

Protonenresonanz-Spektroskopie ungesättigter Ringsysteme, XXVII¹⁾

Der Benzolkern als Sonde für die π -Elektronenstruktur von Annulenen; Teil IV: Dehydrobenzoannulene

Harald Günther^{*)}*, Maria-Eugenia Günther, Diana Mondeshka und

Hans Schmickler

Institut für Organische Chemie der Universität Köln,
Greinstr. 4, D-5000 Köln 41, und

Franz Sondheimer*, Nicolas Darby und Terry M. Cresp

Department of Chemistry, University College,
Gordon Street, London WC1H 0AJ

Eingegangen am 10. März 1978

Die ¹H-NMR-Spektren von 6,9-Dimethyl-7-monodehydrobenzo[12]annulen (1), 7,9-Bisdehydrobenzo[14]annulen (2), 6,11-Dimethyl-7,9-bisdehydrobenzo[14]annulen (2a), 6,11-Dimethyl-7,9-bisdehydrobenzo[16]annulen (3) und 9,11-Bisdehydrobenzo[18]annulen (4) wurden hinsichtlich chemischer Verschiebungen und H,H-Kopplungskonstanten analysiert. Die elektronischen Eigenschaften des Grundzustandes der Annuleneringe wurden mit Hilfe der Q -Wert-Methode²⁾ untersucht. Aus den chemischen Verschiebungen wurde abgeleitet, daß das diatrophe Verhalten von 2a und 4 im Vergleich zu dem der freien Bisdehydroannulene um ca. 70–80% reduziert ist, während das paratrophe Verhalten von 3 um weniger als 50% abgenommen hat. In den Annuleneringen von 1–4 liegt eine starke π -Bindungsfixierung vor. Die Konformationen der Systeme werden diskutiert.

Proton Resonance Spectroscopy of Unsaturated Ring Systems, XXVII¹⁾

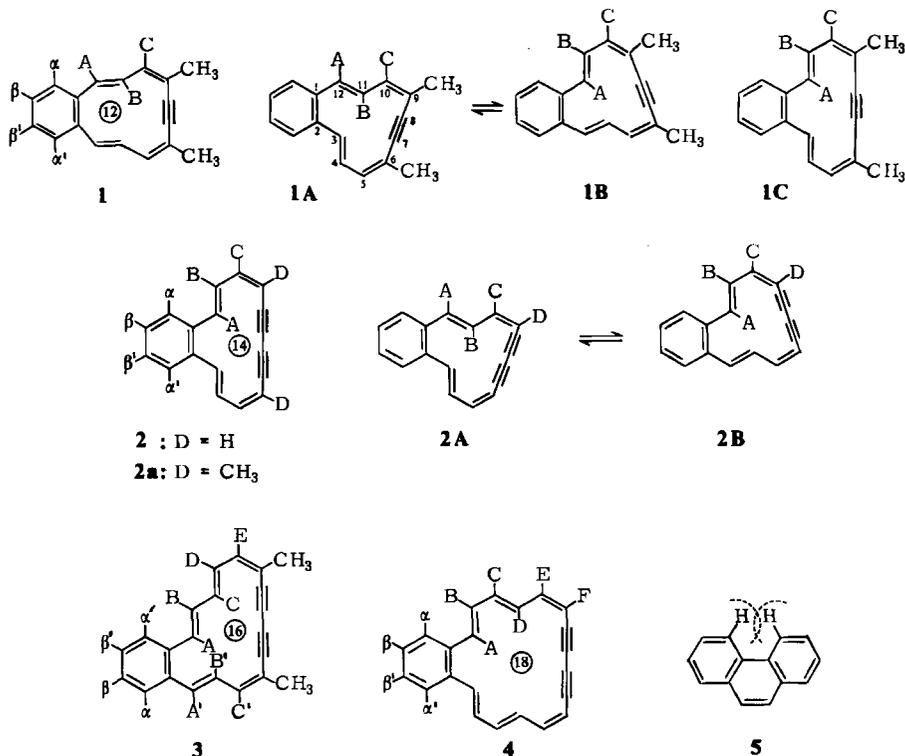
The Benzene Nucleus as a Probe for the π -Electronic Structure of Annulenes; Part IV: Dehydrobenzoannulenes

The ¹H NMR spectra of 6,9-dimethyl-7-monodehydrobenzo[12]annulene (1), 7,9-bisdehydrobenzo[14]annulene (2), 6,11-dimethyl-7,9-bisdehydrobenzo[14]annulene (2a), 6,11-dimethyl-7,9-bisdehydrobenzo[16]annulene (3), and 9,11-bisdehydrobenzo[18]annulene (4) have been analyzed with respect to chemical shifts and H,H coupling constants. The electronic ground state properties of the annulene rings have been investigated using the Q -value method²⁾. On the basis of the chemical shifts it was found that, compared to the free bisdehydroannulenes, the diatropic behaviour of 2a and 4 is reduced by ca. 70–80%, whereas the paratropic nature of 3 is diminished by less than 50%. Strong π -bond fixation exists in the annulene rings of 1–4. The conformations of the systems are discussed.

Die ¹H-NMR-Spektren von Benzoannulenen sind unter mehreren Aspekten von Interesse. Einmal können aus den H,H-Kopplungskonstanten im Benzolring Informa-

*) Neue Adresse: Gesamthochschule Siegen, Fachbereich 8, Adolf-Reichwein-Str., D-5900 Siegen 21.

tionen über den elektronischen Grundzustand der freien Annulene gewonnen werden²⁾, zum anderen stellt sich die Frage, inwieweit die Benzoanellierung den diamagnetischen oder paramagnetischen Ringstromeffekt reduziert^{3,4)}. In Fortsetzung unserer kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen solcher Systeme¹⁾ berichten wir daher in der vorliegenden Arbeit über die Spektren einer Serie von Dehydrobenzoannulenen (1–4), deren Synthese kürzlich abgeschlossen wurde⁵⁾. Bei diesen Systemen galt unsere Aufmerksamkeit zusätzlich den Konformationen der Annulenringe, für die aufgrund der Ringgröße und der bisher vorliegenden Erfahrungen⁶⁾ ein dynamisches Verhalten erwartet werden kann.



