

Aromatizität bei Pseudoazulenen. IV\*)

**MO-Berechnungen am Cyclopenta(b)pyridin (Azalen)**

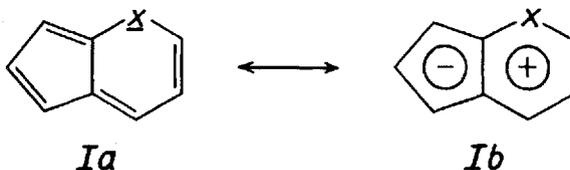
Von R. BORSORF

**Inhaltsübersicht**

Die für Cyclopenta(b)pyridin (Azalen) und seine benzcondensierten Derivate nach der MO—LCAO-Methode in HÜCKELscher Näherung erhaltenen Aussagen über Elektronenverteilung, Reaktivität und Lichtabsorption beweisen das azulenähnliche Verhalten dieser Substanzklasse. Die berechneten Eigenschaften der Azalene stimmen mit vorliegenden experimentellen Daten überein. Die Elektronenverteilung in den Pseudoazulenen hängt von der Elektronegativität des Heteroatoms ab.

**Einleitung**

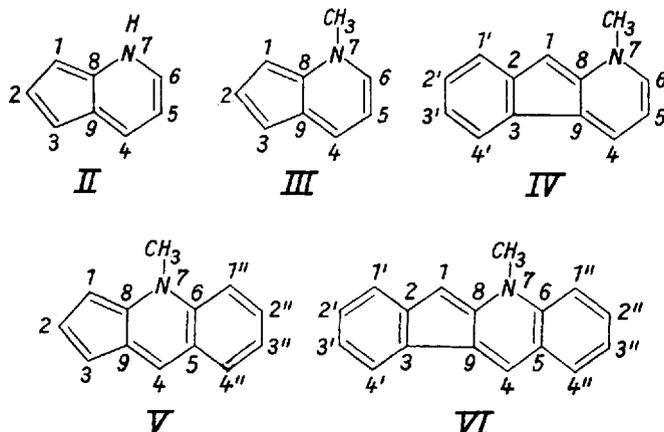
Neben den Sauerstoff und Schwefel enthaltenden Oxalenen und Thialenen sind eine Reihe analoger Pseudoazulene mit Stickstoff als Heteroatom — die sog. Azalene<sup>1-7)</sup> — beschrieben worden. Diese Pseudoazulene können nach chemischen und physikalischen Untersuchungen<sup>2) 8)</sup> als Resonanzhybrid der Strukturen Ia und Ib aufgefaßt werden, wobei je nach der Elektronegativität der Heteroatome hinsichtlich der Elektronenverteilung und

\*) III. Mitteilung s. Fußnote <sup>11)</sup>.<sup>1)</sup> W. TREIBS u. G. KEMPTER, Chem. Ber. **92**, 601 (1959).<sup>2)</sup> W. TREIBS, W. SCHROTH, H. LICHTMANN u. G. FISCHER, Liebigs Ann. Chem. **642**, 97 (1961).<sup>3)</sup> J. W. ARMIT u. R. ROBINSON, J. chem. Soc. (London) **1922**, 827; **1925**, 1604.<sup>4)</sup> M. LOS, J. P. SAXENA u. W. H. STAFFORD, Proc. chem. Soc. **1957**, 352.<sup>5)</sup> D. LEAVER, J. SMOLICZ u. W. H. STAFFORD, J. chem. Soc. (London) **1962**, 740.<sup>6)</sup> G. V. BOYD, J. chem. Soc. (London) **1959**, 55.<sup>7)</sup> M. LOS u. W. H. STAFFORD, J. chem. Soc. (London) **1959**, 1680.<sup>8)</sup> R. BORSORF, W. SCHROTH u. G. FISCHER, Z. Chem. **4**, 68 (1964).

der damit zusammenhängenden Eigenschaften Unterschiede zu erwarten sind. Mit Hilfe der MO-Theorie soll das Verhalten der Azalene näher untersucht und mit dem der Azulene und Oxalene verglichen werden.

### Elektronenverteilung

Von den berechneten Verbindungen II—VI sind die Moleküldiagramme mit Angaben über die Elektronendichten und Bindungsordnungen unter IX—XIII aufgeführt. Zum Vergleich sind die Diagramme des Azulens<sup>9)</sup> als VII und des Oxalens<sup>10)</sup> als VIII mit den gleichen Daten angegeben.

