

KERNRESONANZUNTERSUCHUNGEN ZUM MILLS-NIXON-EFFEKT¹

RINGSTROMDEFEKT BEI BENZOLMOLEKÜLEN MIT ANKONDENSIERTEN GESÄTTIGTEN RINGEN

H. MEIER, EU. MÜLLER und H. SUHR

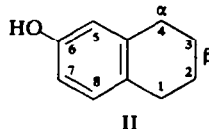
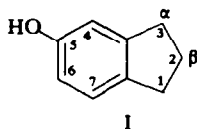
Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received in Germany 24 December 1966; accepted for publication 10 January 1967)

Zusammenfassung—Im Zusammenhang mit Untersuchungen über den Mills-Nixon-Effekt wurden die Ringströme in Cycloalkenobenzolen, Biscycloalkenobenzolen und Triscycloalkenobenzolen mit Hilfe der Kernresonanz bestimmt. Die Grösse der an den Benzolkern ankondensierten Ringe wurde dabei von fünf bis acht Kohlenstoffatomen variiert. Eine wesentliche Verminderung des Ringstromes in diesen Systemen wurde bei Verbindungen gefunden, die mindestens einen gesättigten Fünfring oder aber drei Sechsringe ankondensiert haben.

Abstract—In connection with studies concerning the Mills-Nixon-effect the ring currents in Cycloalkenobenzene, Biscycloalkenobenzenes and Triscycloalkenobenzenes were determined by nuclear magnetic resonance. The saturated rings fused to the benzene nucleus were varied from 5 to 8 carbon atoms. When 1 or more saturated 5-membered rings or three 6-membered rings were fused to the benzene nucleus a considerable defect of the ring current (magnetic anisotropy) was observed.

IM JAHRE 1930 fanden Mills und Nixon,² dass 5-Hydroxyindan (I) und 6-Hydroxytetralin (II) sich bei der elektrophilen Substitution verschiedenartig verhalten. I reagiert vorwiegend in 6-Stellung, II vorwiegend in 5-Stellung.



Diese Versuche wurden in einer grossen Zahl von Arbeiten—zuletzt von Vaughan *et al.*³—überprüft und auch auf andere Reaktionstypen übertragen.⁴ Die zur Erklärung der experimentellen Befunde angenommene Fixierung der Doppelbindungen—von Mills und Nixon vor der eigentlichen Entwicklung des Mesomeriebegriffs gegeben—war Gegenstand mehrerer theoretischer Arbeiten^{5,6,7}, die ergaben, dass die Deutung, zumindest in der ursprünglichen Form, nicht mit neueren Vorstellungen

¹ Erste Teilveröffentlichung unserer Untersuchungen zum Mills-Nixon-Effekt.

² W. H. Mills und J. G. Nixon, *J. Chem. Soc.*, 1930, 2510.

³ J. Vaughan, G. J. Welch und G. J. Wright, *Tetrahedron* **21**, 1665 (1965).

⁴ G. Eigenmann und Hch. Zollinger, *Helv. chim. Acta* **48**, 1795 (1965).

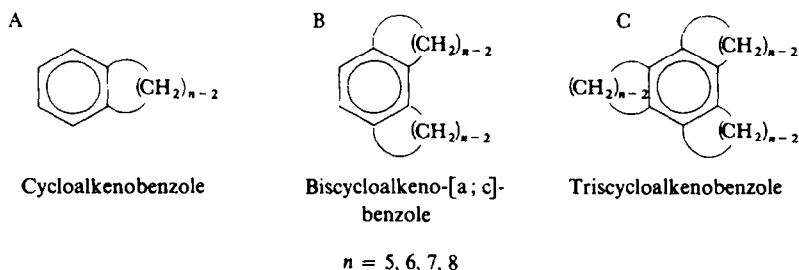
⁵ L. Pauling und L. E. Sutton, *Trans. Faraday Soc.* **31**, 939 (1935).