Ergebnisse

Die Spektren von 1–4, die wir im folgenden kurz diskutieren, zeigt Abb. 1 in einem Überblick, wobei die Bezeichnung der Protonen den Formelbildern folgt. Die Ergebnisse der Analysen sind in Tab. 1 zusammengestellt. Für alle Verbindungen werden aufgrund zahlreicher Fernkopplungen, die wegen ihrer kleinen Beträge in der Regel nicht auflösen sind, erhebliche Linienverbreiterungen beobachtet. Diese sind dafür verantwortlich, daß bei der iterativen Computeranalyse der Sechsring-Vierspinsysteme relativ hohe Standardabweichungen zwischen berechneten und gemessenen Linienfrequenzen resultieren. Im Annulenteil verhindern sie die iterative Analyse in den meisten Fällen ganz. Die vicinalen Kopplungskonstanten der Annulenprotonen wurden deshalb bei 2–4

den Spektren direkt entnommen, da die Voraussetzungen für eine Analyse 1. Ordnung gegeben waren. Der Meßfehler ist mit ca. 0.1–0.2 Hz hier jedoch größer als für die Konstanten im Benzolteil.

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Dehydrobenzoannulene 1–4
A) Chemische Verschiebungen (δ -Skala, bezogen auf int. TMS)
a) Sechsringprotonen

	$\delta(\alpha)$	$\delta(\beta)$	$\delta(\beta')$	$\delta(\alpha')$	RMS ^{a)}	Solvens	Konz. ^{b)}
1			7.059		—	CDCl_3	0.13
2	8.283	7.494	7.494	8.283	0.09	CCl_4	0.12
2a	8.252	7.529	7.529	8.252	0.06	CDCl_3	0.13
3	6.840	7.007	6.973	7.045	0.19	CDCl_3	0.19
4	8.083	7.464	7.464	8.083	0.12	CDCl_3	0.10

b) Annulenprotonen

	$\delta(\text{A})$	$\delta(\text{B})$	$\delta(\text{C})$	$\delta(\text{D})$	$\delta(\text{E})$	$\delta(\text{F})$	$\delta(\text{A}')$	$\delta(\text{B}')$	$\delta(\text{C}')$	$\delta(\text{CH}_3)$
1	7.619	7.635	6.080	—	—	—	—	—	—	1.804
2	4.540	7.585	7.267	6.402	—	—	—	—	—	—
2a	5.008	7.427	7.076	—	—	—	—	—	—	2.315
3	8.90	6.21	9.42	5.74	5.94	—	6.12	9.44	6.07	1.676, 1.666
4	5.17	7.29	6.91	5.08	7.37	6.15	—	—	—	—

B) Kopplungskonstanten J (Hz)
a) Sechsringprotonen

	$J(\alpha, \beta)$	$J(\alpha, \beta')$	$J(\alpha, \alpha')$	$J(\beta, \beta')$	$J(\beta, \alpha')$	$J(\beta', \alpha')$
2	8.10	1.42	0.44	7.08	—	—
2a	8.23	1.24	0.57	7.15	—	—
3	7.68	1.34	0.49	7.47	1.58	7.66
4	7.77	1.54	0.12	6.86	—	—

b) Annulenprotonen

	$J(\text{A}, \text{B})$	$J(\text{B}, \text{C})$	$J(\text{C}, \text{D})$	$J(\text{D}, \text{E})$	$J(\text{E}, \text{F})$	$J(\text{A}, \text{C})$	$J(\text{A}', \text{B}')$	$J(\text{B}', \text{C}')$
1	16.42	7.32	—	—	—	—1.44 ^{c)}	—	—
	16.41	6.86	—	—	—	—1.03 ^{d)}	—	—
2	16.0	7.4	11.2	—	—	—	—	—
2a	16.38	7.63	—	—	—	—0.57	—	—
3	15.3	10.9	15.4	5.6	—	—	16.0	10.6
4	15.3	7.3	15.4	10.9	10.3	—	—	—

^{a)} Standardabweichung zwischen berechneten und gemessenen Linienfrequenzen.

^{b)} Konzentration in mol/l. — ^{c)} 100 MHz. — ^{d)} 60 MHz.

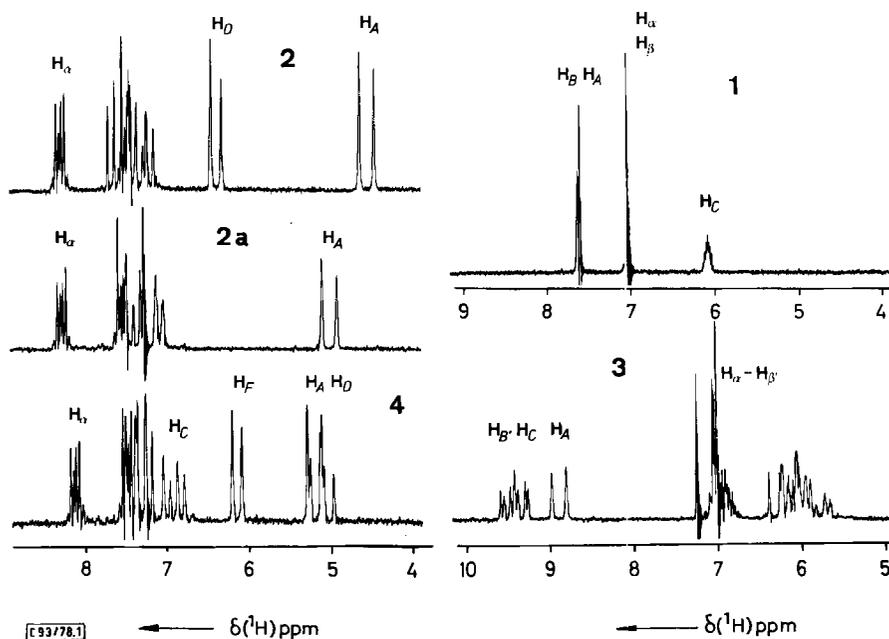


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektren (ohne CH_3 -Bereich) der Dehydrobenzoannulene **2**, **2a**, **4**, **1** und **3** (Meßfrequenz 90 MHz)

Beim 6,9-Dimethyl-7-monodehydrobenzo[12]annulen (**1**) sind die Resonanzfrequenzen der Protonen am Sechsring praktisch entartet. Auch bei 360 MHz Meßfrequenz konnte kein analysierbares AA'BB'-System beobachtet werden, so daß hier lediglich die Analyse des ABX-Systems der Annulenenprotonen unter CH_3 -Entkopplung gelang. Dieses System ist im AB-Teil stark gekoppelt und wurde daher bei zwei Meßfrequenzen (60, 100 MHz) unabhängig analysiert.

