

Chem. Ber. 119, 837–843 (1986)

Hydrierwärmen, 6<sup>1)</sup>**Resonanzenergie kondensierter [4n]Annulene***Wolfgang R. Roth*<sup>\*a</sup>, *Hans-Werner Lennartz*<sup>a</sup>, *Emanuel Vogel*<sup>\*b</sup>,  
*Markus Leiendecker*<sup>b</sup> und *Masaji Oda*<sup>c</sup>Abteilung für Chemie der Universität Bochum<sup>a</sup>,  
Postfach 102 148, D-4630 Bochum 1,Institut für Organische Chemie der Universität Köln<sup>b</sup>,  
Greinstr. 4, D-5000 Köln 41, undDepartment of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University<sup>c</sup>,  
Toyonaka, Osaka 560, Japan

Eingegangen am 19. Juli 1985

Durch Bestimmung der Hydrierwärme wird für das Bicyclo[6.2.0]decapentaen (**1**) eine Resonanzenergie von +3.7 kcal/mol ermittelt. Dieser Befund steht im Widerspruch zu dem aufgrund von theoretischen Betrachtungen erwarteten antiaromatischen Charakter von **1**.

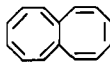
**Heats of Hydrogenation, 6<sup>1)</sup>****Resonance Energy of Fused [4n]Annulenes**

From heat of hydrogenation measurements a resonance energy of +3.7 kcal/mol has been derived for bicyclo[6.2.0]decapentaene (**1**). This value is at variance with the antiaromatic character expected for **1** from theoretical considerations.

Theoretische Überlegungen<sup>2)</sup> lassen erwarten, daß die Fusion von zwei antiaromatischen [4n]Annulenen zu Systemen führt, die trotz Gegenwart eines Hückel-Perimeters antiaromatischen Charakter besitzen. Die Grundkörper von zwei Vertretern dieser Verbindungsklasse sind in den letzten Jahren zugänglich geworden, das Bicyclo[6.2.0]decapentaen (**1**)<sup>3)</sup> und das Octalen (**2**)<sup>4)</sup>.



1













2

Im Gegensatz zu **2** besitzt **1** eine planare Struktur, wie durch die Röntgenstruktur des 9,10-Diphenyl-Derivats gezeigt werden konnte<sup>5)</sup>. Diese Beobachtung ist als Ausdruck des aromatischen Charakters von **1** gedeutet worden. *Allinger*<sup>6)</sup> hat dieser Interpretation widersprochen und darauf hingewiesen, daß die Planarität von **1** bereits durch die Dimethylen-cyclobuten-Subeinheit erzwungen wird. Aufgrund der von *Allinger* unter Einbeziehung von Kraftfeld- und SCF-Rechnungen

durchgeführten Analyse sollte das Molekül eine antiaromatische Destabilisierung von  $-4$  kcal/mol aufweisen. Wir haben jetzt eine experimentelle Überprüfung dieser Voraussage durch die Bestimmung der Hydrierwärmen von **1** sowie von **2** vorgenommen.

Kalorimeter, Meßmethode sowie Genauigkeit sind in Lit.<sup>7)</sup> beschrieben, die Daten der einzelnen Messungen in Tab. 2 zusammengestellt. Die katalytische Hydrierung von **1** führt zu zwei Produkten, die als das *cis*- (**10**) bzw. *trans*-Bicyclo[6.2.0]decan (**11**) identifiziert wurden<sup>8)</sup>. Da die Bildungsenthalpien dieser Reduktionsprodukte nicht bekannt sind, wurden sie Kraftfeld-Rechnungen entnommen, so daß die hieraus abgeleitete Bildungsenthalpie von **1** „pseudo-experimentellen“ Charakter besitzt. Im Hinblick auf die Zuverlässigkeit der Methode bei gesättigten Kohlenwasserstoffen<sup>9)</sup> dürfte der Fehler jedoch in der Fehlerbreite der Methode liegen.