⁶ H. C. Longuet-Higgins und C. A. Coulson, *Trans. Faraday Soc.* **42**, 756 (1946).

⁷ G. Berthier und A. Pullman, *Bull. Soc. chim. Fr.* **17**, (5) 88 (1950).

zu vereinbaren ist. Ohne Zweifel ist aber eine spannungsfreie* Angliederung von kleinen gesättigten Ringen an das Benzolmolekül nicht möglich. Die Potentialfunktionen bei einer sterischen Berechnung der Cycloalkenbenzole zeigen, dass sich bei unveränderter Geometrie des Benzolkerns zwei benachbarte Kohlenstoffatome nicht spannungsfrei durch eine Kette aus Methylengruppen $-(CH_2)_n-$ mit $n < 5$ verbinden lassen.⁸ Erst beim Cycloheptenbenzol sind vier und vom Cyclooctenbenzol an beliebig viele räumliche Anordnungen möglich, bei denen alle Bindungslängen und Winkel sowohl im Benzolkern wie in den ankondensierten gesättigten Ringen ihre normale Grösse besitzen.

Der Mills-Nixon-Effekt beruht auf dem reaktiven Verhalten von I und II. Da die Reaktivität durch den Grundzustand und durch die Übergangszustände bestimmt wird, erlaubt sie keine unmittelbaren Schlüsse auf die Grundzustände des Indan- und des Tetralinmoleküls. Aussagen über die Elektronenverteilung im Grundzustand lassen sich aber dem Kernresonanzspektrum entnehmen. Aus diesem Grunde wurden die Spektren der Benzolsysteme A, B und C mit einem, zwei oder drei ankondensierten 5-, 6-, 7- und 8-Ringen untersucht.



Protonen, die nur eine oder wenige Bindungen von einem aromatischen Ring entfernt sind und in der Ringebene liegen, geben Signale, die gegenüber entsprechenden olefinischen Verbindungen nach tieferem Feld verschoben sind. Dieser Effekt wurde von Pople⁹ durch Annahme eines trägheitslosen Ringstromes der π -Elektronen erklärt. Johnson und Bovey¹⁰ haben diese Abschirmung als Funktion der Entfernung vom Benzolring berechnet. Wenn man heute auch ohne die Vorstellung eines Ringstromes auskommt und die chemische Verschiebung der Protonen in der Nähe eines Benzolkerns mit den π - und σ -Anteilen der Anisotropie eines solchen Moleküls erklären kann¹¹ so soll aus Gründen der Anschaulichkeit in der vorliegenden Arbeit am Ringstrommodell festgehalten werden.

Zur quantitativen Bestimmung der Ringströme in den Verbindungsklassen A, B und C wurden die in Tetrachlorkohlenstoff gemessenen Bandenlagen der α -ständigen

* Unter „Spannung“ soll hier lediglich eine Erhöhung des Energieinhaltes der Moleküle im Grundzustand verstanden werden und nicht eine an eine bestimmte Geometrie gebundene Wechselwirkung.

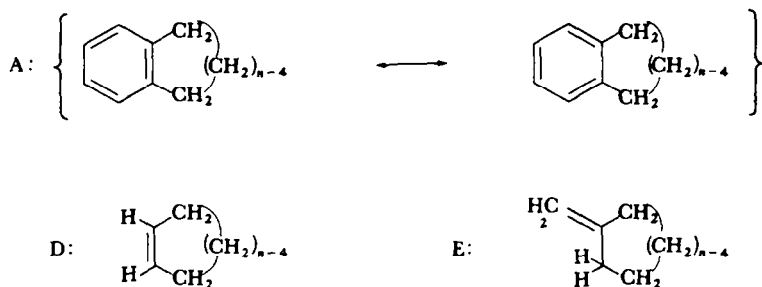
⁸ Veröffentlichung in Vorbereitung.

⁹ J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **24**, 1111 (1956).

