

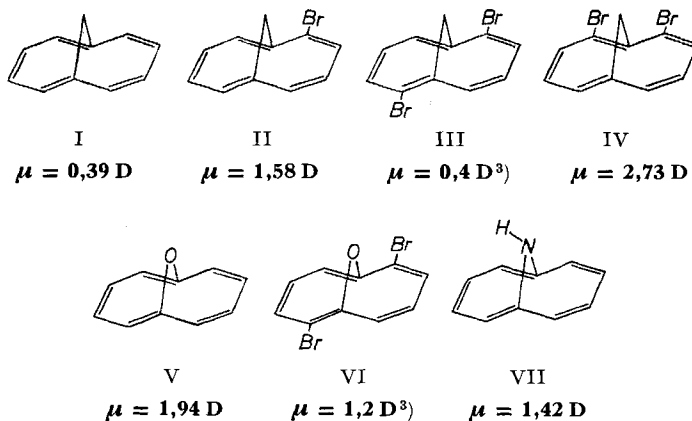
- [7] a) V. BOEKELHEIDE & J. B. PHILLIPS, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 1545 (1963); *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **57**, 550 (1964). – b) V. BOEKELHEIDE & T. MIYASAKA, *J. Amer. chem. Soc.*, im Druck. – c) J. B. PHILLIPS, R. J. MOLYNEUX, E. STURM & V. BOEKELHEIDE, *J. Amer. chem. Soc.*, im Druck.
- [8] A. W. HANSON, *Acta cryst.* **78**, 599 (1965).
- [9] F. GERSON, E. HEILBRONNER & V. BOEKELHEIDE, *Helv.* **47**, 1123 (1964).
- [10] H. E. SIMMONS (DU PONT DE NEMOURS, Wilmington, Delaware), persönliche Mitteilung.
- [11] F. DÖRR & M. HELD, *Angew. Chem.* **72**, 287 (1960); F. DÖRR, *Z. angew. Chem.* **797**, 241 (1963).
- [12] F. DÖRR, *Angew. Chem.* **78**, 457 (1966).
- [13] Wir danken Herrn Prof. H. ZIMMERMANN (Universität München) für die Ausführung dieser Versuche.
- [14] H.-R. BLATTMANN, V. BOEKELHEIDE & E. HEILBRONNER, unveröffentlichte Versuche.
- [15] J. R. PLATT, *J. chem. Physics* **17**, 484 (1949); **18**, 1168 (1950).
- [16] E. HEILBRONNER & J. N. MURRELL, *Mol. Physics* **6**, 1 (1963).

11. Dipolmomente 1,6-überbrückter [10]-Annulene

von W. Bremser¹⁾, H. T. Grunder²⁾, E. Heilbronner²⁾ und E. Vogel¹⁾

(8. X. 66)

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die physikalisch-chemischen Eigenschaften überbrückter [10]-Annulene wurden die Dipolmomente μ der folgenden Verbindungen bestimmt: 1,6-Methano-[10]-annulen (I) [1], 2-Brom-1,6-methano-[10]-annulen (II) [2], 2,7-Dibrom-1,6-methano-[10]-annulen (III) [2], 2,10-Dibrom-1,6-methano-[10]-annulen (IV) [3], 1,6-Oxido-[10]-annulen (V) [4], 2,7-Dibrom-1,6-oxido-[10]-annulen (VI) [3] und 1,6-Imino-[10]-annulen (VII) [5]. (Dipolmomente μ in Debye, 1 D = 10^{-18} el.-stat. Einheit.)

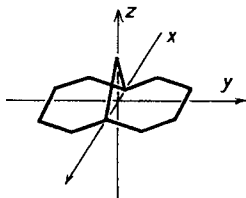


¹⁾ Institut für organische Chemie der Universität Köln.

²⁾ Laboratorium für organische Chemie der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

³⁾ Für diese Verbindungen betragen die Vertrauensgrenzen der Dipolmomente bei einer Sicherheitgrenze von 95% ungefähr $\pm 0,2$ bis $\pm 0,3$ D (siehe Tabelle).

