

## Aromatizität — Zusammenhang zwischen Charakterordnung und NMR-Kopplungskonstanten

(Parsorbitalmethode, 5. Mitt.)\*\*

Von

H. Sofer und O. E. Polansky\*

Aus den Instituten für Theoretische Chemie der Universität Wien, A-1090,  
Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien, A-1060, und dem  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-433 Mülheim/Ruhr

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 5. Jänner 1970)

Die Aromatizität eines 6- oder 5-Ringes drückt sich experimentell in der Ähnlichkeit der NMR-Kopplungskonstanten vicinaler Protonen, theoretisch in den benzenoiden bzw. cyclopentadienyl-anionoiden Charakterordnungen aus. Diese Größen korrelieren gut miteinander.

### *Aromaticity — Correlation Between Character Orders and NMR Coupling Constants*

Aromaticity of a 6- or 5-membered ring is expressed experimentally by the similarity of NMR coupling constants of vicinal protons and theoretically by the benzenoid or cyclopentadienyl-anionoid character orders, resp. Both types of values are correlated well.

Clar et al.<sup>1</sup> fanden bei der Untersuchung der Protonen-Resonanzspektren methylsubstituierter Phenanthrene, methylsubstituierter Pyrene, des Methylcoronens und eines Dimethylchrysens, daß das Multiplett des Methyl-Protonensignals nicht auflösbar ist, wenn die Methylgruppe an einem „voll“-benzenoiden<sup>2</sup> Ring substituiert ist, der Dublettcharakter aber dann klar erscheint, wenn die Methylgruppe an einem „leeren“ Ring<sup>2</sup> substituiert ist und die Bindungsordnung der Doppelbindung in diesem leeren Ring hoch ist.

Dieser Zusammenhang zwischen der Größe der NMR-Kopplungskonstanten  $\text{>CH} = \text{C}-\text{CH}_3$  und der durch die entsprechenden Charak-

\* Herrn Prof. Dr. Anton Wacek zum 75. Geburtstag gewidmet.

\*\* 4. Mitt.: H. Sofer, O. E. Polansky und G. Derflinger, Mh. Chem. **101**, 1318 (1970).

<sup>1</sup> E. Clar, B. A. McAndrew und M. Zander, Tetrahedron **23**, 885 (1967).

<sup>2</sup> O. E. Polansky und G. Derflinger, Internat. J. Quantum Chem. **1**, 379 (1967).

terordnungen ausgedrückten Aromatizität von Sechs- oder Fünfringen findet sich auch beim Vergleich der vicinalen Kopplungskonstanten mit den genannten Charakterordnungen.

### 1. Sechsringe

*Jonathan et al.*<sup>3</sup> und *Smith et al.*<sup>4</sup> weisen auf die lineare Beziehung zwischen vicinaler Kernspinkopplungskonstante  $J$  und Bindungsordnung  $p$  hin, für welche *Jonathan et al.*<sup>3</sup> im Falle benzoider Systeme angeben:  $J = 12,7p - 11$ .

Ein dreifach ungesättigter Sechsring ist um so benzolähnlicher, je weniger sich seine Bindungsordnungen voneinander unterscheiden und je mehr sie sich denen des Benzols ( $p_{ortho} = 2/3$ ,  $p_{meta} = 0$ ,  $p_{para} = -1/3$ ) annähern.

In kondensierten Aromaten verringert sich der Benzolcharakter der einzelnen Ringe ( $\rho_b < 1$ ). Dadurch geht auch in der Regel die Gleichheit der Bindungsordnungen verloren. Bei entsprechender Symmetrie bilden die vier Protonen der endständigen Benzolringe kondensierter Aromaten ein  $A_2B_2$ -System, wobei vicinale Protonenpaare  $AB$  über Bindungen mit höherer Bindungsordnung, die vicinalen Protonenpaare  $BB$  über solche mit niedrigerer Bindungsordnung koppeln. Bei Vorliegen des oben skizzierten Zusammenhanges ist daher  $J_{AB} > J_{BB}$ .