¹⁰ C. E. Johnson und F. A. Bovey, *J. Chem. Phys.* **29**, 1012 (1958).

¹¹ J. I. Musher, *J. Chem. Phys.* **43**, 4081 (1965).

Methylengruppen (z.B. bei A) mit Signalen α -ständiger Methylengruppen in den entsprechenden Cycloalkenen D und Methylencycloalkanen E verglichen.



Während die Signale der Cycloolefine praktisch konzentrationsunabhängig sind, hängt bei den Systemen A, B und C die Bandenlage aller Signale von der Konzentration ab, wie es in Abb. 1 am Beispiel des Cycloheptenobenzols gezeigt wird.

Durch Extrapolation der chemischen Verschiebungen auf unendlich kleine Konzentration werden Lösungsmittelleffekte wie die Verdünnungverschiebung¹² durch

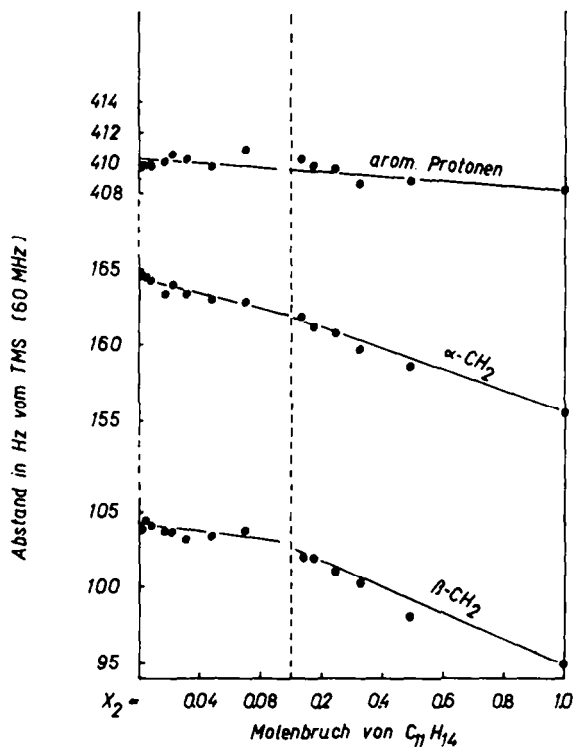


ABB. 1. Bandenlagen des Cycloheptenobenzols bei verschiedenen Konzentrationen in Tetrachlorkohlenstoff bezogen auf die Bande des Tetramethylsilans (TMS).

¹² H. Suhr, *Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie*, S. 316 ff., Springer, Heidelberg (1965).

TABELLE I. ABSORPTIONEN DER α -STÄNDIGEN METHYLENGRUPPEN IN Hz (BEI 60 MHz UND AUF UNENDLICH KLEINE KONZENTRATIONEN IN TETRACHLORKOHLENSTOFF
 EXTRAPOLIERT)

Ring- glieder- zahl n	Vergleichs- substanz D	Vergleichs- substanz E	Benzocyclo- alkene	Chemische Verschiebung Δ_A gegen Modell	Biscycloal- kenobenzole	Chemische Verschiebung Δ_B gegen Modell	Triscycloal- kenobenzole	Chemische Verschiebung Δ_C gegen Modell
			A	D	E	D	E	D
5	139.7 breit	133.2 Multipllett	168.2 Tripllett	28.5	35.0	23.8	163.5 Multipllett	20.1
6	119.4 breit	126.7 breit	158.9 Multipllett	39.5	32.2	29.9	149.3 Multipllett	26.4
7	125.6 breit	—	164.8 Multipllett	39.2	—	31.6	157.2 Multipllett	45.7
8	126.6 breit	—	167.0 Tripllett	40.4	—	31.7	172.1 Multipllett	45.5