Tab. 1. Bildungsenthalpien und Resonanzenergien (RE) einiger Polyene

		$\Delta H_f^\circ$ (g) exp. (kcal/mol)	$\Delta H_f^\circ$ (g) ber. <sup>a)</sup> (kcal/mol)	RE (kcal/mol)	Lit.
<b>1</b>		122.9	126.55	3.7 -4.0	d. A. <sup>6)</sup>
<b>3a</b>		71.13 <sup>b)</sup>	71.56	0.4	
<b>3b</b>		85.0	80.36	-4.6	
<b>4</b>		80.4	80.76	0.4 -2.7	d. A. <sup>12)</sup>
<b>5</b>		48.8	48.95	0.2	d. A.
<b>6</b>		17.20 <sup>c)</sup>	17.29	0.1	
<b>2a</b>		131.8	132.74	0.9	d. A.
<b>2b</b>		?	133.59		
<b>2c</b>		?	175.58		
<b>2d</b>		152	148.32	-4	

<sup>a)</sup> Modifiziertes MM2-Kraftfeld<sup>10)</sup>. — <sup>b)</sup> Lit.<sup>13)</sup>. — <sup>c)</sup> Ber. mit Hilfe von Lit.<sup>14)</sup>.

Die Resonanzenergie ist definiert als die Differenz der experimentell ermittelten Bildungsenthalpie und der eines additiv aus lokalisierten Zweizentrenbindungen aufgebauten Modells. Für die Berechnung des Modells hat sich ein an 1,3-Butadien

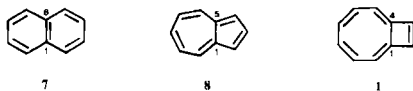
justiertes Kraftfeld bewährt, mit dem direkt die auf das 1,3-Butadien normierten Resonanzenergien erhalten werden<sup>10</sup>.

Wie Tab. 1 zeigt, besitzt das Bicyclo[6.2.0]decapentaen (1) keinen antiaromatischen Charakter; dem System muß vielmehr aufgrund seiner Hydrierwärme eine Resonanz-Stabilisierung von + 3.7 kcal/mol zugesprochen werden.

Es bietet sich an, diesen Wert mit der Resonanzenergie seiner beiden Bausteine, des Cyclooctatetraens und des 3,4-Dimethylcyclobutens, zu vergleichen. In seiner nichtplanaren Grundzustandsgeometrie **3a** besitzt das Cyclooctatetraen keine antiaromatische Destabilisierung (s. Tab. 1). Das ändert sich jedoch, wenn wir die planare Struktur **3b** betrachten. Akzeptiert man, daß diese Struktur den Übergangszustand bei der  $\pi$ -Bindungsverschiebung im Molekül darstellt, so läßt sich seine Energie mit der von *Anet* sowie *Oth*<sup>11</sup> für diesen Proe beobachteten Barriere von  $\Delta H^* = 13.9$  kcal/mol ableiten. Ein Vergleich der so ermittelten experimentellen Bildungsenthalpie mit dem für **3b** berechneten Wert macht die erwartete Antiaromatizität sichtbar. Die Destabilisierung von -4.6 kcal/mol (s. Tab. 1) stimmt gut mit dem von *Oth*<sup>11b</sup>) auf unabhängigem Weg abgeleiteten Wert von -4.0 kcal/mol überein. Es ist daher bemerkenswert, daß im Bicyclo[6.2.0]decapentaen (1), in dem ebenfalls ein planarer Achtring vorliegt, keine Destabilisierung sondern eine Stabilisierung beobachtet wird.

Dieser Effekt ist nicht durch den zweiten Moleklbaustein von **1**, das Dimethylcyclobuten (**4**), bedingt. Wie die Hydrierwarmemessungen von **4**, **5** und **6**, bei denen jeweils die gleichen Produkte gebildet werden, zeigen, können die Bildungsenthalpien dieser Verbindungen adäquat beschrieben werden, ohne auf eine Resonanzenergie-Korrektur zurückgreifen zu müssen (s. Tab. 1).