Festlegung des Koordinatensystems:



In Anlehnung an die Ergebnisse der Strukturanalyse der 1,6-Methano-[10]-annulen-2-carbonsäure (VIII) [6] darf man annehmen, dass die C-Br-Bindungen in II, III und IV einen Winkel von rund 105° mit der z -Achse bilden. Ordnet man diesen Bindungen ein Gruppenmoment vom Betrag $\mu_{\text{C-Br}} = 1,54 \text{ D}$ ($\mu_{\text{C-Br}}$ = Moment des Brombenzols bzw. des 1-Bromnaphthalins⁴) [7] zu, so berechnet man für die beiden C-Br-Bindungen in III einen der z -Achse antiparallelen Beitrag von $\mu_z = -0,80 \text{ D}$. Daraus ergibt sich, dass das Moment von I im Betrag von $\mu = 0,39 \text{ D}$ in gleicher Richtung wie die z -Achse weist. Demzufolge sind dann sowohl die z -Komponente μ_z als auch die y -Komponente μ_y des Gesamtmomentes $\vec{\mu}$ in II praktisch gleich Null, so dass der Betrag des gemessenen Momentes $\vec{\mu}$ mit demjenigen der x -Komponente μ_x identisch wird. Für letzteren erwartet man einen Wert von $1,54 \sin 105^\circ = 1,49 \text{ D}$, in guter Übereinstimmung mit dem beobachteten Betrag von $1,58 \text{ D}$. Schliesslich sagt eine analoge Rechnung für IV ein im wesentlichen in die x -Richtung weisendes Moment $\vec{\mu}$ vom Betrag $\mu = 2,98 \text{ D}$ voraus, was ebenfalls der gemessenen Grösse von $2,73 \text{ D}$ weitgehend entspricht.

Analysiert man die Momente der Oxide V und VI in gleicher Weise, so zeigt sich, dass auch hier das Moment $\vec{\mu}$ von V erwartungsgemäss in Richtung des z -Achsenvektors weist. Die Gleichheit der Differenzen (unter Berücksichtigung der Vorzeichen der Momente) $\mu(\text{III}) - \mu(\text{I}) = -0,4 - 0,39 = -0,79 \text{ D}$ und $\mu(\text{VI}) - \mu(\text{V}) = 1,2 - 1,94 = -0,76 \text{ D}$ scheint darauf hinzudeuten, dass die Geometrie der beiden Molekeln I und V im wesentlichen die gleiche ist. In Anbetracht der weitgesteckten Vertrauensgrenzen für die Momente von III und VI ist dieses Ergebnis nicht notwendigerweise im Widerspruch zu der in vorhergehenden Arbeiten aus den ESR.- und den Elektronen-Spektren gefolgerten Hypothese, dass der π -Perimeter des Oxids V etwas ebener gebaut ist als derjenige des Kohlenwasserstoffs I [8].

Die Dipolmomente der Dibromide III, IV und VI bestätigen somit die mittels anderer, vor allem chemischer Methoden vorgenommenen Strukturzuordnungen: Überführung von III und IV in die Dicarbonsäuren, von denen diejenige aus IV ein inneres Anhydrid liefert [3]; Abbau von VI zum 1,5-Dibromnaphthalin [3].

Es soll nun diskutiert werden, inwieweit Betrag und Richtung der Dipolmomente der Grundsysteme I, V und VII der Erwartung entsprechen.

Zunächst ist auffallend, dass die Richtung des Momentes μ in I parallel zur z -Achse, d. h. vom aromatischen Kern zur Methylengruppe hin, orientiert ist. So zeigen beispielsweise die Momente des Brombenzols ($1,54 \text{ D}$), des Toluols ($0,37 \text{ D}$) und des *p*-Bromtoluols ($1,93 \text{ D}$) [7], dass im Toluol das Gruppenmoment der Methylgruppe

⁴) Alle Angaben beziehen sich auf Momente in benzolischer Lösung bei 25° . Die Richtung der Momente $\vec{\mu}$ (Betrag μ) weist vom positiven zum negativen Ende ($\oplus \rightarrow \ominus$).

auf den aromatischen Kern hin gerichtet ist. Dabei ist dieses Moment die Resultierende der gegenläufigen Bindungsmomente der C–H-Bindungen (C-Atom = positives Ende) und der $C(sp^3)$ – $C(sp^2)$ -Bindung ($C(sp^3)$ = positives Ende). Ein weiteres Beispiel liefert das Paar Diphenylmethan (0,37 D) und Di-(*p*-bromphenyl)-methan (1,87 D) [7].