Tabelle 1. Sechsringe

	$J_{AB}$ [cps]	$J_{BB}$	$\Delta J$ [cps]	$10^3 \rho_b$	Lit.
Benzol	7,7	7,7	0	1000	<sup>5</sup>
Biphenylen	7,1	8,1	1,0	959	<sup>6</sup>
Triphenylen	8,3	6,5	1,3	940	<sup>3</sup>
Naphthalin	8,1	6,4	1,7	912	<sup>3</sup>
Naphthalin	8,2	6,9	1,3	912	<sup>6</sup>
Anthracen	8,3	6,5	1,8	893	<sup>3</sup>
Indenyl-anion	8,0	6,2	1,8	878	<sup>4</sup>

Der Absolutwert der Differenz der experimentell bestimmten vicinalen Kopplungskonstanten ist daher ein Maß für die lokale Aromatizität (benzoide Charakterordnung  $\rho_b$ ) eines Benzolringes. Je kleiner der Unterschied  $\Delta J = |J_{AB} - J_{BB}|$  ist, um so höher sollte  $\rho_b$  sein. Die

<sup>3</sup> *N. Jonathan, S. Gordon und B. P. Dailey, J. Chem. Physics* **36**, 2443 (1962).

<sup>4</sup> *W. B. Smith, W. H. Watson und S. Chiranjeevi, J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 1438 (1967).

<sup>5</sup> *R. Reavill und H. J. Bernstein, Privatmitteilung, zit. bei* <sup>4</sup>.

<sup>6</sup> *A. R. Katritzky und R. E. Reavill, Rec. Trav. Chim. Pays-bas* **83**, 1230 (1964).

Tab. 1 gibt die uns aus der Literatur zur Verfügung stehenden Daten wieder. Abb. 1 zeigt, daß diese Korrelation verhältnismäßig gut erfüllt wird und sich auch das Indenyl-anion gut in diesen Zusammenhang einfügt. Im Falle des Biphenyls korreliert zwar der Absolutwert von  $\Delta J$  gut mit  $\rho_b$ , allerdings ist hier  $J_{BB} > J_{AB}$ , was unter Umständen auf die Deformation durch den Vierring zurückgehen könnte.

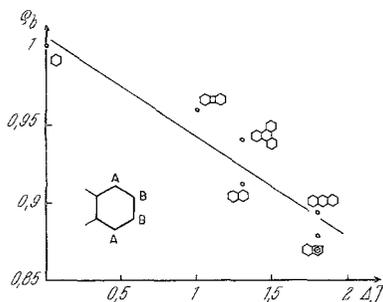


Abb. 1. Korrelation zwischen  $\Delta J = |J_{AB} - J_{BB}|$  und  $\rho_b$  (Korrelationskoeffizient<sup>7, 8</sup>:  $\alpha = -0,96$ )

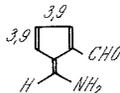
## 2. Fünfringe

Auch *Kende, Izzo* und *McGregor*<sup>9</sup> nahmen die Differenz der NMR-Kopplungskonstanten als experimentell bestimmbarer Gradmesser für die Aromatizität von Fünfringen; auch hier besteht eine lineare Beziehung<sup>4</sup> zwischen der Kopplungskonstante  $J$  und der Bindungsordnung  $p$ .

Sind die Bindungsordnungen im Fünfring ziemlich ausgeglichen, so ist der Unterschied zwischen den einzelnen Kopplungskonstanten gering; so geringe Unterschiede entsprechen einem hohen aromatischen Charakter des Fünfrings. Sind die Doppelbindungen im Fünfring stark lokalisiert, so ist an der „Doppelbindung“ eine große, an der „Einfachbindung“ eine kleine vicinale Kopplungskonstante zu erwarten. Als extreme Werte werden z. B. von *Kende et al.*<sup>9</sup> angegeben:



wenig aromatisch  
 $\Delta J = 3,12$  cps



stark aromatisch  
 $\Delta J = 0$  cps

<sup>7</sup> H. Sofer, O. E. Polansky und G. Derflinger, Mh. Chem. **99**, 1879 (1968).