Änderung der magnetischen Volumenssuszeptibilität weitgehend ausgeschaltet. Vergleicht man die extrapolierten Werte für die α -, β - und γ -ständigen Methylengruppen mit denen von Methylengruppen entsprechender Cycloalkene, so findet man bei A, B und C unter dem Einfluss des Ringstromes eine Verschiebung nach tieferen Feldstärken.* Weil die räumliche Lage der β - und γ -Methylengruppen im Gegensatz zu den α -ständigen von der Grösse des Cycloalkenringes abhängig ist, sind ihre chemischen Verschiebungen nicht direkt vergleichbar. Das würde auch schon für α -Methylengruppen bei Benzolen mit ankondensierten Vier- und Dreiringen zutreffen. Aus diesem Grund musste auf diese Systeme verzichtet werden, obwohl bei ihnen mit noch grösseren Ringspannungen und Störungen der regelmässigen Geometrie des Benzolkernes zu rechnen ist—abgesehen von den experimentellen Schwierigkeiten in der Herstellung von Benzolderivaten dieser Art mit drei Vierringen oder zwei bzw. drei Dreiringen.

In Tabelle 1 sind die ermittelten Absorptionen der α -Methylenprotonen in den Substanzreihen A bis E und die Differenzen zwischen den Signalen der Aromaten und der entsprechenden Olefin zusammengestellt.

Innerhalb einer Substanzreihe (A, B oder C) liegen Benzolsysteme vor, die an denselben Kohlenstoffatomen substituiert sind. Die induktiven Effekte und die sterischen Wechselwirkungen zwischen den α -Methylenprotonen zweier benachbarter ankondensierter Ringe sind daher innerhalb jeder Reihe weitgehend konstant. Ferner fallen die durch die verschiedene Ringgrösse verursachten sterischen Unterschiede durch den Vergleich mit den räumlich analog gebauten Cycloolefinen sicher weitgehend

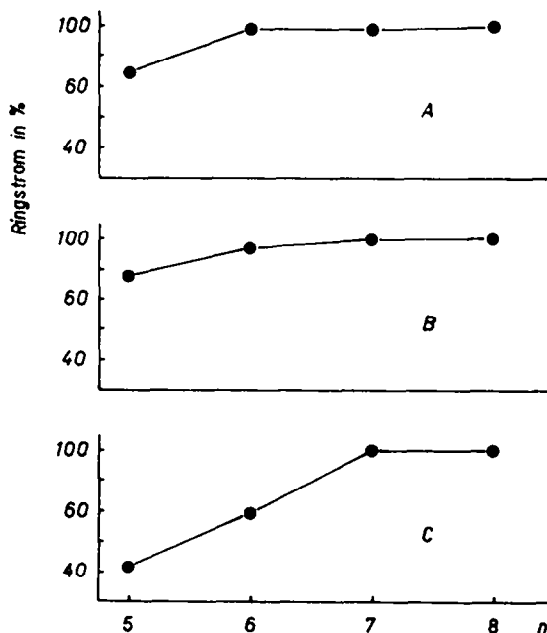


ABB. 2. Relative Ringströme in den verschiedenen Verbindungsreihen A Cycloalkenobenzole, B Biscycloalkeno-[a;c]-benzole, C Triscycloalkenobenzole.

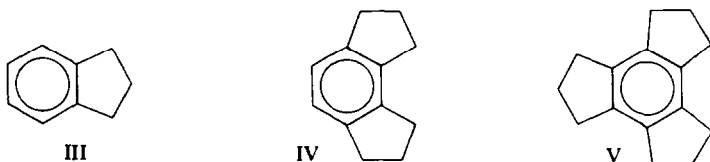
* Da die Bandenlagen auf Tetramethylsilan bezogen werden, bedeuten höhere Hz-Werte eine Verschiebung nach tieferem Feld.