Im Falle des 7,9-Bisdehydrobenzo[14]annulens (**2**) stand auch das 6,11-Dimethylderivat (**2a**) zur Verfügung. Für beide Verbindungen war die Analyse des AA'BB'-Systems der Sechsringprotonen möglich. Die Zuordnung der Resonanzfrequenzen wurde anhand der für die α -Protonen zu erwartenden größeren Linienbreite (Kopplung zu H_A) getroffen. Bei **2a** gelang unter CH_3 -Entkopplung die Analyse des ABX-Systems der Annulenenprotonen.

6,11-Dimethyl-7,9-bisdehydrobenzo[16]annulen (**3**) liefert das erwartete ABCD-System für die Sechsringprotonen (Abb. 2a), das stark gekoppelt ist und dessen Analyse sich bei 100 MHz Meßfrequenz schwierig gestaltete. Durch Aufnahmen bei 270 und 360 MHz (Abb. 3) gelang es jedoch, gute Startparameter für eine iterative Behandlung zu erhalten. Insbesondere war es durch Doppelresonanz-Experimente bei 270 MHz möglich, die relative Zuordnung der Resonanzfrequenzen festzulegen. Man erhielt dann einen Parametersatz, der sowohl das experimentelle 360-MHz-Spektrum als auch das 100-MHz-Spektrum befriedigend reproduzierte. Ein simuliertes Spektrum, bei dem zusätzlich Kopplungen zwischen H_α bzw. H_β und den Annulenenprotonen H_A bzw. H_A' angenommen wurden, zeigt mit dem Experiment eine befriedigende Übereinstimmung (Abb. 2b, zum

RMS-Fehler vgl. oben). Während die relative Zuordnung der Resonanzfrequenzen in der Reihenfolge $\delta_{\alpha'} > \delta_{\beta} > \delta_{\beta'} > \delta_{\alpha}$ durch die Analyse gesichert ist, konnte die absolute Zuordnung bisher nicht getroffen werden, so daß alternativ die Reihenfolge $\delta_{\alpha} > \delta_{\beta} > \delta_{\beta'} > \delta_{\alpha'}$ möglich ist. Der Annulenteil ließ sich, wie Abb. 3 demonstriert, bei hoher Feldstärke hinsichtlich der vicinalen Kopplungskonstanten nach der 1. Ordnung deuten.

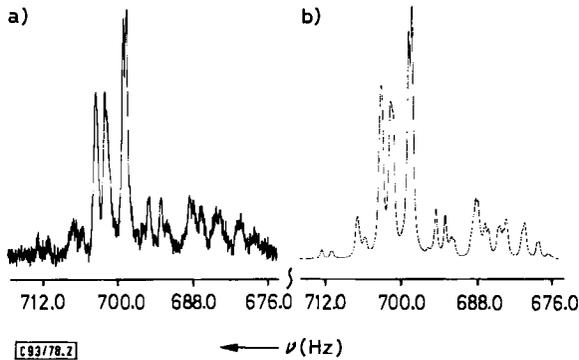


Abb. 2. Experimentelles (a) und berechnetes (b) ABCD-Spinsystem der Sechsringprotonen von 3 bei 100 MHz Meßfrequenz; Zahlenangaben in Hz von TMS

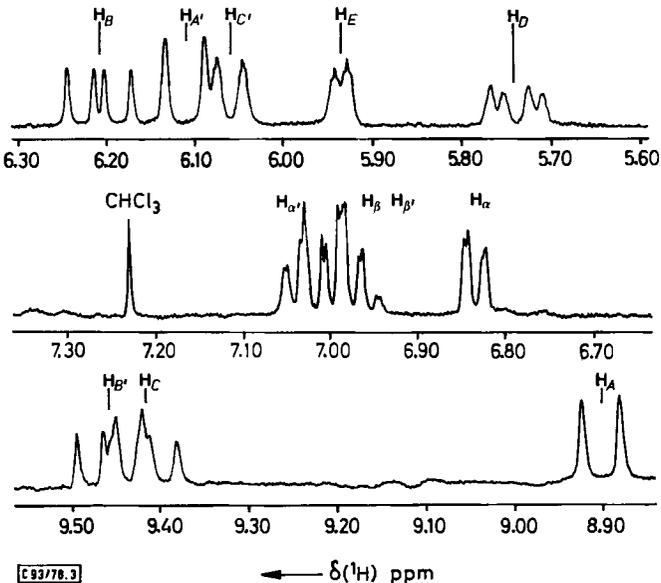


Abb. 3. 360-MHz-Spektren von 3

Das Spektrum von 9,11-Bisdehydrobenzo[18]annulen (4) konnte schließlich ohne Komplikationen analysiert werden, wobei die Zuordnung der Resonanzfrequenzen im Benzolteil wieder auf der für die α -Protonen angenommenen Linienverbreiterung durch Fernkopplung zum Annulerring basiert.

Bei allen Verbindungen ist die Zuordnung der Resonanzfrequenzen im Annulenteil aufgrund der zu erwartenden Ringstromeffekte für die chemischen Verschiebungen (1, 3 paratrop, 2, 4 diatrop) und der gemessenen 3J -Werte eindeutig.

Diskussion

A) Die Q -Werte

Tab. 2 zeigt die ermittelten Q -Werte^{2,7)} für die Annulenstrukturen der Systeme 2–4 sowie die theoretischen Daten des [14]-, [16]- und [18]Annulens der „offenen“ Geometrie, wie sie von uns früher berechnet wurden²⁾. Der Q -Wert des Monodehydro-[12]annulens konnte wegen der Entartung des AA'BB'-Systems in 1 nicht bestimmt werden.

Tab. 2. SCF- π -Bindungsordnungen $P_{\mu\nu}$ und Q -Werte²⁾ der Bisdehydrobenzoannulene 2–4

	$P_{\alpha,\beta}$	$P_{\beta,\beta'}$	$Q_{\text{gef.}}^{\text{a)}$	$Q_{\text{gef.}}(\text{korr.})^{\text{b)}$	$Q_{\text{ber.}}$
2	0.722	0.616	1.171	1.139	1.143
2a	0.736	0.624	1.179	1.147	1.143
3	0.679, 0.671	0.657	1.033, 1.021	0.986	1.016
4	0.688	0.593	1.160	1.108	1.108

^{a)} Exp. Fehler ± 0.03 . — ^{b)} Vgl. Text.