<sup>8</sup> P. G. Hoel, Introduction to Mathematical Statistics, Wiley, New York und London, 3. Aufl. (1964), S. 165.

<sup>9</sup> A. S. Kende, P. I. Izzo und P. T. McGregor, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 3359 (1966).



Tabelle 2. Fünfringe

Nr.	Verbindung*	Kopplungskonst., cps			$\Sigma n_i \cdot 10^3$	Lit.
		$J_{34}$	$J_{45}$	$\Delta J$		
<b>A. Monosubstituierte</b>						
1	Trimethylammonium-cyclopentadienylid	2,96	3,84	0,88	977	934
2	Triphenylphosphonium-cyclopentadienylid	2,80	3,84	1,04		884
3	Pyridinium-cyclopentadienylid	2,34	4,19	1,85	952	900
4	Diazonium-cyclopentadienylid	2,70	4,93	2,23	959	505
5	6-Vinylfulven	2,25	5,0	2,75	913	527
6	6-Methyl-, 6-vinylfulven	2,25	5,0	2,75	833	554
7	6,6-Diphenylfulven	2,21	5,17	2,96	842	444
8	6,6-Dimethylfulven	2,40	5,45	3,05	805	
9	Cyclopentadien	1,94	5,06	3,12		
10	Spiro[2,4]heptadien-(1,3)	2,1	5,2	3,1		
11	Furan	1,8	3,3	1,5	928	
12	Thiophen	3,35	5,0	1,65	993	
13	Pyrrrol	2,1	2,65	0,55	972	
<b>B. Disubstituierte</b>						
14	1,2-Dicarbomethoxy-cyclopentadienyl-anion	3,5	3,5	0	928	812
15	4,6-Dimethoxy-2[2'-(4'',6''-dimethoxy-2''-triazinyl)-cyclopentadienyliden]-1,2-dihydro-s-triazin	3,5	3,5	0	877	691
16	1-Diazonium-2-tricyanvinyl-cyclopentadienylid	3,5	4,2	0,7	888	734
17	2-Formyl-5,6-di-n-propylcyclicon **	3,25	4,21	0,96	896	725
18	1-Diazonium-2-nitro-cyclopentadienylid	4,8	3,7	1,1	920	803
19	2-Formyl-6,6-diphenylfulven	2,51	5,05	2,54	805	459



\* Bezeichnung: monosubstituierte

bzw. disubstituierte

\*\* Die beiden Seitenketten (n-Propylgruppen) wurden bei der Berechnung vernachlässigt.

Die Cyclopentadienyllderivate **1—10** bzw. **14—19** sind im Formelschema und in Tab. 2 nach steigender Differenz der vicinalen Kopplungskonstanten, d. i. nach abnehmendem aromatischem Charakter geordnet. Die  $\pi$ -Elektronenstruktur der Verbindungen **2**, **9** und **10** wurde nicht berechnet, da verlässliche Werte für die „Heteroparameter“ des P, der  $\text{CH}_2$ -Gruppe und des Spiro-C-Atoms fehlen. Diese drei Verbindungen wurden aber in das Formelschema und in Tab. 2 aufgenommen, da sie auf Grund der experimentell festgestellten Kopplungskonstanten in diese Reihe eingeteilt werden können.

Die Aussage von *Kende et al.*<sup>9</sup> über den gegenläufigen Zusammenhang von  $\Delta J$  und aromatischem Charakter läßt sich somit quantitativ belegen, wenn man den aromatischen Charakter des Fünfringes durch die cyclopentadienyl-anionoide Charakterordnung  $\rho_5$  ausdrückt. Schwierigkeiten treten lediglich bei 1,2-di-substituierten Derivaten auf, bei welchen wegen der Symmetrie der Verbindung  $\Delta J = 0$  sein muß (z. B. **14**).

