

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

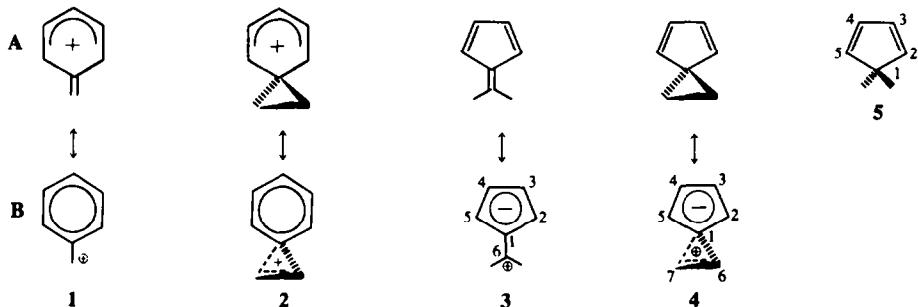
W. W. SCHOELLER* und J. DAHM

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**:



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.

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.

Gegen eine vollständige Lokalisierung der Doppelbindungen in **3** spricht das Dipolmoment^{3,†} und die schwach positive "chemische Resonanzenergie"^{4,‡}. Für **4** wurde kürzlich eine starke Beteiligung der aromatischen Resonanzstruktur **B** postuliert.⁵

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 semi-empirischen MINDO/2 Methode⁷ ausgeführt, die einzelnen Strukturen optimiert.⁸

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) ⁹ | 109.6 | 110.2 (109.3) ⁹ |
| $C_2C_3C_4$ | 109.7 (109) | 109.0 | 108.9 (109.3) |
| Bindung | Längen (in Å) | | |
| | 3 | 4 | 5 |
| $C_1C_2=C_3C_4$ | 1.479 (1.476) | 1.481 | 1.479 (1.509) |
| $C_2C_3=C_4C_5$ | 1.333 (1.340) | 1.344 | 1.335 (1.342) |
| C_3C_4 | 1.456 (1.462) | 1.441 | 1.442 (1.469) |
| $C_1C_5=C_3C_4$ | 1.335 (1.347) | 1.505 | |
| C_4C_5 | | 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_1C_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 2¹⁴ 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_1 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 ^{13}C -NMR-Signale in 3-5 im Vergleich mit Überschuss-Valenzelektronendichten

| Verbindung | Position | chem. Verschiebg. (in ppm gegen TMS) | Überschuss-Valenz- elektronendichte |
|------------|----------|---|--|
| 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 Faito⁶ 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_3 -Protonen ergibt ein Singulett für das Signal bei $-148,9$ ppm. Währenddessen bleibt für die ^{13}C -Resonanz bei $-143,2$ ppm eine Triplettruktur 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 schmäler ausfällt. Deshalb ordnen wir das Signal bei $-148,2$ ppm C_6 und das Signal bei $-143,6$ ppm C_1 zu. Die Zuordnung für C_2 , C_3 sowie C_5 , 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. Faito, *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)