In allen Fällen findet man den Q -Wert in der erwarteten Größenordnung, mit $Q > 1.100$ für die $(4n + 2)$ - π -Systeme in 2 und 4 und einem deutlich kleineren Wert von 1.033 für das $4n$ - π -System in 3. Wegen der unsymmetrischen Struktur von 3 erhält man hier zwei Q -Werte, die jedoch innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmen. Damit sind die $(4n + 2)$ - π -Systeme als cyclisch delokalisiert ausgewiesen, während 3 deutlich eine Sonderstellung einnimmt. Ob hier allerdings im Grundkörper cyclische Delokalisation und damit antiaromatischer Charakter vorliegt, ist allein aufgrund des gefundenen Q -Wertes nicht eindeutig zu beantworten, da im Rahmen unseres Modells für diese Elektronenzahl (16) das cyclische $4n$ - π -System und das offenkettige Olefin bereits sehr ähnliche Q -Werte besitzen (1.016 bzw. 1.032²⁾). Daneben muß sowohl für die theoretischen wie die experimentellen Q -Werte mit Abweichungen gerechnet werden. So dürfte einmal die Einführung der Dreifachbindungen die theoretischen Q -Werte geringfügig beeinflussen. Zum anderen muß man annehmen, daß sterische Wechselwirkungen zwischen den α -Protonen am Sechsring und den β -Protonen am Annulerring die vicinalen Kopplungskonstanten verändern. In der planaren Struktur dürfte diese Störung derjenigen zwischen den Protonen in 4- und 5-Stellung des Phenanthrens (5)⁸⁾ ähnlich sein. Korrigiert man daher $J(\alpha,\beta)$ um -0.30 Hz^{8a)}, so resultieren für 2–4 Q -Werte von 1.139, 0.986 und 1.108, die nun für das Bisdehydro-[16]annulen deutlich $4n$ -Charakter anzeigen.

B) Chemische Verschiebungen

Die aufgrund der Q -Werte erkennbaren Unterschiede in der elektronischen Struktur der Annulenringe in 2–4 werden durch die relative Lage der Resonanzfrequenzen in den Benzosystemen bestätigt, die zusätzlich auch Aussagen über die Bindungssituation in 1 erlauben. Da wir bei allen Systemen nach bisherigen Befunden^{6,9)} mit konformativer

Beweglichkeit im Annulerring rechnen müssen, ziehen wir zum Vergleich hier nur Daten derjenigen Protonen heran, die auch bei möglichen dynamischen Prozessen ihre Position außerhalb des Annulerrings beibehalten. Dazu gehören neben den α - und β -Protonen am Sechsring die Protonen an der zur Acetylengruppierung benachbarten *cis*-Doppelbindung [H_C (für 1–2a), H_E (für 3 und 4), CH_3 (für 1, 2a und 3)]. Wie Abb. 4 demonstriert, findet man in der Reihe 1–4 mit wechselnder relativer Abschirmung und Entschirmung die erwartete Alternanz von paratropem und diatropem Verhalten. Wegen der ähnlichen Struktur der Verbindungen wird der Einfluß der Dreifachbindungen auf

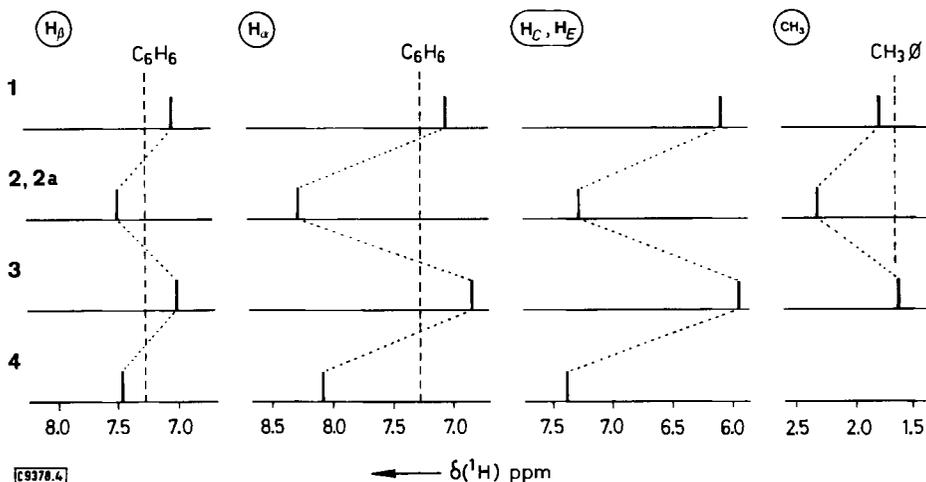


Abb. 4. Abhängigkeit der Resonanzfrequenzen der α - und β -Protonen, der Protonen H_C und H_E sowie der CH_3 -Protonen in den Dehydrobenzoannulenen 1–4 vom paratropem bzw. diatropem Charakter des Annulerrings

die Resonanzfrequenzen bei diesem Vergleich weitgehend eliminiert. Für die β -Protonen am Sechsring ist der Beitrag des Annulerrings zur chemischen Verschiebung wegen der größeren Entfernung geringer (± 0.22 ppm). Für die α -Protonen und die Protonen H_C und H_E liegt er in der gleichen Größenordnung (± 0.6 – 0.7 ppm). Interessant ist, daß der Mittelwert aller α -Resonanzen im Vergleich zum Standard Benzol bei tieferem Feld liegt als derjenige der β -Resonanzen, der praktisch mit dem Benzolwert übereinstimmt: $\delta_\alpha = 7.57$, $\delta_\beta = 7.26$, $\delta_{\text{Benzol}} = 7.27$. Hier zeigt sich der bereits oben erwähnte van-der-Waals-Effekt vom Phenanthrenotyp, der zu einer zusätzlichen Tieffeldverschiebung in der α -Position führt ($\Delta\delta$ bei Phenanthren ca. 0.9 ppm¹⁰). Die Beobachtung stützt daher die oben für die Kopplungskonstanten vorgenommene Korrektur.