heraus. Die Änderung der Differenzen der Absorptionssignale innerhalb der gleichen Reihe geht somit lediglich auf die von 5- über die 6- zu den 7- und 8-Ringsystemen abnehmende Spannung zurück, also gerade auf das dem Mills-Nixon-Effekt zugrunde liegende Phänomen. Dabei bleibt Δ von den 7- zu den 8-Ringen praktisch konstant. Dies berechtigt zu der Annahme, dass in diesen Molekülen voller Ringstrom herrscht, was mit ihrem spannungsfreien Bau im Einklang steht. Für die Ringströme in den Systemen mit 5- und 6-Ringen erhält man unter der Annahme

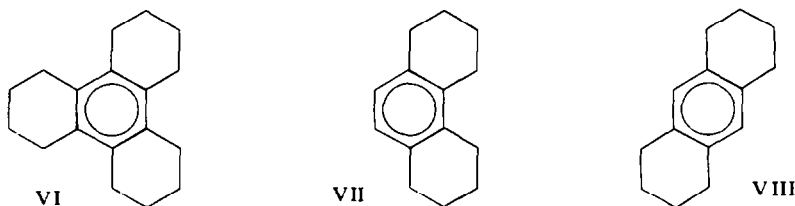
$$\Delta_x(7\text{-Ring}) = \Delta_x(8\text{-Ring}) = 100\% \text{ Ringstrom} \quad x = A, B, C$$

kleinere Werte, wie es in der Abb. 2a, b, c veranschaulicht ist.

Ein erheblicher Ringstromdefekt wird somit bei den Fünfringsystemen: Cyclopentenobenzol (Hydrinden) III, Biscyclopenteno[a;c]-benzol (Hexahydro-as-Indacen) IV und Triscyclopentenobenzol (Trindan) V sowie bei dem 6-Ringsystem Triscyclohexenobenzol (Dodecahydrotriphenylen) VI beobachtet.



Eine etwas geringere Ringstromschwächung tritt beim Biscyclohexeno-[a;c]-benzol (Oktahydrophenanthren) VII auf. In diesem Zusammenhang ist es interessant, dass das Resonanzsignal der α -Methylengruppe in Biscyclohexeno-[a;d]-benzol (Oktahydroanthracen) VIII bei 159.4 Hz gefunden wird, also bei wesentlich



tieferem Feld. Bei VIII tritt somit überhaupt keine Ringstromschwächung auf. Nimmt man auf Grund der Spannung im aromatischen System von VII und VIII eine partielle Fixierung der Doppelbindungen¹³ und damit eine unterschiedliche Beteiligung der beiden Kekulé-Strukturen am Grundzustand dieser Moleküle an, so wird dieses Messergebnis plausibel, da in VIII wegen der Symmetrie sicher beide Kekulé-Strukturen gleiches Gewicht haben.

Bei einem Vergleich der *n*-Ringsysteme A, B und C untereinander ist zu berücksichtigen, dass bei zunehmender Alkylsubstitution induktive und sterische Effekte die chemische Verschiebung beeinflussen. Durch den induktiven Effekt wird die Elektronendichte erhöht, dadurch wächst die Abschirmungskonstante, was eine Verschiebung der Resonanzsignale nach höherem Feld bewirkt. Die vermehrte sterische

¹³ Vgl. dazu auch Lit.¹² S. 185.

Hinderung hat die entgegengesetzte Wirkung. Beide Effekte überlagern sich und geben bei Äthyl- und *n*-Propylbenzolen und bei den 7- und 8-Ringsystemen aus den Reihen A, B und C das in der Abb. 3 veranschaulichte Bild. Insgesamt ist die Auswirkung induktiver und sterischer Effekte bei den untersuchten Alkylbenzolen relativ klein. Offenbar spielen bei verschiedenem Substitutionsgrad für die chemische