Die für **1** beobachtete Diskrepanz zwischen berechneter und „experimentell“ abgeleiteter Resonanzenergie ist nicht durch das zur Bestimmung der Resonanzenergie benutzte Modell bedingt, sondern liegt in der unterschiedlichen Bildungsenthalpie, die für das Bicyclo[6.2.0]decapentaen (1) zugrundegelegt wurde. *Allinger*<sup>6</sup>) benutzt hier einen berechneten Wert, der um mehr als 7 kcal/mol vom experimentellen abweicht. Diese Diskrepanz macht die Schwäche der von *Allinger* vorgeschlagenen Definition der Resonanzenergie deutlich, bei der die Resonanzenergie als eine reine Rechengröße festgelegt wird und damit an die Unzulänglichkeit der Rechenmethode gebunden ist.

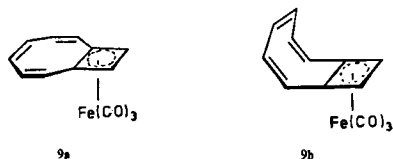


Die Resonanzstabilisierung des Bicyclo[6.2.0]decapentaens (1) ist gegenüber der der isomeren „[10]Annulene“ Naphthalin (**7**) (RE = 40.7 kcal/mol)<sup>1)</sup> und Azulen (**8**) (RE = 16.1 kcal/mol)<sup>1)</sup> mit RE = 3.7 kcal/mol vergleichsweise bescheiden. Diese Zahlen stehen jedoch in qualitativer Übereinstimmung mit PMO-Betrachtungen<sup>15</sup>), die dem Naphthalin durch die bindende 1,6-Wechselwirkung eine Resonanzenergie zuweisen, die doppelt so groß ist wie die des Azulens. Letzteres sollte infolge des nichtbindenden Charakters der 1,5-Wechselwirkung die

inhärente Resonanzenergie des [10]Annulens aufweisen, während im Bicyclo[6.2.0]decapentaen (**1**) durch den antibindenden Charakter der 1,4-Wechselwirkung ein Rückgang der Resonanzenergie auf die eines offenkettigen Polyens ( $RE = 0$  kcal/mol) erwartet wird. Der antibindende Charakter der 1,4-Bindung manifestiert sich hier überzeugend in der ungewöhnlichen Länge dieser Bindung von  $1.535 \text{ \AA}$ <sup>5)</sup>, und diese Bindungslängenaufweitung dürfte für die tatsächlich beobachtete positive Resonanzenergie von  $3.7$  kcal/mol verantwortlich sein.

Im Einklang mit obigen Befunden stehen auch neuere theoretische Untersuchungen von Cremer<sup>16)</sup>, der für **1** eine Resonanzenergie von  $+4$  kcal/mol berechnet.

Bemerkenswert ist auch die Struktur des von **1** sich ableitenden Tricarbonyl-eisen-Komplexes **9**<sup>3b)</sup>, der gemäß Röntgenstruktur (s. ORTEP-Diagramm Fig. 1 b)<sup>17)</sup> einen fast planaren Annulen-Liganden besitzt. Wie die Bindungslängen des Annulenperimeters zeigen, haben wir es mit einem Derivat eines Cyclobutadien-Tricarbonyl-eisen-Komplexes **9a** zu tun. Das Eisen ist über den Vierring gebunden, und der Achtring liegt als Cyclooctatrien vor.



Auf der anderen Seite deutet die planare Struktur des Komplexes an, daß nach wie vor gewisse Wechselwirkungen zwischen den  $\pi$ -Bindungen von Acht- und Vierring bestehen; andernfalls sollte unter Freisetzung von ca.  $2$  kcal/mol Ringspannung ein Übergang in die abgewinkelte Struktur **9b** erfolgen.