Nachdem somit feststeht, daß die untersuchten Dehydrobenzoannulene einen diamagnetischen bzw. paramagnetischen Ringstromeffekt besitzen, gehen wir der Frage nach, inwieweit dieser in den Benzoannulenen gegenüber seinem Betrag in den entsprechenden Annulenen reduziert ist. Dies läßt sich für die $(4n + 2)$ -Systeme 2a und 4 durch einen Vergleich mit den Daten der Modellsysteme 6⁹) und 7¹¹) klären. Daß Benzoanellierung mit einer beträchtlichen Abnahme diatropen Verhaltens verbunden ist, wird anhand von Abb. 5 deutlich, nach der beim Übergang von 6 zu 2a bzw. 7 zu 4 alle „äußeren“

Protonen abgeschirmt und die „inneren“ Protonen entschirmt werden. Bezieht man auf $\delta = 6.50$ als olefinischen Standardwert für die Ringprotonen¹²⁾ und auf $\delta = 2.00$ als Standard für die Methylresonanz in ähnlicher Umgebung in einem nichtcyclischen System⁴⁾, so erhält man Werte zwischen 20 und 40% für den verbliebenen Ringstromeffekt im Annulerring von **2a**. Eine analoge Betrachtung für das Verbindungspaar **7/4** liefert 20% (H_A, H_C, H_D) bzw. 50 (H_B) und 40% (H_E). Für H_B in **4** wäre zusätzlich der oben erwähnte van-der-Waals-Effekt (Tiefeldverschiebung von 0.3 ppm) und für H_E in **7** der Einfluß der Methylgruppe (Hochfeldverschiebung von 0.3 ppm¹⁸⁾) zu berücksichtigen. Man erhält dann korrigierte Werte von 32 bzw. 35%, die zwar quantitativ noch keine Übereinstimmung liefern, aber die Richtung der Abweichung korrekt beschreiben. Zusatzeffekte für H_A (Anisotropie der Etherbrücke¹⁹⁾ in **6** und **7**, Einfluß des Benzolringes in **2a** und **4**), die sich nach Modellen auf der Grundlage der *McConnell-Gleichung*²⁰⁾ und der *Johnson-Bovey-Tabellen*²¹⁾ abschätzen lassen, ändern das Ergebnis nicht signifikant. Für **4** kann man ferner den Verlust an Diatropie auf der Grundlage von δ_E und – wegen der ähnlichen Partialstruktur (vgl. unten) – der Resonanz der „äußeren“ Protonen im [18]Annulen ($\delta = 9.25^6)$) errechnen. Auch dabei erhält man einen Restbetrag von 30%.

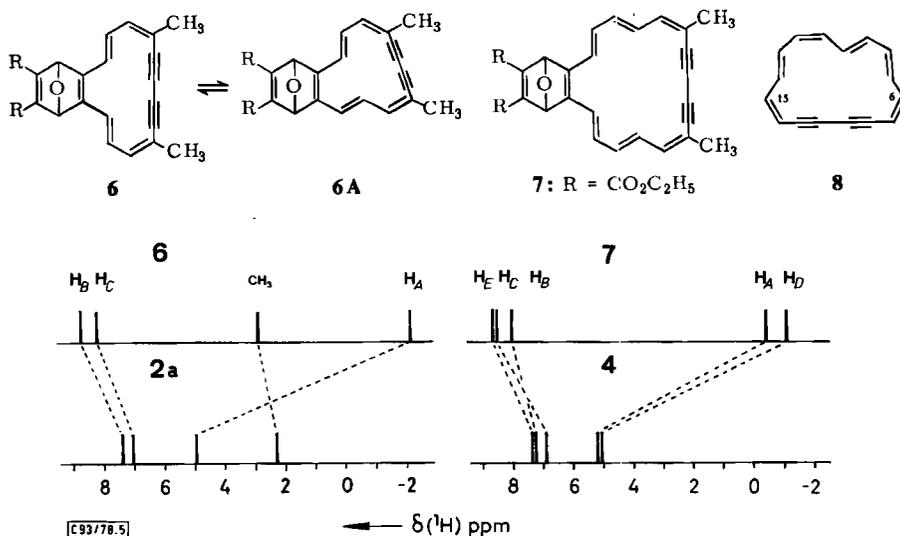


Abb. 5. Vergleich der Protonenresonanzfrequenzen in den Verbindungsparen **6/2a** und **7/4**

Übereinstimmend mit früheren Befunden für Benzo[14]-¹⁶⁾ und Benzo[18]annulen¹⁷⁾ kann man daher folgern, daß die Einführung eines Benzokerns auch das diatrophe Verhalten von Bisdehydroannulenen drastisch reduziert, nach unseren Ergebnissen um 70–80%. Da die üblicherweise pauschal als „Ringstromeffekt“ bezeichneten Abschirmeneigenschaften cyclisch delocalisierter π -Systeme zu einem beträchtlichen Teil jedoch auch auf lokalisierte Beiträge zurückgeführt werden können^{22,23)}, besteht zwischen diesen Werten und der durch Benzoanellierung beeinträchtigten cyclischen Delokalisation im Annulerring allerdings kein einfacher Zusammenhang.