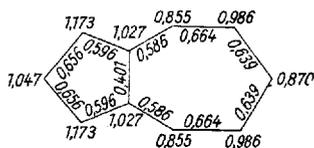


Da die unsubstituierten Azalene nur bei Gegenwart eines stark elektronenziehenden Substituenten im Fünfring existenzfähig sind<sup>9)</sup>, wurden den Berechnungen die beständigeren N—CH<sub>3</sub>-Verbindungen zugrunde gelegt. Ein Vergleich der Diagramme VII—XIII zeigt die azulenähnliche Elektronenverteilung, d. h. den Elektronenüberschuß im Fünfring und Elektronenmangelstellen im Pseudosiebenring der Azalene an. Gegenüber Oxalen weisen alle C-Atome des Azalens eine größere Elektronendichte auf. Es ist dafür die gegenüber Sauerstoff verringerte Elektronegativität des Stickstoffs verantwortlich. Die Elektronendichte am Heteroatom ist als Folge davon in den Azalenen geringer als in den Oxalenen. Beim Übergang vom NH-Azal II zum N—CH<sub>3</sub>-Azal III geht diese Erhöhung der negativen Ladung der C-Atome in gleicher Richtung — wenn auch in geringerem Maße — weiter, da durch den positiven induktiven Effekt der Methylgruppe die Bereitschaft des Stickstoffs zur Elektronenabgabe weiter erhöht wird. Die Auswertung der IR-Spektren substituierter Azalene führte zu den gleichen Aussagen<sup>9)</sup>.

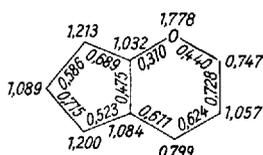
<sup>9)</sup> E. HEILBRONNER in D. GINSBURG, Non benzenoid aromatic compounds. Interscience Publishers, New York 1959.

<sup>10)</sup> R. BORSODORF, Z. Chem. 4, 422 (1964).

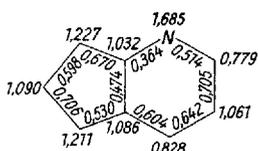
Die größeren Elektronendichten an allen C-Atomen gegenüber den entsprechenden Oxalenen finden sich auch bei den benz kondensierten Azalenen wieder. Ein in 2,3-Stellung des Azalens ankondensierter Benzring erhöht dabei die für die elektrophile Substitution wichtige Elektronendichte im



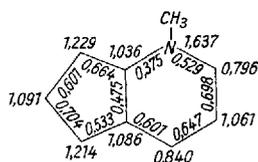
VII



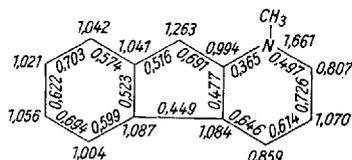
VIII



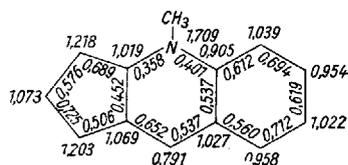
IX



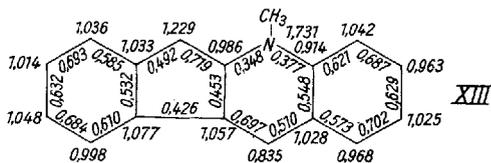
X



XI



XII



XIII

Fünfring gegenüber dem unsubstituierten Azalen, während bei Ankondensation eines Benzringes in 5–6-Stellung die negative Überschußladung in der freien Position des Fünfringes verringert wird. In diesem letzten Fall befinden sich in den Positionen 2'' und 4'' Stellen mit Elektronenunterschub.

### Reaktivität

Die Reaktivität organischer Verbindungen wird wesentlich durch die Energie des Übergangszustandes bestimmt. Da die genaue Struktur des Übergangszustandes nicht bekannt ist, kann nur eine angenäherte Konfiguration des aktivierten Komplexes betrachtet werden. Diese Annäherung geschieht in der MO-Theorie im allgemeinen auf zweierlei Weise<sup>11)</sup>:

1. durch die „isolated molecule“ Näherung,
2. durch die „localization energy“ Näherung.

<sup>11)</sup> A. STREITWIESER, Molecular orbital theory for organic chemists. J. Wiley u. Sons, New York/London 1961.