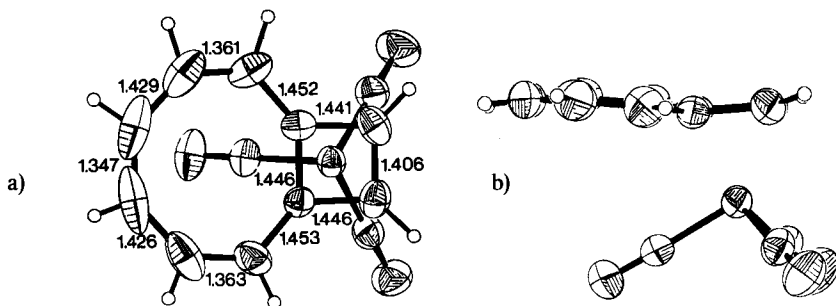
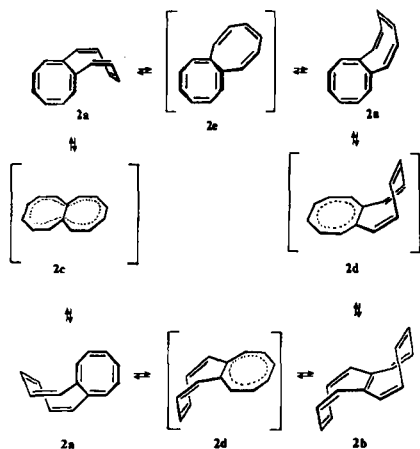


Abb. 1. ORTEP-Diagramm des Bicyclo[6.2.0]decapentaen-Tricarbonyl-eisen-Komplexes (**9**) a) Aufsicht; b) Seitenansicht

Was das Octalen (**2**) angeht, so ist die Frage einer möglichen Resonanzstabilisierung weniger eindeutig zu beantworten. Erwartungsgemäß zeigt der nichtplanare Grundzustand **2a**<sup>4b)</sup> keine außerhalb der Fehlergrenze liegende Stabilisierung (s. Tab. 1). Wenn überhaupt, dann ist ein Resonanzeffekt nur für das planare System **2c** zu erwarten.

Durch Analyse der Temperaturabhängigkeit des  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrums konnte *Oth*<sup>4b)</sup> für das Octalen **2a** zwei dynamische Prozesse identifizieren: einmal die schnell verlaufende Inversion des Cyclooctatrien-Rings ( $\Delta G^\ddagger = 8 \text{ kcal/mol}$ ) und zum anderen eine wesentlich langsamere Reaktion ( $\Delta G^\ddagger = 20 \text{ kcal/mol}$ ), die eine Bindungsverschiebung beinhaltet und deren Übergangszustand mit der Struktur des planaren Octalens **2c** gleichgesetzt wurde.

In Übereinstimmung mit der nichtplanaren Geometrie von **2** wird im Übergangszustand **2e** des Inversionsprozesses keine Resonanzstabilisierung sichtbar. Die experimentelle Bildungsenthalpie (139.8 kcal/mol) stimmt hier gut mit dem berechneten Wert (141.0 kcal/mol) überein.



Weniger eindeutig ist die Situation für den Prozeß der Bindungsverschiebung. Sollte diese, wie von *Oth* postuliert, über das planare **2c** erfolgen, dann müßte dieser Struktur eine Resonanzstabilisierung von  $151.8 - 175.6 = 23.8 \text{ kcal/mol}$  zugesprochen werden. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten lassen sich jedoch auch über ein Gleichgewicht **2a**  $\rightleftharpoons$  **2b** interpretieren, wobei der Übergangszustand **2d** jetzt eine delokalisierte Cyclooctatetraen-Substruktur enthält, für die wir in Analogie zum Grundkörper eine negative Resonanzenergie erwarten und wie sie in der Tat auch beobachtet wird (s. Tab. 1). Die für **2a** und **2b** berechneten Bildungsenthalpien stehen im Einklang mit dem spektroskopischen Befund, der **2a** als den Grundzustand ausweist<sup>18)</sup>.

