

ZUR ELEKTRONISCHEN STRUKTUR VON 6,6'-DIMETHYLFULVEN UND SPIRO[2.4]HEPTA-4,6-DIEN

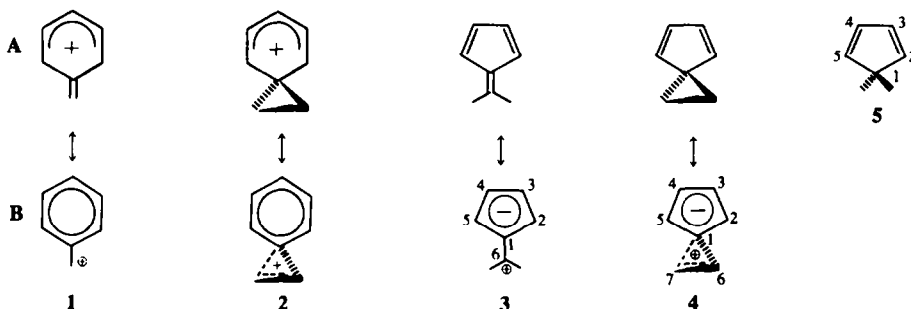
W. W. SCHOELLER* und J. DAHM

Abteilung für Chemie der Ruhruniversität, 463 Bochum-Querenburg, Postfach 2148, West Germany

(Received in Germany 7 April 1973; Received in the UK for publication 5 June 1973)

Abstract—The electronic structure of cations **1** and **2** is compared with those of the neutral compounds **3–5**. Distinction about the magnitude of aromatic character in the five-membered ring of **3** and **4** vs **5** is made using ^{13}C -nuclear magnetic resonance. The results of the experimental investigations are compared with those derived from optimized semi-empirical MINDO/2 calculations using Ruedenberg's energy partitioning technique.

Im Benzylkation **1**, wie auch im Äthylenbenzeniumion^{1a} (Phenoniumion^{1b}) **2** ist die positive Ladung wesentlich ausserhalb des sechs-gliedrigen Ringes lokalisiert. Dies führt zur Betonung der Resonanzstrukturen **B** in **1** und **2**:



Eine Aussage über die Bindungsverhältnisse in **3** und **4** im Vergleich zu **5** ergibt sich aus den chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome, aus Strukturdaten und quantenmechanisch berechneten Elektronendichten.

Der aromatische Charakter ist dabei in **2** stärker ausgeprägt als in **1**². Den ebenfalls potentiell aromatischen fünf-gliedrigen Ringsystemen 6,6'-Dimethylfulven **3** und Spiro[2.4]hepta-4,6-dien **4** wird allgemein ein wesentlich schwächerer aromatischer Charakter zugesprochen. Die Erzeugung von aromatischem Charakter im Fünfring von **3** und **4** ist nämlich, im Gegensatz zu **1** und **2**, mit Ladungstrennung verbunden.

In der vorliegenden Mitteilung werden **3** und **4** mit Cyclopentadien **5**, **1** und **2** verglichen.

†Gemessen wurden 1.1 Debye für das unsubstituierte Fulven.

‡Der Begriff "chemische Resonanzenergie" unterscheidet sich von der quantenmechanisch definierten Resonanzenergie. Ersterer bezieht sich auf einen Vergleich von lokalisierten und delokalisierten π -Elektronensystemen, letzterer basiert auf dem Bild der chemischen Bindung von Ruedenberg.³

§Die Rechnungen beziehen sich, ebenso wie das Dipolmoment, auf das unsubstituierte Fulven.

Gegen eine vollständige Lokalisierung der Doppelbindungen in **3** spricht das Dipolmoment^{3,†} und die schwach positive "chemische Resonanzenergie"^{3,‡}. Für **4** wurde kürzlich eine starke Beteiligung der aromatischen Resonanzstruktur **B** postuliert.⁶

Für eine Lokalisierung der Doppelbindungen in **3** und **4** im Vergleich mit **5** sprechen die experimentell bestimmten Strukturdaten. Zusammen mit den quantenmechanisch berechneten Bindungslängen und -winkeln sind diese in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Rechnungen wurden nach der semiempirischen MINDO/2 Methode⁷ ausgeführt, die einzelnen Strukturen optimiert.[§]