Der \widehat{CCC} -Bindungswinkel an der Methylengruppe dürfte in diesen Verbindungen etwas grösser sein als derjenige in gesättigten Kohlenwasserstoffen (Normalwinkel = 112° [9]). So findet man beispielsweise für das Di-(3-chlor-4-hydroxy-phenyl)-methan einen zentralen Winkel $C(sp^2)$ – $C(sp^3)$ – $C(sp^2)$ von 119° [10]. Legt man der Berechnung (nach dem Verfahren der vektoriellen Addition der Gruppenmomente) einen solchen vergrösserten \widehat{CCC} -Winkel der Methylengruppe zugrunde, so findet man, dass auch im Diphenylmethan das auf der Winkelhalbierenden liegende Moment $\vec{\mu}$ vom Betrag 0,37 D von der Methylengruppe in Richtung auf den Schwerpunkt der beiden Phenylkerne weist.

Wie die Strukturanalyse der Carbonsäure VIII zeigt [6], beträgt in I der \widehat{CCC} -Winkel an der Methylengruppe 100° . Demzufolge ist zu erwarten, dass das Methylenkohlenstoffatom an den Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen mit den Zentren 1 und 6 des [10]-Annulen-Kerns mit einem Atomorbital (AO) beteiligt ist, welches kleineren *s*-Charakter besitzt als ein sp^3 -AO, während die an den C–H-Bindungen beteiligten AOs einen höheren *s*-Charakter aufweisen. Dies bedingt aber, dass einerseits der Betrag des Bindungsmomentes der C–C-Bindung zwischen der Methylengruppe und den sp^2 -Zentren des Perimeters grösser wird als derjenige der $C(sp^3)$ – $C(sp^2)$ -Bindung im Toluol (bzw. im Diphenylmethan), und dass sich andererseits der Betrag des C–H-Bindungsmomentes verringert. Dies muss zur Folge haben, dass der Betrag des Gruppenmomentes der Methylenbrücke in I mindestens 0,4 D beträgt – und wahrscheinlich über diesem Wert liegt – und dass seine Richtung immer noch von der Methylengruppe auf das Zentrum des π -Perimeters und somit antiparallel zur *z*-Achse weist.

Das experimentell gefundene Ergebnis, dass nämlich die Orientierung des Momentenvektors $\vec{\mu}$ in I parallel zur *z*-Achse ist, zwingt uns zur Annahme, dass der nichtebene aromatische Kern [6] in I einen in positiver Richtung gerichteten Beitrag zum Gesamtmoment in der Grössenordnung von 0,8 D (oder grösser) liefert. Dieser Beitrag setzt sich aus zwei Komponenten zusammen: einer Komponente $\vec{\mu}_\sigma$, die den σ -Bindungen (vornehmlich den C–H-Bindungen) entspricht, und einer $\vec{\mu}_\pi$, die auf die π -Elektronen zurückzuführen ist. Wie nämlich das Modell deutlich zeigt, werden durch die nichtebene Geometrie des Molekelgerüsts die das π -System aufbauenden $2p$ -AOs auf der der Methylengruppe abgewandten Seite zusammengedrängt, so dass infolge der Wechselwirkung zwischen den π -Elektronen diese auf die von der Methylengruppe überbrückte Seite flüchten, was zu einem Momentenbeitrag $\vec{\mu}_\pi$ in der postulierten Richtung führt.

Die Zuordnung eines Momentes $\vec{\mu}$ der Grössenordnung ca. 0,8 D zu dem nichtebenen aromatischen π -System wird übrigens durch die Momente des Oxids V und des Imins VII erhärtet.

