

## GRENZEN DER RINGSTROMDEFINITION DER AROMATIZITÄT

### RINGSTROMBERECHNUNGEN IN NICHT-ALTERNIERENDEN TRI- UND TETRACYCLEN

D. E. JUNG

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

(Received in Germany 31 July 1968; Received in the UK for publication 7 August 1968)

**Abstract**—The modifications by Pople and by McWeeny of London's MO theory of  $\pi$ -electron ring currents have been used to calculate the individual currents in a number of tri- and tetracyclic hydrocarbons. The results, together with NMR evidence, lead to the conclusion that  $\pi$ -electron systems exist, which sustain diamagnetic currents in some rings and at the same time paramagnetic in others. Aromaticity cannot be defined in terms of ring current for such systems.

BENZOIDE Kohlenwasserstoffe zeichnen sich im Vergleich zu Olefinen durch hohe Anisotropien der magnetischen Suszeptibilität und durch Kernresonanzabsorption ihrer Ringprotonen bei niedrigen Feldstärken aus. Das angelegte äussere Magnetfeld induziert im  $\pi$ -System diamagnetische Ringströme, deren begleitendes Feld das äussere Feld im Ringinnern schwächt, an der Stelle eines aussen liegenden Protons jedoch verstärkt. Es bedarf einer geringeren Feldstärke, um die NMR-Resonanzbedingung zu erfüllen. Die leichte Nachweisbarkeit von Ringströmen mit Hilfe der kernmagnetischen Resonanz führte zu einer neuen Definition der Aromatizität: Cyclisch konjugierte  $\pi$ -Elektronensysteme, in die ein diamagnetischer Ringstrom induziert werden kann, sind aromatisch.<sup>1</sup>

Eingehenden quantenmechanischen Untersuchungen verdanken wir eine Reihe von Näherungsverfahren zur Berechnung von Ringströmen.<sup>2-10</sup> Die Theorie fordert allerdings neben Systemen mit diamagnetischen Strömen auch die Existenz von Systemen mit paramagnetischen.<sup>7, 8, 11, 12</sup> Für die  $[4n]$ -Annulene ist dieses Verhalten auch experimentell gesichert.<sup>12, 13</sup> Breslow nennt solche Systeme antiaromatisch.<sup>14</sup>

In jüngster Zeit wurden von Musher<sup>15</sup> scharfe Angriffe gegen das Ringstrommodell vorgetragen. Er bestreitet die Existenz von Ringströmen und zeigte, dass sich die bisher damit erklärten Effekte auch ohne ihre Zuhilfenahme ableiten lassen. Mushers Kritik wendet sich zudem gegen die den Berechnungen inherenten Vereinfachungen. Erfahrungsgemäss beschreibt aber das Ringstrommodell das magnetische Verhalten vieler Verbindungen richtig, wenn auch nur grob. Es bleibt deshalb von hohem Nutzen.

Nicht alternierende  $\pi$ -Elektronensysteme zeichnen sich gegenüber alternierenden durch grosse Unterschiede in den  $\pi$ -Elektronendichten aus, die sich in einer ungefähr proportionalen Variation der Abschirmung von Ringprotonen bemerkbar machen. Die Beobachtung Hafners et al.,<sup>16</sup> dass sich die chemischen Verschiebungen im Aceheptylen (Cyclopent-(*ef*)-heptalen) I, Abb. 1, auf Grund der Elektronendichten<sup>17</sup> allein nicht verstehen lassen, bot Anlass zur Berechnung von Ringströmen in einer

Reihe nicht alternierender perikondensierter Tri- und Tetracyclen. Zwei Verfahren wurden verwandt, die Polarisierbarkeitsmethode von McWeeny<sup>5</sup> und das Pople'sche Verfahren,<sup>4</sup> das mit Hilfe eines Testfeldes die Ströme willkürfrei den einzelnen

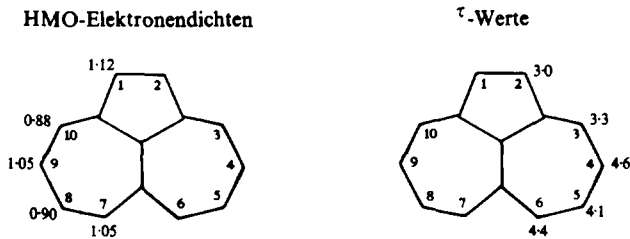


Abb. 1 HMO-Elektronendichten und chemische Verschiebungen\* im Aceheptylen (Cyclopent(e), heptalen) I.