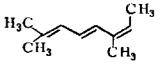
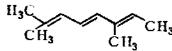
Im Hinblick auf die Vorhersage der Theorie²⁴⁾, daß eine beginnende Bindungsalternanz paratropes Verhalten stärker drosseln sollte als diatropes Verhalten, ist eine ähnliche Betrachtung, wie wir sie oben für die $(4n + 2)$ - π -Systeme angestellt haben, auch für das $4n$ - π -System **3** von Interesse. Allerdings steht in diesem Fall als geeignete Modells substanz, die eingehender untersucht wurde, lediglich das 1,3-Bisdehydro-[16]annulen (**8**)²⁵⁾ zur Verfügung. Immerhin findet man hier für die Protonen 6-H und 15-H, die durch dynamische Prozesse nur indirekt beeinflußt werden (kein Austausch „außen“ \rightleftharpoons „innen“), Resonanzfrequenzen von $\delta = 5.6$ und $\delta = 5.4$, die praktisch bei gleicher Feldstärke liegen wie δ_E und δ_C in **3** ($\delta = 5.94, 6.07$). Eine dramatische Verminderung des paratropen Verhaltens durch Benzoanellierung liegt danach nicht vor. Bestenfalls erhält man eine Reduktion von ca. 50%, wenn man wieder $\delta = 6.50$ als Bezugswert wählt und alle durch die unterschiedliche Struktur bedingten Einflüsse auf die Resonanzfrequenzen vernachlässigt. Dieser, der Theorie scheinbar widersprechende Befund, findet seine Erklärung in der Annahme, daß das $4n$ - π -System per se durch die Einführung der Dreifachbindungen stärker gestört ist als ein $(4n + 2)$ - π -System, so daß die zusätzliche Anellierung des Benzolkerns ohne größere Konsequenzen bleibt. Dafür sprechen auch die Ergebnisse unserer Rechnungen²⁾, die zeigen, daß die höheren $[4n]$ Annulene ($n > 3$) ihrerseits die Elektronenverteilung im Benzolring kaum stärker beeinflussen als offenkettige Olefine. Der Benzolring seinerseits hat dann auf den Bindungszustand der Systeme ebenfalls eine verminderte Wirkung.

C) Die Konformation der Annulenringe in 1—4

Als dynamische Prozesse in Annulenen sind Doppelbindungsverschiebungen und Konformationsumwandlungen bekannt²⁶⁾ und bei den Stammverbindungen besonders eingehend untersucht⁶⁾. Im vorliegenden Fall erwarten wir wegen der Präsenz des Benzolkerns und der Dreifachbindungen lediglich konformative Beweglichkeit, wie sie für ein strukturverwandtes [14]Annulen bereits nachgewiesen wurde⁹⁾.

Eine detaillierte Studie dieser Prozesse für **1—4** erfordert Tieftemperaturmessungen bei hoher Feldstärke, die noch ausstehen. Im Moment können wir daher lediglich versuchen, aus den gemessenen NMR-Parametern der Protonen in den Annulenringen

Tab. 3. Vicinale H,H-Kopplungskonstanten (Hz) im [18]Annulen und in konjugierten Olefinen

	-CH=CH--Fragment		=CH-CH=-Fragment		Lit.
	${}^3J_{cis}$	${}^3J_{trans}$	${}^3J_{cis}$	${}^3J_{trans}$	
[18]Annulen	8.0	13.5	8.0	13.5	6)
	10.17	17.05	7.5–8.5 ⁴⁾	10.41	27)
	—	15.28	—	11.00	14)
	—	15.20	—	11.16	14)

⁴⁾ Dieser Wert folgt aus Ergebnissen für planare 1,3-Cyclohexadien-Systeme (5.5 Hz²⁸⁾) und einer Korrektur von 2.0–3.0 Hz für den Übergang vom cyclischen zum offenkettigen System²⁹⁾

Rückschlüsse auf die bei Raumtemperatur bevorzugte Konformation zu ziehen. Dazu dienen als Vergleichsdaten hauptsächlich die vicinalen H,H-Kopplungskonstanten für cyclisch delokalisierte und acyclisch konjugierte π -Systeme, wie sie in Tab. 3 nach Literaturdaten zusammengestellt sind. Vergleicht man damit die für 1–4 gefundenen Werte (Tab. 1), die in drei Gruppen vom Betrag 15.3–16.4 Hz, 10.9–11.2 Hz, bzw. 5.6–7.3 Hz fallen, so zeigt sich bereits, daß die π -Bindungen in den Dehydro- und Bisdehydrobenzoannulenen 1–4 stark lokalisiert sein müssen, da es sich bei der ersten und letzten Gruppe offenbar um Kopplungen handelt, wie sie für ${}^3J_{trans}$ -Werte an Doppelbindungen einerseits und für ${}^3J_{cis}$ -Werte im Fragment =CH–CH= andererseits typisch sind. Die mittlere Gruppe kommt dem Betrag nach sowohl für ${}^3J_{cis}$ im Fragment –CH=CH– als auch für ${}^3J_{trans}$ im Fragment =CH–CH= in Frage.

Obwohl Dreiding-Modelle im folgenden nicht vorbehaltlos zu Rate gezogen werden können, da die CCC-Winkel an Dreifachbindungen bekanntlich sehr flexibel sind^{30,31}, darf man nach Modellbetrachtungen folgern, daß eine planare Struktur für 1 erhebliche Spannungsenergie besitzen sollte. Die Existenz anderer Konformationen ist daher wahrscheinlicher. Als statisches Modell bietet sich 1 A an, das dann in einem isodynamischen Gleichgewicht mit 1 B vorliegen muß, um der bei Raumtemperatur beobachteten effektiven Molekülsymmetrie C_{2v} zu genügen. Aus den Kopplungskonstanten kann man auf eine gewisse Torsion um die C-10,C-11-Bindung schließen, da $J(B,C)$ mit 7.3 Hz kleiner ist als der Mittelwert $(10.4 + 8.0)/2 = 9.2$ Hz, den man für ein Gleichgewicht 1 A \rightleftharpoons 1 B nach Tab. 3 fordern müßte. Auch $J(A,C)$ ist mit -1.44 Hz deutlich negativer als es die analoge Kopplung im planaren System sein sollte^{14,27}, was auf einen erhöhten π -Anteil, bedingt durch die erwähnte Bindungstorsion, deutet.

Die Hypothese 1 A \rightleftharpoons 1 B findet zusätzliche Unterstützung in den Verschiebungsdaten. Einmal wird ein Rest von paratropem Verhalten in der Abschirmung der Benzolprotonen (vgl. Abb. 4) und der Hochfeldverschiebung für H_C erkennbar. Dies zeugt von cyclischer Delokalisation und damit nur begrenzter Konjugationshinderung durch Torsionen um CC-Bindungen. Zum anderen sind H_A und H_B stark entschirmt. Beide Kerne müssen daher in das Ringinnere gelangen, wie bei 1 A \rightleftharpoons 1 B möglich. Ein Gleichgewicht 1 \rightleftharpoons 1 C zwischen zwei symmetrischen aber energetisch verschiedenen Konformeren kann deshalb als wenig wahrscheinlich gelten, da dann eine Form dominieren und nur einer der beiden Kerne entschirmt sein sollte. Bereits ein ΔG° von 1 kcal/mol zugunsten der einen oder anderen Form, mit dem man sicher rechnen kann, würde eine Verteilung von 85:15 und damit ein $\Delta\delta(A,B)$ von wenigstens 1 ppm oder mehr zur Folge haben.