Aus der Analyse der Temperaturabhängigkeit seines  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums läßt sich für das Octalen derzeit keine endgültige Aussage über die Resonanzenergie seines  $14\pi$ -Systems machen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung durch Sachmittel.

## Experimenteller Teil

Tab. 2. Daten der Hydrierwärmebestimmung

Substrat	Titration-Geschw. (mol/s × 10 <sup>7</sup> )	Katalysator (g)	H <sub>2</sub> -Verbr. (mol/s × 10 <sup>6</sup> )	Energie (mcal/s)	−ΔH (kcal/mol)	−ΔH <sup>dd</sup> (kcal/mol)
1	0.4704	0.1096 <sup>aa)</sup>	0.2376	6.5036	136.84 <sup>a)</sup>	
1	0.3587	0.1069 <sup>aa)</sup>	0.1782	4.8685	136.63 <sup>a)</sup>	
1	0.3406	0.0504 <sup>aa)</sup>	0.1713	4.6297	135.10 <sup>a)</sup>	135.6 ± 0.8
1	0.3921	0.0619 <sup>aa)</sup>	0.1973	5.3587	135.77 <sup>a)</sup>	
4	0.5821	0.0272 <sup>bb)</sup>	0.1750	5.2664	90.30 <sup>b)</sup>	
4	0.5972	0.0337 <sup>bb)</sup>	0.1807	5.4188	89.96 <sup>b)</sup>	89.8 ± 0.3
4	0.5853	0.0272 <sup>bb)</sup>	0.1773	5.3256	90.12 <sup>b)</sup>	
5	0.9988	0.0128 <sup>aa)</sup>	0.1978	5.7710	58.36 <sup>c)</sup>	
5	0.9795	0.0136 <sup>bb)</sup>	0.1976	5.7349	58.04 <sup>c)</sup>	58.2 ± 0.2
5	0.6929	0.0174 <sup>bb)</sup>	0.1387	4.0871	58.93 <sup>c)</sup>	
2	0.2434	0.0388 <sup>aa)</sup>	0.1493	3.8694	158.95 <sup>d)</sup>	
2	0.2649	0.1487 <sup>cc)</sup>	0.1642	4.2296	159.63 <sup>e)</sup>	
2	0.2649	0.1487 <sup>cc)</sup>	0.1687	4.2817	161.60 <sup>f)</sup>	157.2 ± 0.3 <sup>b)</sup>
2	0.2577	0.1487 <sup>cc)</sup>	0.1596	4.1143	159.65 <sup>g)</sup>	

<sup>aa)</sup> Pd/C (10%) in Cyclohexan; <sup>bb)</sup> Pd/C (10%) in Isooctan; <sup>cc)</sup> Pt-Mohr in Cyclohexan.

<sup>dd)</sup> Korrigiert um Lösungsmittel-Effekte mit Hilfe des Doppelbindungs-Inkrementes von ΔH = (+) 0.1 kcal/mol<sup>10)</sup>, nicht jedoch um die Differenz der Verdampfungs- bzw. Sublimationsenthalpie von Substrat und Produkt.

<sup>a)</sup> 10: 80.1%; 11: 19.9%

<sup>b)</sup> 12: 84.9%; 13: 15.1%

<sup>c)</sup> 12: 86.5%; 13: 13.5%

<sup>d)</sup> 14: 86.7%; 15: 13.3%







<sup>e)</sup> 14: 80.2%; 15: 19.2%

<sup>f)</sup> 14: 63.8%; 15: 36.8%

<sup>g)</sup> 14: 80.7%; 15: 19.3%

<sup>b)</sup> Berechnet für 100% 14, wobei für die Differenz der Bildungsenthalpien von 14 und 15 der aus den Kraftfeldrechnungen resultierende Wert von 12.4 kcal/mol verwendet wurde, der gut mit dem aus den Hydrierwärmern der Produktgemische d–g abgeleiteten Wert übereinstimmt.