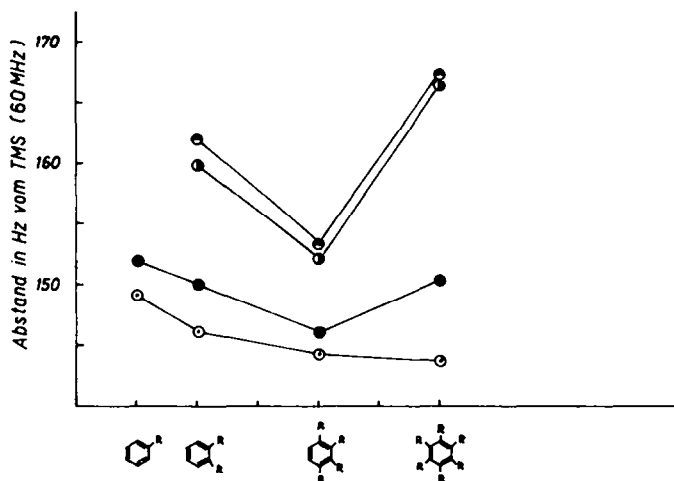


ABB. 3. Die chemischen Verschiebungen der α -Methylengruppen von Äthyl- (●), *n*-Propyl- (○), Cyclohepteno- (●) und Cyclooctenobenzolen (●) in Tetrachlorkohlenstoff bezogen auf die Bande des Tetramethylsilans.

Verschiebung noch andere Faktoren¹⁴ eine Rolle, wie die drei unterschiedlichen Δ -Werte in Tabelle 1 für 100-proz. Ringstrom zeigen. Zur Veranschaulichung sind in Tabelle 2 einige Δ -Werte (durch analoge Differenzbildung zwischen Aromaten- und Olefinabsorption) zusammengestellt.

TABELLE 2. Δ -WERTE FÜR SYSTEME OHNE RINGSTROMDEFEKT (GEMESSEN IN HZ BEI 60 MHz)

	Methylgruppen	α -Methylengruppen	Differenz
Toluol	141.6 (Sing.)		
1-Methylcyclohexen	96.0 (Sing.)		45.6
<i>n</i> -Butylbenzol		152.7 (Tripl.)	
1 (<i>n</i> -Butyl)cyclohexen		114.3 (breit)	38.4
1,2,3,4,5,6,7,8-Oktahydroanthracen		159.4 (breit)	
Cyclohexen		119.4 (breit)	40.0

Wie die Werte in Tabelle 2 zeigen, werden die Signale von α -Methylenprotonen durch den Ringstrom um ca. 40 Hz nach tieferem Feld verschoben (bei 60 MHz).

Die Δ -Werte bei Biscyclohepteno-[a;c]-benzol und bei Biscycloocteno-[a;c]-benzol (Tabelle 1) liegen mit 31.6 bzw. 31.7 Hz wesentlich darunter. Man könnte daher vermuten, dass selbst bei diesen Verbindungen bereits „keine 100-proz. Ringströme mehr fließen“. Dieser Schluss ist aus zwei Gründen unwahrscheinlich. Erstens sind die Sieben- und Achtringverbindungen spannungsfrei, und zweitens tritt die gleiche Abhängigkeit der Bandenlage vom Substitutionsgrad auch bei den Äthyl- und *n*-Propylbenzolen auf.

¹⁴ Wie J. I. Musher gezeigt hat, ist für die Vorstellung des Ringstromes die Symmetrie des Benzols von entscheidender Bedeutung.

Die voranstehenden Untersuchungen haben gezeigt, dass in Alkyl- und Cycloalkenobenzolen die chemische Verschiebung der α -Methylgruppen von einer Reihe von Faktoren abhängt. Da über den Zusammenhang zwischen Molekülsymmetrie und magnetischer Anisotropie (Ringstrom) noch wenig bekannt ist, kann man nur die Kernresonanzdaten von Verbindungen der gleichen Substitutionsreihe (A, B und C) exakt miteinander vergleichen. Bezieht man daher die Absorptionen der α -Methylgruppen auf die entsprechenden Cycloolefine, so erhält man Differenzwert Δ_A , Δ_B und Δ_C , bei denen induktive, sterische und Symmetrieeffekte eliminiert sind, und die eindeutige Aussagen über die Ringströme gestatten. Es zeigt sich, dass Benzolssysteme mit einem oder mehreren gesättigten Fünfringen oder mit drei gesättigten Sechsringen einen erheblichen Ringstromdefekt aufweisen. Diesen experimentellen Befund könnte man im Sinn von Mills und Nixon durch partielle Fixierung einer Kekulstruktur interpretieren. Das dann erwartete geringfügige Alternieren der Bindungslängen im Benzolkern dieser Systeme kann aber nur durch eine genaue Röntgenstrukturanalyse gezeigt werden. Diesbezügliche Untersuchungen sind im Gang.