### 3. Rechendetails

Die benzoide Charakterordnung  $\rho_b$  wurde entsprechend<sup>2</sup> berechnet:

$$\rho_b = \frac{1}{9} (2 \sum p_{\text{ortho}} - \sum p_{\text{para}}) + \left[ \frac{1}{6} \sum q_j - 1 \right]$$

( $p$  = Bindungsordnung,  $q_j$  = Ladungsdichten; der letzte Term ist nur im Falle nicht alternierender Kohlenwasserstoffe von Null verschieden — in unserem Fall trifft dies nur für das Indenyl-anion zu).

Die cyclopentadienyl-anionoide Charakterordnung  $\rho_5$  wurde berechnet nach:

$$\rho_5 = \frac{1}{15} [(\sqrt{5} + 1) \sum p_{j, j+1} - (\sqrt{5} - 1) \sum p_{j, j+2}] + \frac{1}{5} \sum_j q_j - 1;$$

darin bedeuten  $p_{j, j+1}$  die Bindungsordnungen zwischen benachbarten Atomen,  $p_{j, j+2}$  die zwischen nicht benachbarten Atomen und  $q_j$  die Ladungsdichten.

<sup>10</sup>  $J_{23} = J_{45} = 5,0$  cps. *M. Neuenschwander, D. Meuche und H. Schaltegger*, *Helv. chim. acta* **47**, 1023 (1964);  $J_{34} = 2$  bis 2,5 cps (Privatmitteilung von *M. Neuenschwander*).

<sup>11</sup> *W. B. Smith und B. A. Shoulders*, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 3118 (1964).

<sup>12</sup> *B. Dischler und G. Englert*, *Z. Naturforsch.* **16a**, 1180 (1961).

<sup>13</sup> *M. Neuenschwander und H. Schaltegger*, *Helv. Chim. Acta* **51**, 249 (1968).

<sup>14</sup> *D. J. Cram und R. D. Partos*, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 1273 (1963).

Tabelle 3a. *Coulomb*parameter  $\omega_X$ 

Heteroatom	Funktionelle Gruppe	$\omega_X$	Lit.
$\text{---}\overline{\text{O}}\text{---}$	Ester-, Hydroxy- und heterocycl. O	+ 2,00	15
$(\text{CH}_3)\text{---}\overline{\text{O}}\text{---}$	Methoxy-O	+ 1,65	16
$\text{=}\overline{\text{O}}$	Carbonyl-O	+ 1,20	15
$\text{---}\overline{\text{N}}\text{<}$	Amino-N und Pyrrol-N	+ 1,00	15
$(\text{CH}_3)\text{---}\overline{\text{N}}\text{<}$	Methylamino-N	+ 0,75	15
$(\text{CH}_3)_2\text{>}\overline{\text{N}}\text{---}$	Dimethylamino-N	+ 0,60	16
$\text{=}\overline{\text{N}}\text{---}$	Pyridin-N	+ 0,40	15
$\text{>}\overset{(+)}{\text{C}}=\overline{\text{N}}\text{<}$	Pyridinium-N	+ 2,00	15
	$\alpha$ -C an quartärem N	+ 0,30	15
$\text{---C}\equiv\overline{\text{N}}\text{ }$	Nitril-N	+ 0,30	17
	Nitril-C	+ 0,05	17
$\text{>}\overset{(+)}{\text{C}}\text{---}\overline{\text{N}}\begin{matrix} \text{<}\overline{\text{O}} \\ \text{<}\overline{\text{O}} \\ \text{(-)} \end{matrix}$	Nitro-O	+ 1,50	18
	Nitro-N	+ 1,80	18
	$\alpha$ -C an Nitrogruppen	+ 0,25	18
$\text{---}\overset{(+)}{\text{N}}\equiv\overline{\text{N}}\text{ }$	mittlerer Diazo-N	+ 0,80	19
	endständiger Diazo-N	+ 0,40	19
$(\text{CH}_3)\text{---C}\begin{matrix} \text{<} \\ \text{<} \\ \text{<} \end{matrix}$	Äthyliden-C (induktiv, nur in Benzolringen)	- 0,15	20
$\text{H}_3\text{=C---}$	Methyl-H	- 0,50	21
	(hyperkonjugativ)		
	Methyl-C	- 0,10	21
	(hyperkonjugativ)		
$\text{---}\overline{\text{S}}$	Thiocarbonyl-S	0,00	15
$\text{---}\overline{\text{Cl}}\text{ }$	Cl an C	+ 2,00	22
	$\alpha$ -C an Cl	+ 0,15	22
$\text{---}\overline{\text{Br}}\text{ }$	Br an C	+ 2,00	22
	$\alpha$ -C an Br	+ 0,20	22
$\text{---}\overset{(+)}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$	Trimethylammonium-N	- 2,00	*