Tab. 3. Bildungsenthalpien (ΔH<sub>f</sub><sup>g</sup>)<sup>a)</sup> der Hydrierprodukte in kcal/mol

10		−12.53	11		−13.27
12		−9.21	13		−10.53
14		−24.70	15		−37.09

<sup>a)</sup> Berechnet mit modifiziertem MM2-Kraftfeld<sup>10)</sup>.

- <sup>1)</sup> 5. Mitteil.: *W. R. Roth, M. Böhm, H.-W. Lennartz und E. Vogel*, *Angew. Chem.* **95**, 1011 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 1007 (1983); *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1379.
- <sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> *M. Randic*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 444 (1977). — <sup>2b)</sup> *B. A. Hess, L. J. Schaad und I. Agranat*, ebenda **100**, 5268 (1978). — <sup>2c)</sup> *J. Aihara*, ebenda **103**, 5704 (1981).
- <sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> *M. Oda und H. Oikawa*, *Tetrahedron Lett.* **21**, 107 (1980). — <sup>3b)</sup> *E. Vogel, D. Kawka und P. Mues*, *Angew. Chem.* **95**, 1006 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 1003 (1983).
- <sup>4)</sup> <sup>4a)</sup> *E. Vogel, H.-V. Runzheimer, F. Hogrefe, B. Baasner und J. Lex*, *Angew. Chem.* **89**, 909 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 871 (1977). — <sup>4b)</sup> *J. F. M. Oth, K. Müllen, H.-V. Runzheimer, P. Mues und E. Vogel*, *Angew. Chem.* **89**, 910 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 872 (1977).
- <sup>5)</sup> *C. Kabuto und M. Oda*, *Tetrahedron Lett.* **21**, 103 (1980).
- <sup>6)</sup> *N. L. Allinger und Y. H. Yuh*, *Pure Appl. Chem.* **55**, 191 (1983).
- <sup>7)</sup> *W. R. Roth und H.-W. Lennartz*, *Chem. Ber.* **113**, 1806 (1980).
- <sup>8)</sup> *St. W. Staley und T. J. Henry*, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 7612 (1970); *St. W. Staley, G. M. Cramer und A. W. Orvedal*, ebenda **96**, 7433 (1974).
- <sup>9)</sup> *U. Burkert und N. L. Allinger*, *Molekular Mechanics*, ACS Monograph 177, American Chemical Society, Washington 1982.
- <sup>10)</sup> *W. R. Roth, F.-G. Klärner, G. Siefert und H.-W. Lennartz*, *Chem. Ber.*, in Vorbereitung.
- <sup>11)</sup> <sup>11a)</sup> *F. A. L. Anet*, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 671 (1962). — <sup>11b)</sup> *J. F. M. Oth*, *Pure Appl. Chem.* **25**, 573 (1971).
- <sup>12)</sup> *H. Kollmar*, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 4832 (1979).
- <sup>13)</sup> *J. D. Cox und G. Pilcher*, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, New York 1970.
- <sup>14)</sup> *R. B. Turner, P. Goebel, B. J. Mallon, W. v. E. Doering, J. F. Coburn jr. und M. Pommerantz*, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4315 (1968).
- <sup>15)</sup> *M. S. J. Dewar*, *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, Chap. 5 und 6, McGraw Hill Inc., New York, 1969.
- <sup>16)</sup> *D. Cremer, Th. Schmidt und Ch. W. Bock*, private Mitteilung.
- <sup>17)</sup> *J. Lex, D. Kawka und E. Vogel*, unveröffentlichte Versuche.
- <sup>18)</sup> Das Gleichgewicht  $2\mathbf{a} \rightleftharpoons 2\mathbf{b}$  wird auch durch die Bildung eines von  $2\mathbf{b}$  sich ableitenden Übergangsmetall-Komplexes bei der Behandlung von  $2\mathbf{a}$  mit  $\eta^1$ -Cyclopentadienylbis-(ethen)cobalt sichtbar<sup>19)</sup>.
- <sup>19)</sup> *E. Vogel, J. Knebel und J. Lex*, unveröffentlichte Versuche.

[170/85]