Die Dipolmomente von Äthern, in denen das Sauerstoffatom direkt an zwei sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome gebunden ist, weisen folgende Beträge auf: Divinyläther 1,06 D, Diphenyläther 1,17 D [7]. Erwartungsgemäss sinkt das Moment mit zunehmender Delokalisation der einsamen Elektronen des Sauerstoffatoms [11]: Di-

phenylenoxid 0,88 D, Cumaron 0,79 D, Furan 0,71 D [7]. Ausserdem zeigen die gesättigten cyclischen Oxide, dass die Winkelabhängigkeit des Gruppenmomentes einer Ätherbrücke nicht kritisch vom $\widehat{\text{COC}}$ -Winkel abhängt: Äthylenoxid 1,88 D, Trimethylenoxid 2,01 D, Tetrahydrofuran 1,71 D, Pentamethylenoxid 1,87 D [7]. Wir dürfen demzufolge annehmen, dass die überbrückende Äthergruppierung in V einen parallel zum z -Achsenvektor gerichteten Beitrag von rund 1,1 D liefert. Der gemessene Wert von $\mu = 1,94$ D zeigt somit, dass auch hier der aromatische Ring einen in Richtung der z -Achse orientierten Beitrag in Grössenordnung von 0,8 D liefert.

Eine analoge Diskussion des Momentes von VII wird dadurch erschwert, dass in den sekundären Amininen der Gruppenvektor nicht mit der Winkelhalbierenden des $\widehat{\text{CNC}}$ -Winkels zusammenfällt, sondern weitgehend durch die Richtung des einsamen Elektronenpaares bedingt wird. Ausserdem ist in Amininen, in welchen eine Delokalisation des einsamen Paares auftreten kann, das Moment viel empfindlicher vom Ausmass dieser Delokalisation abhängig. Unter Berücksichtigung der erwähnten Faktoren darf man aber in grober Näherung annehmen, dass die Iminogruppe in VII einen Momentenbeitrag von ca. 1 bis 1,1 D liefert, der in der y - z -Ebene liegt und einen Winkel von ca. 60° mit der z -Achse einschliesst. Addiert man zu diesem Momenten-Vektor den parallel zur z -Achse gerichteten Beitrag des aromatischen Systems von ca. 0,8 D, so erhält man ein Gesamtmoment $\bar{\mu}$, dessen Betrag zwischen 1,5 und 1,6 D liegt, was der Beobachtung entspricht. Wir glauben deshalb annehmen zu dürfen, dass in den hier untersuchten Verbindungen das nicht-ebene π -Elektronensystem einen Beitrag in der genannten Grössenordnung zu den beobachteten Dipolmomenten liefert.

Konstanten der [10]-Annulene I–VII

M = Molekulargewicht. w_{max} = Gewichtsbruch der höchsten verwendeten Konzentration. b_ϵ = Steigung der Funktion $\epsilon = \epsilon(w)$ im Intervall $w = 0$ bis $w = w_{max}$ (ϵ = Dielektrizitätskonstante der Lösung bei 25°). b_{n^2} = Steigung der Funktion $n^2 = n^2(w)$ im Intervall $w = 0$ bis $w = w_{max}$ (n = Brechungsindex der Lösung für Licht der Wellenlänge der Natrium-D-Linie). μ = Betrag des Dipolmomentes in D-Einheiten. $\Delta\mu$ = Halbwertsbreite des Vertrauensintervalls ($\mu_v = \mu \pm \Delta\mu$) berechnet für eine Sicherheitsschwelle von 95%. Alle Werte beziehen sich auf Lösungen in Benzol. A, B = Messreihen (M.-R.).

| Verbindung | M | M.-R. | $w_{max} 10^2$ | b_ϵ | b_{n^2} | μ | $\Delta\mu$ |
|------------|-------|-------|----------------|--------------|-----------|-------|-------------|
| I | 142,2 | A | 2,115 | 0,581 | 0,463 | 0,39 | 0,08 |
| | | B | 1,807 | 0,560 | 0,432 | 0,40 | 0,09 |
| II | 221,1 | A | 0,895 | 1,561 | 0,379 | 1,55 | 0,05 |
| | | B | 2,075 | 1,677 | 0,394 | 1,61 | 0,03 |
| III | 300,0 | A | 1,188 | 0,453 | 0,379 | 0,45 | 0,22 *) |
| | | B | 1,142 | 0,469 | 0,415 | 0,38 | 0,44 *) |
| IV | 300,0 | A | 1,180 | 3,052 | 0,362 | 2,72 | 0,05 |
| | | B | 1,337 | 3,097 | 0,375 | 2,74 | 0,04 |
| V | 144,2 | A | 1,214 | 3,381 | 0,525 | 1,94 | 0,03 |
| | | B | 1,276 | 3,345 | 0,530 | 1,93 | 0,04 |
| VI | 302,0 | A | 0,792 | 0,901 | 0,350 | 1,23 | 0,20 *) |
| | | B | 0,371 | 0,866 | 0,396 | 1,14 | 0,32 *) |
| VII | 143,2 | A | 0,752 | 2,029 | 0,490 | 1,42 | 0,07 |
| | | B | 1,144 | 2,034 | 0,504 | 1,42 | 0,04 |

*) Höhere Fehler bedingt durch Materialmangel bzw. Schwerlöslichkeit, bei höherem Molekulargewicht und (im Fall von III) durch die Kleinheit des Moments.