Ringen zuordnet. Beide, obwohl mathematisch verschieden, gründen auf der einfachen HMO-Theorie und setzen die Kenntnis der Molekülgeometrie voraus. Die Flächen der Ringe gehen in die Rechnung ein. Reguläre 5- und 7-Ringe lassen sich im allgemeinen nicht verzerrungsfrei zu Tri- und Tetracyclen kombinieren. Auf der Basis eines konstanten Bindungsabstandes von  $1.40 \text{ \AA}$  wurden vernünftig erscheinende planare Geometrien zeichnerisch ermittelt. Natürlich spiegeln sich die mangelnde Kenntnis der Molekülgeometrie† und die Schwächen der HMO-Theorie in den Resultaten wieder. Die folgende Diskussion sei deshalb auf eine qualitative Interpretation der Resultate beschränkt.

Die ermittelten Ringstromstärken, zusammengefasst in den Abb. 2 und 3, wurden auf diejenige des Benzols bezogen, diamagnetische tragen ein positives—paramagnetische ein negatives Vorzeichen.

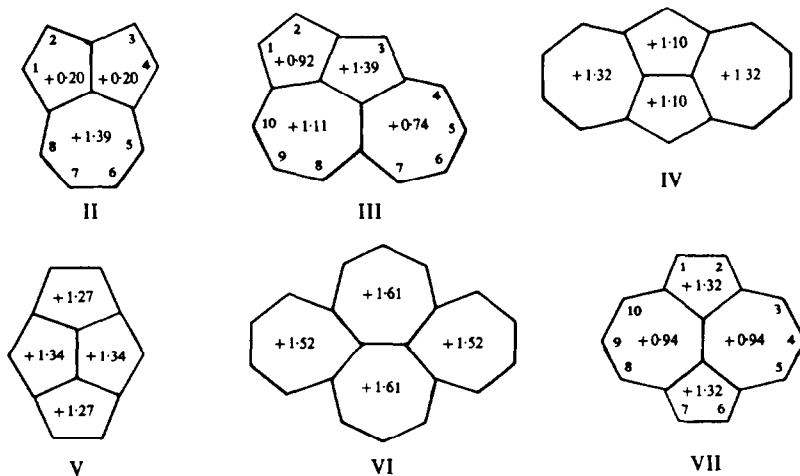


Abb. 2 Ringstromstärken relativ zu Benzol, berechnet nach Pople.

\* Mittelwerte verschiedener Methylderivate von I.

† Inzwischen haben E. Carstensen-Oeser und G. Habermehl (*Angew. Chem.*, **80**, 564 (1968)), eine Röntgenstrukturanalyse des Aceheptylens I durchgeführt. Die Verwendung der "exakten" Geometrie ändert die Ringstromstärken nur unwesentlich.

Die Systeme der Abb. 2 zeigen benzolähnliches Verhalten mit diamagnetischen Ringströmen. Nach der Ringstromdefinition handelt es sich also um "Aromaten". Im Einklang mit den auffallend kleinen Stromstärken in den 5-Ringen erscheinen die 5-Ringprotonen des 5,7-Dimethylcyclopent(cd)azulens<sup>18</sup> IIa mit  $\tau$  2.83, 2.83, 3.36, 3.56 über denen des 7-Rings ( $\tau$  2.40, 2.60). Die hohe Stromstärke im 7-Ring verschiebt die Methylgruppen zu niedrigen Feldstärken ( $\tau$  7.25, 7.34; Toluol:  $\tau$  7.66).<sup>19</sup> Das NMR-Spektrum des 4,6,9-Trimethylpentalen(2,1,6-def)heptalens<sup>16</sup> IIIa gestattet keine eindeutige Zuordnung. Die chemischen Verschiebungen im Bereich  $\tau$  1.7–3.5 im Verein mit der Lage der Methylgruppen ( $\tau$  7.14, 7.32, 7.41) zeigen deutlich den Einfluss diamagnetischer Ströme. Auch die NMR-Parameter des Dicyclopent(ef,kl)heptalens VII ( $\tau$  1.60 H1, H2, H6, H7;  $\tau$  1.32 H3, H5, H8, H10;  $\tau$  2.66 H4, H9) stehen im Einklang mit den Berechnungen.<sup>21</sup>