Im Fall von 2 und 2a sind alle Daten mit der angegebenen planaren Konformation gut vereinbar. Besonders die starke Abschirmung von H_A – trotz der Lage im entschirmenden Bereich der Dreifachbindungen^{32,33} – zeigt an, daß eine mögliche unsymmetrische Form 2 A (im Gleichgewicht mit 2 B) geringere Bedeutung hat. Vorläufige Tieftemperaturmessungen ergaben zwischen $+30$ und -115°C für H_A eine weitere Abschirmung von ca. 0.35 ppm, während alle anderen Resonanzen, einschließlich der α -Protonen am Sechsring, um ≤ 0.15 ppm nach tieferem Feld wandern. Dies kann als Hinweis auf die Existenz der energiereicheren Konformation 2 A (2 B) gedeutet werden, in der H_A entschirmt wäre. Diese Interpretation erfährt eine wesentliche Stütze durch den

Nachweis des Gleichgewichts $6 \rightleftharpoons 6A$ ⁹⁾. Dort ist die Energiebarriere zwischen den beiden Isomeren offensichtlich höher als im vorliegenden Fall, da $6 \rightleftharpoons 6A$ bereits bei -60°C auf der NMR-Zeitskala „eingefroren“ ist, während wir im Fall von **2** auch bei -115°C noch keine Linienverbreiterung beobachten konnten. Auch eine größere Enthalpiedifferenz ΔG° zwischen beiden Isomeren im Fall von **2** und **2A** könnte dieses Ergebnis erklären.

Dieser zwischen **2** und **6** beobachtete Unterschied zeigt, daß bereits relativ geringe strukturelle Änderungen für die Energetik der intramolekularen dynamischen Prozesse nicht ohne Folgen bleiben. Interessant ist in diesem Zusammenhang auch, daß selbst zwischen **2** und **2a** Differenzen in den δ -Werten der Annulenprotonen $H_A - H_C$ gefunden werden, die über einen möglichen Lösungsmittelleffekt hinausgehen. Die Tatsache, daß H_A in der Methylverbindung um 0.47 ppm entschirmt ist und H_B sowie H_C um 0.16 bzw. 0.19 ppm abgeschirmt sind, läßt vermuten, daß hier die Konformation **2A** ($D = \text{CH}_3$) bzw. **2B** ($D = \text{CH}_3$) größeres Gewicht hat. In die gleiche Richtung weist der Gang der Kopplung $J(B, C)$. Ein Nachweis von **2A** (**2B**) durch Tieftemperaturmessungen (bis -80°C) war jedoch auch bei **2a** bisher nicht möglich⁴⁾.

Für **3** scheint bemerkenswert, daß trotz der größeren Flexibilität, die der Annulenring hier aufgrund der höheren Ringgliederzahl besitzen muß, offenbar eine weitgehend planare Konformation eingenommen wird. Mit der bereits gezeigten Form **3** sind alle vicinalen Kopplungskonstanten sowie die Protonenresonanzfrequenzen im Einklang. Dieser Befund läßt vermuten, daß die $4n$ -Destabilisierung – in Übereinstimmung mit theoretischen Voraussagen³⁴⁻³⁶⁾ – erstens geringer als bei kleineren $4n-\pi$ -Systemen und zweitens durch die weitgehende Doppelbindungsfixierung drastisch reduziert ist. Möglicherweise profitiert das planare System dann bereits wieder von der Konjugation lokaler π -Einheiten. Die Bevorzugung der planaren Struktur wäre sonst schwer verständlich, da nach dem Modell nichtplanare, spannungsfreie Konformationen möglich sein sollten. Wegen der schon erwähnten Flexibilität der CCC-Winkel ist es allerdings fraglich, ob eine planare Konformation überhaupt größere Spannungsenergie besitzen muß, so daß dieses Argument hier weniger Gewicht hat. Betont werden muß freilich, daß wir geringe Gleichgewichtskonzentrationen an anderen Konformeren – planar^{2,5)} oder nichtplanar – nicht ausschließen können.

Auch für das Bidehydro[18]annulen-Gerüst in **4** kann man aufgrund der $J(H, H)$ -Daten auf eine planare Konformation schließen, die, wie die Formel **4** zeigt, der des [18]Annulens^{6,37)} entspricht. Anhand der chemischen Verschiebungen können wir jedoch vermuten, daß geringe Gleichgewichtskonzentrationen anderer Konformerer vorliegen. So würde man für **4** allein statt der gefundenen Relation $\delta_E > \delta_B$ die umgekehrte Reihenfolge erwarten, da H_B in Nachbarschaft zum Benzolring entschirmt und H_E durch die Anisotropie der Dreifachbindung^{32,33)} abgeschirmt sein sollte. Auch die im Vergleich zu δ_E relativ hohe Lage der H_C -Resonanz ist mit der Konformation **4** schwer zu erklären. Über Art und Konzentration der anderen Konformerer müssen zukünftige Untersuchungen Aufschluß geben.

Herrn Dr. *W. Herrig* danken wir für die Ausführung von Tieftemperaturmessungen und Herrn Dr. *J. Runsink* für Hilfe bei einigen Rechnungen. Die Möglichkeit zur Aufnahme von 270- und 360-MHz-Spektren verdanken wir Herrn Prof. Dr. *R. Kosfeld*, Aachen, und Herrn Prof. Dr.

J. Dabrowski, Heidelberg. D. Mondeshka dankt der *Alexander-von-Humboldt-Stiftung* für ein Stipendium, N. Darby und T. M. Cresp danken dem *Science Research Council* und der *Royal Society* für finanzielle Unterstützung. Für die Förderung der Arbeit durch Sachmittel gilt unser Dank schließlich der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*.

Experimenteller Teil

Für alle NMR-Messungen dienten entgaste Lösungen; Solvens und Konzentration sind in Tab. 1 angegeben. Die Spektren wurden mit einem Varian HA-100 Spektrometer bei 100 MHz-Meßfrequenz im Frequenzsweep-Verfahren registriert. Die experimentellen Linienfrequenzen erhielt man als arithmetische Mittelwerte aus jeweils 10 Einzelmessungen, die Meßfehler betrugen 0.05–0.10 Hz. Die bei der iterativen Analyse erzielte Standardabweichung zwischen berechneten und experimentellen Frequenzen enthält Tab. 1. Messungen bei 60 und 90 MHz-Meßfrequenz wurden mit den Geräten WP-60, Bruker-Physik, bzw. EM-390, Varian GmbH, ausgeführt, diejenigen bei 270 und 360 MHz mit Geräten der Fa. Bruker.