Das erste Verfahren basiert auf Größen der MO-Theorie, die für das  $\pi$ -Elektronensystem des Ausgangsproduktes abgeleitet worden sind, während das zweite Verfahren den Übergangszustand durch die Struktur des  $\sigma$ -Komplexes approximiert. Bei Heterocyclen sind hauptsächlich zwei aus diesen beiden Verfahren abzuleitende Indices zur Beschreibung der Reaktivität bei der elektrophilen bzw. nucleophilen Substitution verwendet worden, die Elektronendichten und die Lokalisierungsenergien<sup>11)</sup>. Zur Kennzeichnung der radikalischen Substitution werden meist Freie Valenzen und Lokalisierungsenergien benutzt.

Tabelle 1  
Lokalisierungsenergien und Freie Valenzen  $F_r$  des N-H-Azalens  
und N-CH<sub>3</sub>-Azalens in  $\beta$ -Einheiten

C-Atom	NH-Azalens				C-Atom	N-CH <sub>3</sub> -Azalens			
	A <sup>⊕</sup>	A <sup>⊖</sup>	A <sup>⊙</sup>	$F_r$		A <sup>⊕</sup>	A <sup>⊖</sup>	A <sup>⊙</sup>	$F_r$
1	1,898	2,738	2,318	0,464	1	1,888	2,762	2,325	0,466
2	2,213	2,449	2,331	0,427	2	2,215	2,467	2,341	0,428
3	1,839	2,497	2,168	0,496	3	1,832	2,521	2,177	0,496
4	2,583	1,886	2,234	0,484	4	2,544	1,908	2,226	0,486
5	2,381	2,791	2,586	0,386	5	2,371	2,786	2,579	0,385
6	2,380	1,696	2,038	0,513	6	2,371	1,727	2,049	0,504

In Tab. 1 sind die von uns für die Grundkörper der Azalereihe, das N-H-Azalens II und das N-CH<sub>3</sub>-Azalens III berechneten Lokalisierungsenergien sowie die Freien Valenzen verzeichnet.

Die niedrigsten Kationenlokalisierungsenergien A<sup>⊕</sup> und damit die größte Reaktionsfähigkeit für die elektrophile Substitution weisen die Positionen 3 und 1 auf. Die Elektronendichten geben ebenfalls diese beiden Positionen, allerdings in umgekehrter Reihenfolge, als bevorzugt für die elektrophile Substitution an. Eine solche Diskrepanz in der Aussage der Lokalisierungsenergien und Elektronendichten tritt dann auf, wenn sich die Energiekurven der Substitution für die betrachteten zwei Positionen kreuzen.

Bei der nucleophilen Substitution wird auf Grund der Elektronendichten und der Lokalisierungsenergien A<sup>⊖</sup> übereinstimmend das C-Atom 6, anschließend das C-Atom 4 in Reaktion treten, während für die radikalische Substitution nach beiden Verfahren wieder übereinstimmend das C-Atom 6 am reaktionsfähigsten ist.

Für die benz kondensierten Produkte ist unter Berücksichtigung der einer Substitution nicht mehr zugänglichen tertiären C-Atome in Analogie zu den Oxalenen<sup>12)</sup> die gleiche Reaktionsfähigkeit wie in dem Grundkörper

<sup>12)</sup> R. BORS DORF, Z. Chem. 5, 187 (1995).

zu erwarten, da die C-Atome des Pseudoazulensystems reaktionsfähiger als die der Benzringe sind. Die experimentell durchgeführten elektrophilen Substitutionsreaktionen am 2,3;5,6-Dibenzazalen stimmen mit den berechneten Ergebnissen überein<sup>2)</sup>.

Ein Vergleich der Elektronendichten und Kationenlokalisierungsenergien  $A^{\oplus}$  für Azulen, Oxalen, Azalen läßt eine in dieser Reihenfolge steigende Reaktionsfähigkeit bei der elektrophilen Substitution erwarten, wie sie beim elektrophilen Deuteriumaustausch tatsächlich nachgewiesen werden konnte<sup>13) 14)</sup>.