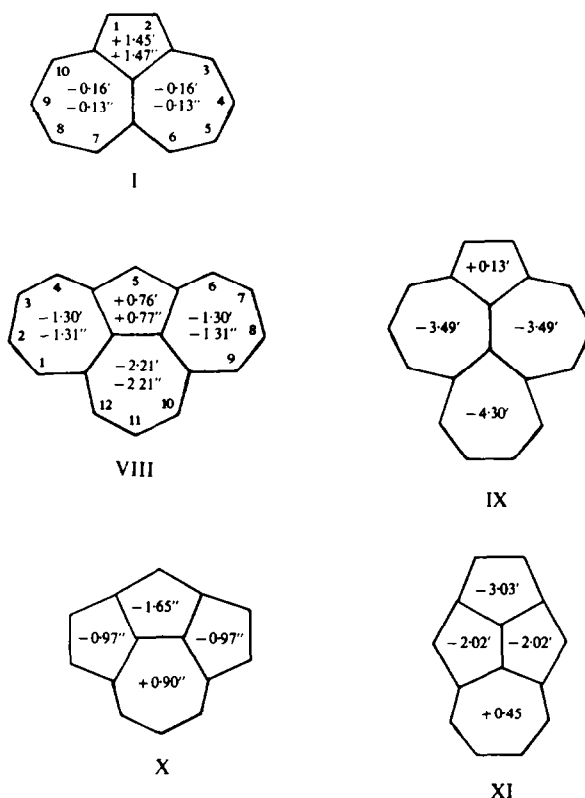


ABB. 3 Ringstromstärken relativ zu Benzol.

' Berechnet nach Pople; " Berechnet nach McWeeny.

Die Systeme der Abb. 3 verhalten sich anders; diamagnetische und paramagnetische Ströme kreisen im gleichen Molekül, durchfließen sogar gemeinsam einige Bindungen. In diesem Fall stimmen die Stromrichtungen überein; die Stromstärken summieren sich. Es ist offensichtlich unmöglich, diese  $\pi$ -Systeme in Untersysteme

mit rein dia- bzw. paramagnetischen Strömen zu zerlegen. Zwar mag es erlaubt sein, im System IX den 5-Ring wegen seiner kleinen Stromstärke ausser Betracht zu lassen und dafür eine isolierte Doppelbindung in diesem Ring anzunehmen, in den anderen Systemen ist dies jedoch unzulässig. Die Anwendung des Ringstromkriteriums führt dann zu Widersprüchen: ein solches  $\pi$ -System wäre aromatisch und antiaromatisch zugleich. Das kann nicht sein. In diesen Systemen ist offensichtlich eine Grenze der Anwendbarkeit des Ringstromkriteriums erreicht, die Frage nach der "Aromatizität" dieser Verbindungen auf Grund ihres magnetischen Verhaltens allein unentscheidbar.

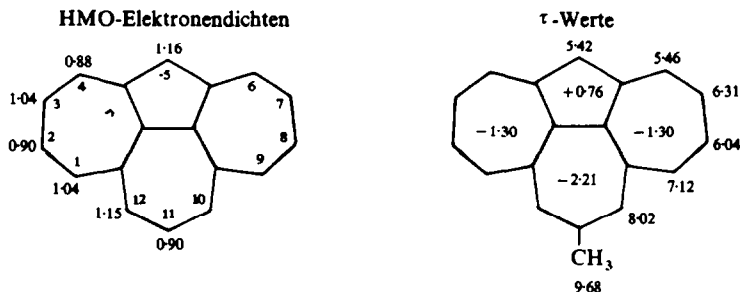


ABB. 4 HMO-Elektronendichten und chemische Verschiebungen im 11-Methyldicyclohept-(cd)-j)-azulen VIIIb.

