

# Heterocyclische Sauerstoff- und Schwefelanaloge des [18]Annulens

(Kurze Mitteilung)

Eine theoretische Abhandlung

Von

N. Trinajstić

„Rudjer Bošković“-Institut Zagreb, Kroatien, Jugoslawien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 17. Mai 1967)

Kürzlich berichteten *Badger* und Mitarbeiter<sup>1-6</sup> über die Synthese von heterocyclischen Sauerstoff- und Schwefelanalogen des [18]Annulens. Es sind dies folgende Verbindungen: [18]Annulentrioxid, [18]Annulendioxidsulfid, [18]Annulenoxydisulfid und [18]Annulentrisulfid. Das Atomgerüst und die Bezifferung dieser Verbindungen und des [18]Annulens sind in der Abbildung\* dargestellt. Es ist interessant zu untersuchen, ob man auf Grund einer einfachen theoretischen Überlegung einen markanten Einfluß von in den Ring eingeführten Sauerstoff- und Schwefelatomen auf den aromatischen Charakter des [18]Annulenringes voraussagen kann. Man kann diese Frage durch Aussagen über die Bindungsgrade

\* In der Formel des [18]Annulens fehlen 3 Doppelbindungen.

<sup>1</sup> *G. M. Badger, J. A. Elix und G. E. Lewis*, Proc. Chem. Soc. [London] **1964**, 82.

<sup>2</sup> *G. M. Badger, J. A. Elix und G. E. Lewis*, Austral. J. Chem. **18**, 70 (1965).

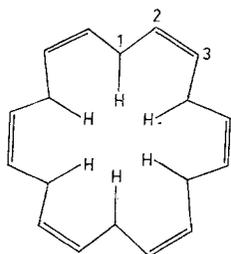
<sup>3</sup> *G. M. Badger, J. A. Elix, G. E. Lewis, U. P. Singh und T. M. Spotswood*, Chem. Commun. **13**, 269 (1965).

<sup>4</sup> *G. M. Badger, G. E. Lewis und U. P. Singh*, Austral. J. Chem. **19**, 257 (1966).

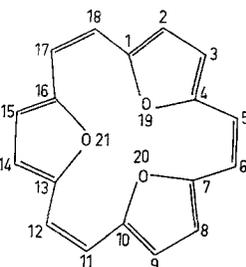
<sup>5</sup> *G. M. Badger, J. A. Elix und G. E. Lewis*, Austral. J. Chem. **19**, 1221 (1966).

<sup>6</sup> *G. M. Badger, J. A. Elix und U. P. Singh*, Austral. J. Chem. **19**, 1461 (1966).

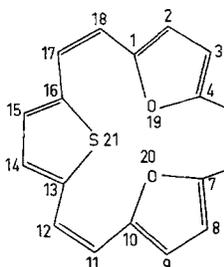
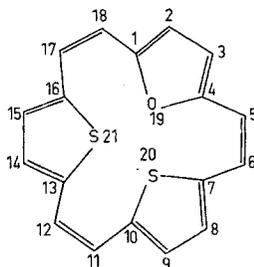
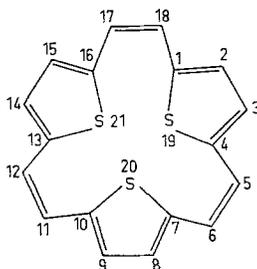
diskutieren, weil man annehmen kann, daß der aromatische Charakter größer ist, wenn diese Bindungsgrade nahezu gleich oder gleich sind, wie das beim [18]Annulen\* der Fall ist.



[18] ANNULENE



[18] ANNULENE TRIOXIDE

[18] ANNULENE DIOXIDE  
SULPHIDE[18] ANNULENE OXIDE  
DISULPHIDE

[18] ANNULENE TRISULPHIDE

Abb. 1

\* Es gibt gute experimentelle Beweise<sup>7-9</sup>, daß [18]Annulen als aromatische Verbindung zu betrachten ist.

<sup>7</sup> L. M. Jackman, F. Sondheimer, Y. Amiel, D. A. Ben-Efraim, Y. Gaoni, R. Wolovsky und A. A. Bothner-By, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 4307 (1962).

<sup>8</sup> J. Bergman, F. L. Hirschfeld, D. Rabinovich und G. M. J. Schmidt, Acta Cryst. [Kopenhagen] **19**, 227 (1965).

<sup>9</sup> F. Sondheimer, Pure and Appl. Chem. **7**, 363 (1963).

Wir haben deshalb Berechnungen nach der *Hückelschen*<sup>10</sup> Molekularorbitalmethode angestellt. Als Ausgangspunkt wählten wir übliche Parameter für die Heteroatome, wie sie *Streitwieser*<sup>11</sup> besprach und empfahl:

$$\alpha_X = \alpha_C + h_X \beta_{CC}$$

$$\beta_{CX} = k_{CX} \beta_{CC}$$

$h_X$  und  $k_{CX}$  sind dimensionslose Parameter für ein bestimmtes Heteroatom in einer gegebenen Umgebung im Molekül. Wir wählten folgende Parameter für das *Coulomb-* ( $\alpha$ ) und das Resonanzintegral ( $\beta$ ): Unter Annahme eines Modells, bei dem alle C—C-Bindungen gleich lang sind, gilt für alle  $\alpha_C$  und  $\beta_{CC}$

$$\alpha_O = \alpha_C + 1,720 \beta_{CC}, \quad \alpha_S = \alpha_C + 1,500 \beta_{CC},$$

$$\beta_{CO} = 0,760 \beta_{CC} \text{ und } \beta_{CS} = 0,800 \beta_{CC}.$$

Die heterocyclische Sauerstoff- und Schwefelderivate des [18]Annulens haben 24  $\pi$ -Elektronen: Jedes Kohlenstoffatom bringt ein  $\pi$ -Elektron, jedes Sauerstoff- oder Schwefelatom zwei  $\pi$ -Elektronen in das System. Diese Elektronen füllen die zwölf niedrigsten Orbitale auf. Wir berechneten die Bindungsgrade und die Ladungsdichten, wobei wir die von *Coulson*<sup>12</sup> abgeleiteten und definierten Ausdrücke verwendeten. Die errechneten Bindungsgrade werden in Tab. 1 angeführt, die Ladungsverteilungen in Tab. 2.