### Lichtabsorption

Die Azalene weisen die gleiche langwellige Lichtabsorption auf, die für Azulene und Oxalene typisch ist. Die berechneten  $N-V_1$ -Übergänge der Azalene sind in Tab. 2 verzeichnet. Die Lichtabsorption verschiebt sich wie erwartet mit zunehmender Benzcondensation nach längeren Wellen. Auch beim Übergang von den  $N-H$ -Azalenen zu den  $N-CH_3$ -Verbindungen tritt die geringfügige bathochrome Verschiebung des  $N-V_1$ -Überganges auf, die am 2,3;5,6-Dibenzazalen gefunden wurde<sup>2)</sup>. Nach dem für unsere Rechnungen verwendeten Modell kommt dem 5,6-Benz-azalen überraschenderweise eine langwelligere Lichtabsorption als dem 2,3-Benz-azalen zu, wobei aber darauf hingewiesen werden muß, daß die HMO-Methode an den Benzazulenen die Lichtabsorption nicht richtig wiedergibt<sup>15)</sup>.

Besonders typisch für Azulene ist die der PLATTNERSchen Regel<sup>16)</sup> folgende alternierende bathochrome oder hypsochrome Verschiebung des  $N-V_1$ -Überganges bei Alkylsubstitution. Wir haben für die möglichen sie-

Tabelle 2  
N- $V_1$ -Übergänge und Delokalisierungsenergien DE  
der Azalene in  $\beta$ -Einheiten

	N- $V_1$ -Übergang	DE
Azulen <sup>9)</sup>	0,877	3,36
Oxalen <sup>10)</sup>	0,880	2,66
Azalen	0,907	2,79
N-Methyl-azalen	0,901	2,96
N-Methyl-2,3-benz-azalen	0,814	4,74
N-Methyl-5,6-benz-azalen	0,730	4,72
N-Methyl-2,3-5,6-dibenz-azalen	0,729	6,54

<sup>13)</sup> Diplomarbeit D. SCHÖNFELD, Math.-Nat. Fak. Leipzig, 1964.

<sup>14)</sup> C. WEISS, und D. SCHÖNFELD, Tetrahedron, im Druck.

<sup>15)</sup> E. KLOSTER-JENSEN, E. KOVATS, A. ESCHENMOSER u. E. HEILBRONNER, Helv. chim. Acta **39**, 1051 (1956).

<sup>16)</sup> PL. A. PLATTNER, Helv. chim. Acta **24**, 283 E (1942).

ben Methyl-azalene die  $N-V_1$ -Übergänge berechnet, um zu prüfen, ob für die Azalene eine ähnliche Gesetzmäßigkeit gilt. Die Methylgruppe wurde dabei nach dem Konjugationsmodell berücksichtigt<sup>11)</sup>. Die in Tab. 3 verzeichneten Ergebnisse lassen erkennen, daß für die Positionen 1, 3, 5 und 7 bei Alkylsubstitution eine bathochrome Verschiebung zu erwarten ist, während Alkylsubstitution an den C-Atomen 2, 4 und 6 zu einer hypsochromen Verlagerung des  $N-V_1$ -Überganges führt. Dieses Ergebnis entspricht der PLATTNERSCHEN Regel am Azulen, so daß ein den Azulenen analoges Verhalten der Azalene hinsichtlich der Lichtabsorption festgestellt werden kann.

Tabelle 3  
 $N-V_1$ -Übergänge der 7 möglichen Methyl-  
 azalene und ihre Verschiebungen zum un-  
 substituierten Azalen in  $\beta$ -Einheiten

Position	$N-V_1$ -Übergang	$N-V_1$
1	0,851	- 0,050
2	0,904	+ 0,003
3	0,843	- 0,059
4	0,931	+ 0,030
5	0,894	- 0,007
6	0,931	+ 0,030
7	0,901	- 0,006

Die Berechnungen wurden nach der MO-LCAO-Methode in HÜCKELscher Näherung (HMO-Methode) durchgeführt. Die Diagonalisierung der Säkular determinanten erfolgte nach dem JACOBI-Verfahren mit Hilfe des elektronischen Rechenautomaten ZRA 1.

Herrn Dipl.-Math. B. SCHÖNE vom Institut für maschinelle Rechentech-  
 nik der Karl-Marx-Universität Leipzig danke ich für die Durchführung der  
 Rechnungen. Herrn Prof. Dr. MÜHLSTÄDT bin ich für förderndes Interesse  
 zu Dank verpflichtet.

Leipzig, Institut für Organische Chemie der Karl-Marx-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. April 1965.