konjugativen Effekte der Carbonylgruppe auf das $\pi(b_1)$ -MO haben, wie erwartet, entgegengesetztes Vorzeichen, jedoch gleiche Größe und, nicht zuletzt, 5. der Konjugationseffekt zwischen Carbonylgruppe und $\pi(b_1)$ -MO in (1b) ist beträchtlich (0.63 eV).

Eingegangen am 26. Oktober,
in veränderter Form am 9. November 1973 [Z 983]

[1] 43. Mitteilung über Theorie und Anwendung der Photoelektronenspektroskopie. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 42. Mitteilung: H. Schmidt, A. Schweig, A. G. Anastassiou u. H. Yamamoto, J. C. S. Chem. Comm., im Druck.

[2] N. C. Baird, Theor. Chim. Acta 16, 239 (1970).

[3] H. L. Hase u. A. Schweig, Tetrahedron 29, 1759 (1973).

[4] Die Methode wurde von Baird [2] zur Berechnung von Hyperkonjugationsenergien ungesättigter Verbindungen eingeführt. Wir haben sie nun erweitert und erstmalig zur Konjugationsentkopplung beliebig gewählter π -Untereinheiten eines größeren π -Systems angewandt.

[5] C. Batich, P. Bischof u. E. Heilbronner, J. Electron Spectrosc. 1, 333 (1972/73). Die hier (Abb. 1) verwendeten Werte gehen auf eigene Messungen zurück.

[6] Das PE-Spektrum von (2) zeigt vor dem σ -Ionisationsbereich drei Banden: ①/8.82 eV/ $\pi(b_1)$, ②/9.17 eV/n (Sauerstoffatom), ③/10.65 eV/ $\pi(a_2)$. Zuordnung der Banden durch Vergleich mit den Spektren von (1) und Cycloheptanon [9.07 eV/n (Sauerstoffatom)] in Verbindung mit quantenchemischen Näherungsrechnungen. Das Spektrum von (2) wurde ebenfalls von J. C. Bünzli, D. C. Frost und L. Weiler aufgenommen und übereinstimmend interpretiert; persönliche Mitteilung.

[7] Gültigkeit von Koopmans-Theorem vorausgesetzt: T. Koopmans, Physica 1, 104 (1934).

[8] S. Buttcher, J. Chem. Phys. 42, 1883 (1965).

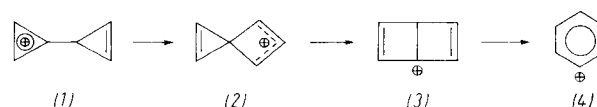
[9] M. J. Barrow, O. S. Mills u. G. Filippini, J. C. S. Chem. Comm. 1973, 66.

Synthese und Abfangreaktionen des Spiro[2.3]hexadienyl-System: Ringspannung contra Aromatizität^[1]

Von Robert Weiß und Steffen Andrae^[*]

Das Enthalpiegefälle zwischen Bicyclopropenyl und Benzol errechnet sich unter Verwendung von Standardbindungsinkrementen und der experimentell bestimmten Cyclopropen-Ringspannung^[2] zu ca. 124 kcal! Wir versuchen, das hierin begründete Synthesepotential bei Umwandlungen in der $(\text{CH})_6$ -Reihe systematisch zu nutzen^[3, 4].

Nun sind wir der Frage nachgegangen, ob die „ringspannungskontrollierte“ Umlagerung von Bicyclopropenyl- zu Benzol-Derivaten eine Entsprechung in der C_6H_5^+ -Reihe finden würde. Eine Abschätzung der relativen Enthalpien des Cyclopropenylcyclopropenyl-Kations (1) und des Phenyl-Kations (4) ergibt, daß (1) immerhin noch ca. 113 kcal energiereicher ist als (Singulett)-(4). Daher sind die thermodynamischen Voraussetzungen für eine Umwandlung (1) \rightarrow (4) günstig. Durch eine Intervention der Zwischenstufen (2) und (3) wären auch die topologischen Voraussetzungen hierfür gegeben.



Hier berichten wir über den ersten Teilschritt dieser Sequenz: die Umlagerung eines Cyclopropenylcyclopropenyl-Kations zum bisher unbekannten Spiro[2.3]hexadienyl-System und dessen Abfangreaktionen (vgl. Schema).

Als Ausgangspunkt wählten wir das gut zugängliche Cyclopropenylmethyl-Kation aufgefaßt werden kann. Diese strukturelle Eigenart hat ein dualistisches Verhalten zur Folge. So reagiert z. B. (5) bei Raumtemperatur unter Basezusatz mit ROH (R=H, CH_3) zu Bicyclopropenyl (7)^[6] (für R=H schließt sich als Folgereaktion die charakteristische Cyclopropenol-Ringöffnung an^[7]).

Fehlt jedoch die Hilfsbase, so kann sich ein mobiles Gleichgewicht (5) \rightleftharpoons (6) einstellen. Bereits bei wenig erhöhter Temperatur (siedendes CH_2Cl_2) vollzieht sich während weniger Stun-

[*] Dr. R. Weiß und Dipl.-Chem. St. Andrae
Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstraße 23