\* Eigene Abschätzung, siehe Text.

15 *B. Pullman* und *A. Pullman*, Results of Quantum Mechanical Calc. of the Electronic Structure of Biochemicals, Vol. I, P. VI, Paris (1960).16 *O. E. Polansky* und *P. Schuster*, Mh. Chem. **95**, 281 (1964).17 *O. E. Polansky* und *M. Grassberger*, Mh. Chem. **94**, 647 (1963).18 *P. Schuster* und *O. E. Polansky*, Mh. Chem. **97**, 1365 (1966).19 *P. Schuster* und *O. E. Polansky*, Mh. Chem. **96**, 397 (1965).20 *O. E. Polansky*, Mh. Chem. **94**, 43 (1963).21 *C. A. Coulson* und *V. A. Crawford*, J. Chem. Soc. [London] **1953**, 2052.22 *B. Pullman*, Privatmitteilung, zit. bei *A. Y. Meyer*, Theoret. Chim. Acta **8**, 178 (1967).

Tabelle 3b. Resonanz-Parameter  $\rho_{XY}$ 

Bindung	$\rho_{XY}$	Lit.	Bindung	$\rho_{XY}$	Lit.
	0,9	15	$H_3C=C-$	2,5	21
	2,0	15	$H_3C-C=C$	0,7	21
	0,9	15		1,2	15
	1,0	15		0,6	15
$-C=N$	1,5	17		0,5	22
	0,8	18		0,7	22
	1,7	18	$C-N^+(CH_3)_3$	0,7	*
			$-N^+=N $	1,5	*

\* Eigene Schätzung, siehe Text.

#### Heteroparameter

Es wurden als Heteroparameter für diese und die folgenden Mitteilungen dieser Reihe die in Tab. 3 zusammengefaßten Werte angewendet.

$$\alpha_X = \alpha_C + \omega_X \beta_{CC}, \quad \beta_{XY} = \rho_{XY} \beta_{CC}.$$

In Anlehnung an *Smith et al.*<sup>4</sup> wurde der *Coulomb*parameter für das N-Atom in der Trimethylammonium<sup>+</sup>-Gruppierung zu  $\omega = -2,00$  und der Resonanzparameter für die C—N-Bindung in Trimethylammonium<sup>+</sup>-Verbindungen zu  $\rho_{CN} = 0,7$  abgeschätzt; für  $\rho_{N\equiv N}$  der Diazonium<sup>+</sup>-Gruppierung wurde der gleiche Wert wie für  $\rho_{C\equiv N}$  der Cyan-Gruppierung genommen.

Dem Vorstand des Instituts für Numerische Mathematik der Techn. Hochschule Wien, Herrn Prof. Dr. *H. J. Stetter*, danken wir für die an der elektronischen Rechenanlage IBM 7040 der Techn. Hochschule Wien zur Verfügung gestellten Rechenzeiten.