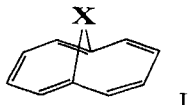
Experimentelles. – Die für die Berechnung der Dipolmomente nach der Methode von GUGGENHEIM [12] benötigten Dielektrizitätskonstanten ϵ der benzolischen Lösungen wurden mittels eines Dipolmeters der WISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHEN WERKSTÄTTEN GMBH., Weilheim (Typ DM 01) gemessen. Die Brechungsindizes n der Lösungen wurden bei der Wellenlänge der Natrium-D-Linie mit einem Eintauch-Refraktometer der Firma ZEISS und die Dichte des Lösungsmittels in üblicher Weise mittels eines quecksilbergeichteten Pyknometers bestimmt. Alle Messungen wurden bei $25^\circ \pm 0,1^\circ$ durchgeführt, wobei für ϵ und n jeweils zwei unabhängige Messreihen (A und B in der Tabelle) bei je sieben Konzentrationen ausgewertet wurden.

Das gesamte Auswerteverfahren und die Zuordnung der Vertrauensgrenzen wurden für einen Rechenautomaten IBM 1620 programmiert.

Wir danken der Firma J. R. GEIGY AG., Basel, sowie der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit. Die Untersuchungen sind Teil des Projekts Nr. 3745 des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS.

SUMMARY

The dipole moments of 1,6-bridged [10]-annulenes of type I ($X = \text{CH}_2, \text{O}, \text{NH}$) and of bromo derivatives with $X = \text{CH}_2, \text{O}$



are in agreement with the previously established structure of these compounds if a partial moment of approximately 0,8 D is assigned to the non-planar π -electron system.

Laboratorium für organische Chemie
Eidg. Technische Hochschule, Zürich
Institut für organische Chemie
Universität Köln

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. VOGEL & H. D. ROTH, *Angew. Chem.* **76**, 145 (1964).
- [2] E. VOGEL & W. A. BÖLL, *Angew. Chem.* **76**, 784 (1964).
- [3] E. VOGEL, W. A. BÖLL & M. BISKUP, *Tetrahedron Letters* **1966**, 1569.
- [4] E. VOGEL, M. BISKUP, W. PRETZER & W. A. BÖLL, *Angew. Chem.* **76**, 785 (1964); F. SONDEHEIMER & A. SHANI, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 3168 (1964).
- [5] E. VOGEL, W. PRETZER & W. A. BÖLL, *Tetrahedron Letters* **1965**, 3613.
- [6] M. DOBLER & J. D. DUNITZ, *Helv.* **48**, 1429 (1965).
- [7] LANDOLT-BÖRNSTEIN (Sechste Auflage), 3. Teil, Molekeln II, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1951, Seite 386.
- [8] F. GERSON, E. HEILBRONNER, W. A. BÖLL & E. VOGEL, *Helv.* **48**, 1494 (1965); H.-R. BLATTMANN, W. A. BÖLL, E. HEILBRONNER, G. HOHLNEICHER, E. VOGEL & J.-P. WEBER, *Helv.* **49**, 2017 (1966).
- [9] K. MISLOW, «Introduction to Stereochemistry», New York, Amsterdam 1965, Seite 12.
- [10] Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions. Special Publication No. 11, M 237, The Chemical Society, London 1958.
- [11] B. PULLMAN & A. PULLMAN, «Les Théories Electroniques de la Chimie Organique», Paris 1959.
- [12] E. A. GUGGENHEIM, *Trans. Faraday Soc.* **45**, 714 (1949); **47**, 573 (1951); F. FEICHTMAYR & F. WÜRSTLIN, *Festschrift C. WURSTER*, 1960, Seite 177.