Über die Synthese der untersuchten Verbindungen wurde an anderer Stelle berichtet (1^{5a}), 2–4^{5b}).

Literatur

- 1) XXVI. Mittel.: H. Günther, M.-E. Günther, D. Mondeshka und H. Schmickler, *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 165.
- 2) D. Cremer und H. Günther, *Liebigs Ann. Chem.* **763**, 87 (1972).
- 3) ^{3a}) H. Vogler und G. Ege, *Tetrahedron* **32**, 1789 (1976). – ^{3b}) G. Ege und H. Vogler, ebenda **31**, 569 (1975).
- 4) Vgl. etwa R. T. Weavers und F. Sondheimer, *Angew. Chem.* **86**, 157 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 141 (1974).
- 5) ^{5a}) R. H. Wightman und F. Sondheimer, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4191. – ^{5b}) N. Darby, T. N. Cresp und F. Sondheimer, *J. Org. Chem.* **42**, 1960 (1977).
- 6) J. F. M. Oth, *Pure Appl. Chem.* **25**, 573 (1971).
- 7) Der Q-Wert ist der Quotient $P_{\alpha,\beta}/P_{\beta,\beta'}$ der nach $P_{\mu\nu} = 0.104 \cdot {}^3J_{\mu\nu} - 0.120$ anhand der gemessenen vicinalen H,H-Kopplungskonstanten ${}^3J_{\mu\nu}$ im Sechsring von Benzoannulenen ermittelten SCF-Bindungsordnungen $P_{\mu\nu}$. Er ist für den elektronischen Grundzustand des betreffenden Annulens charakteristisch²⁾.
- 8) ^{8a}) M. A. Cooper und S. L. Manatt, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 6325 (1969). – ^{8b}) M. A. Cooper und S. L. Manatt, ebenda **92**, 4646 (1970). – ^{8c}) J. B. Pawliczek und H. Günther, *Tetrahedron* **26**, 1755 (1970).
- 9) R. T. Weavers und F. Sondheimer, *Angew. Chem.* **86**, 165 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 149 (1974).
- 10) C. Reid, *J. Mol. Spectrosc.* **1**, 18 (1957).
- 11) R. H. Wightman, T. M. Cresp und F. Sondheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 6052 (1976), und unpublizierte Daten.
- 12) Im Gegensatz zu dem häufig verwendeten Wert von $\delta = 5.8$ als typische Resonanzfrequenz olefinischer Protonen¹³⁾ benutzen wir hier einen Wert von $\delta = 6.50$, der den experimentellen Daten in konjugierten Olefinen besser gerecht wird. Zugrundegelegt wurden Resultate für 1,3,5-Hexatriene¹⁴⁾, 1,3,5-Cycloheptatrien ($\delta_{3,4}$)¹⁵⁾ sowie nicht-cyclisch konjugierte Vorstufen verschiedener Benzoannulene^{4,16,17)}.
- 13) T. Schaefer und W. G. Schneider, *Can. J. Chem.* **41**, 966 (1963).
- 14) P. Albriksen, A. V. Cunliffe und R. K. Harris, *J. Magn. Reson.* **2**, 150 (1970).
- 15) H. Günther und R. Wenzl, *Z. Naturforsch., Teil B* **22**, 389 (1967).
- 16) U. E. Meissner, A. Gensler und H. A. Staab, *Angew. Chem.* **88**, 374 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 365 (1976).
- 17) U. E. Meissner, A. Gensler und H. A. Staab, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 3.
- 18) L. M. Jackman und S. Sternhell, *Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry*, 2. Aufl., S. 185, Pergamon Press, Oxford 1969.
- 19) J. B. Lambert und J. E. Goldstein, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5689 (1977).
- 20) H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **27**, 226 (1957).

- ²¹⁾ C. E. Johnson und F. A. Bovey, *J. Chem. Phys.* **29**, 1012 (1958); vgl. auch J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Bd. 1, Pergamon Press 1965.
- ²²⁾ J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **41**, 2559 (1964).
- ²³⁾ M. Barfield, D. M. Grant und D. Ikenberry, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 6956 (1975).
- ²⁴⁾ J. A. Pople und K. G. Untch, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 4811 (1966).
- ²⁵⁾ I. C. Calder, Y. Gaoni, P. Garratt und F. Sondheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4954 (1968).
- ²⁶⁾ F. Sondheimer, *Acc. Chem. Res.* **5**, 81 (1972).
- ²⁷⁾ R. T. Hobgood jr. und J. H. Goldstein, *J. Mol. Spectrosc.* **12**, 76 (1964).
- ²⁸⁾ H. Günther und H.-H. Hinrichs, *Liebigs Ann. Chem.* **706**, 1 (1967).
- ²⁹⁾ M. A. Cooper und S. L. Manatt, *Org. Magn. Reson.* **2**, 511 (1970).
- ³⁰⁾ J. Haase und A. Krebs, *Z. Naturforsch. Teil A* **27**, 624 (1972).
- ³¹⁾ R. Destro, T. Pilati und M. Simonetta, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 658 (1975).
- ³²⁾ J. A. Pople, *Discuss. Faraday Soc.* **34**, 7 (1962).
- ³³⁾ F. B. Mallory und M. B. Baker, *Chem. Eng. News* **53**, 27 (1975).
- ³⁴⁾ M. J. S. Dewar und G. L. Gleicher, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 685 (1965).
- ³⁵⁾ H. P. Figeys, *Topics in Carbocyclic Chemistry*, D. Lloyd, Herausg., Logos Press, London 1969.
- ³⁶⁾ L. J. Schaad und B. A. Hess jr., *J. Chem. Educ.* **51**, 640 (1974), und dort zitierte Literatur.
- ³⁷⁾ J. Bregman, F. L. Hirshfeld, D. Rabinovich und G. M. J. Schmidt, *Acta Crystallogr.* **19**, 227 (1965).

[93/78]