Das Chemische Institut verdankt das Kernresonanzspektrometer einer Spende des Wirtschaftsministeriums des Landes Baden-Württemberg. Wir möchten dem Wirtschaftsministerium für die grosszügige Unterstützung unserer Arbeiten danken.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Kernresonanzspektren wurden mit TMS als innerem Standard mit einem HR 60 Spektrometer der Firma Varian nach der Seitenbandmethode mit einem Frequenzgenerator Hewlett-Packard 200 CD und einem Frequenzzähler Hewlett-Packard 5512 A aufgenommen. Ein Teil der Spektren wurde mit einem Spektrometer Varian HR 60 A mit Protonenstabilisierung gemessen.

Die Substanzen wurden bei verschiedener Konzentration in Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen. Die erhaltenen Werte der chemischen Verschiebung wurden mit Hilfe des Gaussschen Verfahrens der kleinsten Fehlerquadrate linear auf die Konzentration null extrapoliert. Hat man etwa 5 Messwerte für die Frequenzen in Abhängigkeit der Konzentration

$$v_i = \rho(x_{2i}) \quad i = 1, \dots, 5$$

so soll

$$S = \sum_{i=1}^5 [\rho(x_{2i}) - \varphi(x_{2i})]^2 \text{ ein Minimum sein.}$$

$\varphi(x_2)$ sei dabei die lineare Näherungsfunktion. Man erhält dann für die Absorptionsfrequenzen bei verschwindender Konzentration

$$v_0 = \frac{\sum_{i=1}^5 v_i \sum_{i=1}^5 x_i^2 - \sum_{i=1}^5 x_i \sum_{i=1}^5 x_i v_i}{5 \sum_{i=1}^5 x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^5 x_i \right)^2}$$

Der mittlere quadratische Fehler $F = \pm \sqrt{(S/x_1)}$, falls x_1 der Molenbruch bei der Lösung grösster Konzentration ist, berechnet sich dabei zu etwa 1 Hz.

Von den untersuchten Substanzen waren das Biscyclohepteno-[a;c]-benzol, das Biscycloocteno-[a;c]-benzol und das Triscycloheptenobenzol unbekannt. Ihre Synthesen werden in einer späteren Veröffentlichung beschrieben.

Biscyclohepteno-[a;c]-benzol Fp. 138–139° (unkorrigiert)

$C_{16}H_{22}$ (214.4) Ber. C 88.72 H 10.28
Gef. C 89.71 H 10.42

Biscycloocteno-[a;c]-benzol Fp. 131° (unkorrigiert)

$C_{18}H_{26}$ (242.4) Ber. C 89.53 H 10.47
Gef. C 89.49 H 10.69

Triscycloheptenbenzol Fp. 184°C (unkorrigiert)

$C_{21}H_{30}$ (282.5) Ber. C 89.37 H 10.63
Gef. C 89.45 H 10.49

Inzwischen wurde eine andere Synthese des Triscycloheptenbenzols von Breslow *et al.*¹⁵ veröffentlicht. Die Nacharbeitung ergab eine mit unserer identische Substanz.

¹⁵ R. Breslow, L. J. Altman, A. Krebs, E. Mohacsi, J. Murata, R. A. Peterson und J. Posner, *J. Am. chem. Soc.* **87**, 1326 (1965).