Berechnete Strukturparameter der Gleichgewichtsgeometrien von **3** und **5** stimmen gut mit den experimentell bestimmten Werten überein. Die Bindungslängen in **3** und **4** sind denen in **5** im wesentlichen gleich. Man sollte deshalb schliessen, dass in **3** und **4** die Doppelbindungen ebenso lokalisiert sind wie in **5**. Dafür spricht ausserdem

Table 1. Strukturparameter der Gleichgewichtsgeometrien 3-5*

Winkel	3		4	5		
$C_1C_2C_3$	107.4 (108) ^a		109.6	110.2 (109.3) ^a		
$C_2C_3C_4$	109.7 (109)		109.0	108.9 (109.3)		
Bindung	Längen (in Å)			Resonanzenergien (in eV) ¹³		
	3	4	5	3	4	5
$C_1C_2=C_3C_4$	1.479 (1.476)	1.481	1.479 (1.509)	-0.783	-0.783	-0.635
$C_2C_3=C_4C_5$	1.333 (1.340)	1.344	1.335 (1.342)	-3.744	-3.635	-3.726
C_3C_4	1.456 (1.462)	1.441	1.442 (1.469)	-0.948	-1.118	-1.095
$C_1C_4=C_1C_7$	1.335 (1.347)	1.505				
C_6C_7		1.466				

*Experimentelle Daten in ().

die Neigung von 3 und 5, Cycloadditionen einzugehen.¹⁰

Ein weiterer Hinweis für die Lokalisation der π -Elektronen in 3 und 4 ergibt sich aus den chemischen Verschiebungen der NMR-Signale der Kohlenstoffatome. Zusammen mit den berechneten Überschussvalenzelektronendichten sind diese in Tabelle 2 aufgeführt.

Durch den Einfluss der externen Doppelbindung in 3 beziehungsweise des Dreiringes in 4 erfahren die Kohlenstoffatome des Fünfringes eine Ver-

schiebung nach höherem Feld. Die chemischen Verschiebungen rücken aber nur geringfügig näher zu der des Cyclopentadienyl-anions (110 ppm gegen TMS).¹¹ Die Kohlenstoffatome des Dreiringes in 4 sind gegenüber denen des Cyclopropan¹² um 15.5 ppm nach tieferem Feld verschoben.*

Ein aromatischer Charakter, aufgezeigt durch die Resonanzstruktur B, ist deshalb in 3 und 4 im Vergleich mit 5 nur schwach ausgeprägt.[†] Die experimentellen Aussagen werden durch die quantenmechanischen Berechnungen noch unterstützt. Die Elektronendichten im Fünfring von 5 werden durch den Einfluss des Dreiringes in 4 oder der exocyclischen Doppelbindung in 3 nur unwesentlich beeinflusst.

Eine stärkere Beteiligung der aromatischen Struktur B zur Beschreibung der Eigenschaften von 3 und 4 sollte sich ebenso in einer Zunahme der Überlappungsenergie der π -Elektronen der Bindung C_3C_4 unter gleichzeitiger Schwächung der Bindung C_1C_2 ausdrücken. Die einzelnen Beiträge dieser Überlappungsenergie (Resonanzenergie)¹³ der π -Elektronen sind in Tabelle 1 aufgeführt. Ebenso wie die Elektronendichten spiegeln die Ruedenberg'schen Resonanzenergien eine Verstärkung des aromatischen Charakters in 3, 4 im Vergleich zu 5 nicht wieder. Die Bedeutung der Resonanzstruktur B in 4 wird allerdings unterschätzt,

*Beim Phenoniumion 2^{1a} beträgt diese Differenz 62.3 ppm nach tieferem Feld.

†Während sich die Resonanzlage der Kohlenstoffatome in 3 und 4 an C_2 nur um 2.1 bzw. 3.5 ppm nach höherem Feld verschiebt, erfährt das Kohlenstoffatom C_3 in 3 eine deutliche Verschiebung um 12.3 ppm. Geht man davon aus, dass die Einführung einer exocyclischen Doppelbindung oder eines spirokonjugierten Dreiringes die α -stehenden Kohlenstoffatome stärker induktiv als die β -Kohlenstoffatome beeinflusst, kommt der Änderung der Resonanzlage der Atome C_2 stärkere Bedeutung zur Beurteilung der elektronischen Eigenschaften dieser Verbindungen zu. Auf der Basis dieser Überlegungen lässt sich dem Fünfring in 3 eher noch ein stärker aromatischer Charakter als dem in 4 zuschreiben. Im Gegensatz dazu kommt der Resonanzstruktur B in 2, im Vergleich mit 1, stärkere Bedeutung zu.²