Tabelle 1. Bindungsordnungen

Bindung	[18]Annulen	[18]Annulen-trioxid	[18]Annulen-dioxid-sulfid	[18]Annulen-oxid-disulfid	[18]Annulen-trisulfid
C <sub>1</sub> —C <sub>2</sub>	0,640	0,634	0,637	0,639	0,630
C <sub>2</sub> —C <sub>3</sub>	0,640	0,654	0,652	0,650	0,658
C <sub>4</sub> —C <sub>5</sub>		0,562	0,560	0,558	0,548
C <sub>5</sub> —C <sub>6</sub>		0,703	0,704	0,710	0,715
C <sub>1</sub> —X		0,332	0,330	0,330	0,368
C <sub>13</sub> —C <sub>14</sub>			0,626	0,628	
C <sub>14</sub> —C <sub>15</sub>			0,662	0,659	
C <sub>16</sub> —C <sub>17</sub>			0,553	0,551	
C <sub>17</sub> —C <sub>18</sub>			0,708	0,709	
C <sub>13</sub> —X			0,367	0,368	

<sup>10</sup> E. Hückel, Z. Physik **70**, 204 (1931), u. a. m.

<sup>11</sup> A. Streitwieser, jr., Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, Kap. 5; New York 1962.

<sup>12</sup> C. A. Coulson, Proc. Roy. Soc. [London] A **169**, 413 (1939).

Die Ladungsdichten zeigen eine leichte Verschiebung der  $\pi$ -Elektronen der Sauerstoff- und Schwefelatome in das Kohlenstoffringsystem.

Das hier betrachtete Modell sagt voraus, daß die C-5—C-6-, C-11—C-12- und die C-17—C-18-Bindungen größeren Doppelbindungscharakter haben als die anderen Bindungen. Auch das chemische Verhalten legt nahe, daß diese Bindungen olefinisch sind (s. die Arbeiten von *Badger* und Mitarbeitern). Weiters haben wir untersucht, ob diese Ergebnisse vom genauen Zahlenwert der Parameter abhängen. *Coulson* und *Poole*<sup>13</sup> haben für das [18]Annulentrissulfid gezeigt, daß ein System anderer Parameter für die Heteroatome die Ergebnisse nicht beeinträchtigt. Auch in diesem Fall haben die C-5—C-6-, die C-11—C-12- und die C-17—C-18-Bindungen mehr Doppelbindungscharakter als die übrigen Bindungen.

Tabelle 2. Ladungsdichten

Atom	[18]Annulen	[18]Annulen-trioxid	[18]Annulen-dioxid-sulfid	[18]Annulen-oxid-disulfid	[18]Annulen-trissulfid
C <sub>1</sub>	1	1,002	0,966	1,005	1,009
C <sub>2</sub>		1,056	1,057	1,059	1,067
C <sub>5</sub>		1,032	1,033	1,035	1,037
O		1,822	1,822	1,822	1,776
C <sub>13</sub>			1,005	1,001	
C <sub>14</sub>			1,063	1,065	
C <sub>17</sub>			1,033	1,034	
S			1,776	1,776	

Weiters stellten wir für ein Modell Berechnungen an, das die betrachteten Moleküle als durch drei Doppelbindungen verbundene Furan- beziehungsweise Thiophenringe auffaßt. Wir behielten dabei für die Heteroatome die gleichen Parameter bei wie oben. Die *Coulomb*- und die *Resonanzintegrale* für dieses Modell wurden wie folgt angenommen:

$$\alpha_1 = \alpha_C$$

$$\alpha_2 = \alpha_C - 0,040 \beta_{CC}, \quad \alpha_5 = \alpha_C + 0,020 \beta_{CC},$$

$$\beta_{12} = \beta_{CC}, \quad \beta_{23} = 0,592 \beta_{CC},$$

$$\beta_{45} = 0,540 \beta_{CC} \text{ und } \beta_{56} = 1,020 \beta_{CC}.$$

Dieses Modell sagt für die C-5—C-6-, die C-11—C-12- und die C-17—C-18-Bindung noch stärkeren Doppelbindungscharakter voraus als die anderen Modelle.

<sup>13</sup> C. A. Coulson und M. D. Poole, Proc. Chem. Soc. [London] 1964, 220.

Wir kommen daher zu dem Schluß, daß die Sauerstoff- und Schwefelanaloge des [18]Annulens weniger aromatisch sind als die Stammverbindung, und weiters, daß diese Verbindungen Ähnlichkeiten mit durch drei olefinische Doppelbindungen verbundenen Furan- bzw. Thiophenringen zeigen. Die UV- und KMR-Spektren stehen in Übereinstimmung mit diesem Schluß.

Der Autor dankt Prof. *M. Randić* für sein Interesse an dieser Arbeit und Herrn *I. Hubač* für seine Hilfe bei der Rechenarbeit.