Tabelle 2. Chemische Verschiebungen der ¹³C-NMR-Signale in 3-5 im Vergleich mit Überschuss-Valenzelektronendichten

Verbindung	Position (in ppm gegen TMS)	chem. Verschiebg.	Überschuss-Valenzelektronendichte
3	1	-143.6	0.016
	2=5	-130.6	-0.005
	3=4	-120.7	0.028
	6	-148.2	0.045
4	1	-37.6	0.032
	2=5	-139.2	-0.013
	3=4	-129.1	0.020
	6=7	-12.0	0.068
5	1	-42.0	0.104
	2=5	{-132.7}	-0.013
	3=4	{-133.0}	0.017

da allgemein semi-empirische SCF-Methoden Ringspannung als zu klein angeben.

EXPERIMENTELLES

Die ^{13}C -Spektren wurden mit einem NMR-Spektrometer HFX 90 (Bruker) bei 22.6 MHz gemessen. Die Unterscheidung zwischen Signalen von primären bis quartären Kohlenstoffen wurde mit der off-resonance-Technik getroffen.

Spiroheptadien 4: Nach Clark und Fiato⁶ wird das bei tieferem Feld liegende Halbspektrum des olefinischen AA'BB' Systems den Protonen in Position 2 und 5 zugeordnet. Beim selektiven Entkoppeln dieser Protonen kollabiert das Signal bei -129.2 ppm zu einem Singulett. Beim Entkoppeln der Protonen in Position 3 und 4 resultiert dagegen ein Quintett für das Signal bei -139.2 ppm, was sich auf restliche Kopplung mit den Protonen des Dreiringes zurückführen lässt.

Dimethylfulven 3: Selektive Entkopplung der CH_2 -Protonen ergibt ein Singulett für das Signal bei -148.9 ppm. Währenddessen bleibt für die ^{13}C -Resonanz bei -143.2 ppm eine Tripletstruktur erhalten, bedingt durch restliche Kopplung mit den olefinischen Protonen in Position 2 und 5. Bei Einstrahlung auf das breite Signal der olefinischen Protonen erhält man schmale Multipletts für beide ^{13}C -Signale, wobei das Multiplett bei -148.2 ppm etwas schmaler ausfällt. Deshalb ordnen wir das Signal bei -148.2 ppm C_2 und das Signal bei -143.6 ppm C_3 zu. Die Zuordnung für C_2 , C_3 sowie C_4 , die wegen zu geringer Aufspaltung im ^1H -Spektrum nicht über selektive

Entkopplung geführt werden kann, folgt aus Analogie zu 4. Die beiden CH_3 -Gruppen geben ein Signal bei -22.6 ppm.

Cyclopentadien 5: Die sehr dicht beieinanderliegenden Resonanzen der olefinischen Kohlenstoffe konnten nicht zugeordnet werden.

LITERATUR

- ¹G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 808 (1972); ²G. A. Olah and R. D. Porter, *Ibid.* **93**, 6877 (1971)
³W. W. Schoeller and G. E. Schenck, *Tetrahedron* **29**, 425 (1973)
⁴J. Thiec and J. Wiemann, *Bull. Soc. France* 177 (1956)
⁵M. J. S. Dewar and Carlos de Llano, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 789 (1969)
⁶K. Ruedenberg, *Rev. Mod. Phys.* **34**, 326 (1962)
⁷R. A. Clark and R. A. Fiato, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 4736 (1970)
⁸M. J. S. Dewar and E. Haselbach, *Ibid.* **92**, 590 (1970)
⁹L. H. Scharpen and V. W. Laurie, *J. Chem. Phys.* **43**, 2765 (1965)
¹⁰J. F. Chiang and S. H. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 261 (1970)
¹¹P. Yates in *Advances in Alicyclic Chemistry*, Band 2, Academic Press, New York, 1968
¹²H. Spiesecke and W. G. Schneider, *Tetrahedron Letters*, 468 (1961)
¹³J. J. Burke and P. C. Lauterbur, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 1870 (1964)
¹⁴W. England and M. S. Gordon, *Ibid.* **93**, 4649 (1971)