Der diamagnetische Ringstrom verschiebt die 5-Ringprotonen im Aceheptylen (Cyclopent-(ef)-heptalen I, Abb. 1 und 3) zu niedrigen Feldstärken. Dieser Effekt wird allerdings durch die hohe Elektronendichte der Zentren 1 und 2 nicht unbeträchtlich kompensiert. Die niedrige Lage der Protonen in den Positionen 3 und 10 erklärt sich zwanglos aus der Nähe zum 5-Ring sowie kleiner Elektronendichte. Der Effekt der Elektronendichte nivelliert die aus dem Ringstromeffekt zu erwartende Differenz. Entsprechend den kleinen paramagnetischen Stromstärken liegen die restlichen Protonen im olefinischen Bereich. Auch ähnelt die Lage der Methylgruppe am 7-Ring jener von Methylgruppen an Polyolefinen; die Methylgruppe des 2-Methylbutadiens erscheint bei  $\tau$  8.16.<sup>19</sup> I ist wegen seiner kleinen paramagnetischen Stromstärken zweifellos kein gutes Modell eines gemischten Systems. Der Tetracyclus VIII scheint besser geeignet.

TABELLE 1. KOPPLUNGSKONSTANTEN IM ABCD-TEILSPEKTRUM VON VIIIb.

$J_{12}^*$ = 12.26	$J_{13}$ = 0.65	$J_{14}$ = 0.29
$J_{23}$ = 7.66	$J_{24}$ = 1.45	
$J_{34}$ = 10.74		

\* in Hz; die Bezeichnung der Protonen folgt Abb. 4.

Das 2,4,11-Trimethyl- (VIIIa) und das 11-Methyl-Derivat VIIIb wurden kürzlich von Hafner *et al.*<sup>20</sup> synthetisiert. Das NMR-Spektrum von VIIIb, aufgenommen in 1.7 proz. Lösung in CS<sub>2</sub> mit internem TMS als Standard am Varian-A60-A-Gerät, gemittelt über zehn Spektren mit dem Varian C-1024 Computer wurde mit

LAOCOON II<sup>22</sup> vollständig analysiert (Tabelle 1). Der Vergleich mit VIIIa liefert eine eindeutige Zuordnung der chemischen Verschiebungen (Abb. 4). Alle Ringprotonen erscheinen oberhalb des olefinischen Bereichs. Auch die Methylgruppe wird, wie es der grossen paramagnetischen Stromstärke im benachbarten 7-Ring entspricht, bei sehr hohen  $\tau$ -Werten gefunden. Wie nicht anders zu erwarten, wird der Einfluss der diamagnetischen Stromstärke auf das 5-Ringproton durch die grossen paramagnetischen Ströme in den benachbarten Ringen überkompensiert. Hinzu kommt eine sehr hohe Elektronendichte am Zentrum 5. Kleine Elektronendichte und die Nähe zum 5-Ring bedingen die relativ niedrige Lage der Protonen in Stellung 4 und 6. Trotz der dominierenden Wirkung der paramagnetischen 7-Ringsströme lässt sich der diamagnetische 5-Ringstrom nachweisen. Ohne ihn müssten das 5-Ringproton und die Protonen in 4-bzw. 6-Position erheblich höher erscheinen, wie sich aus der Verschiebungsdifferenz der Protonen an C2 und C4 bzw. C6 und C8, Zentren fast gleicher Elektronendichte, ablesen lässt. Damit ist die Existenz von gemischten Systemen auch experimentell gesichert.

TABELLE 2. KORRELATION DER RINGSTROMSTÄRKEN UND HMO-ANREGUNGS-ENERGIEN

System	HMO-Anregungsenergien in $\beta$	Ringstromstärken	$z$ -Übergangsmoment erlaubt
IV	0.8900	1.32, 1.32 1.10, 1.10	—
VII	0.8070	1.32, 1.32 0.94, 0.94	+
II	0.7651	1.39, 0.20 0.20	+
III	0.6101	1.39, 1.11 0.92, 0.74	+
I	0.5703	1.45, -0.16 -0.16	+
X	0.5291	0.90, -0.97 -0.97, -1.65	+
XI	0.3521	0.45, -2.02 -2.02, -3.03	+
VIII	0.3480	0.76, -1.30 -1.30, -2.21	+
IX	0.2015	+0.13, -3.49 -3.49, -4.30	+
V	0.1279	1.27, 1.27 1.34, 1.34	—
VI	0.0543	1.52, 1.52 1.61, 1.61	—

Nach Longuet-Higgins<sup>12</sup> sind zufolge der Van Vleck-Gleichung<sup>23</sup> paramagnetische Ringstrombeiträge zu erwarten, sobald das Molekül niedrig liegende Elektronenanregungszustände besitzt, die durch magnetische Dipolübergänge mit einer Komponente senkrecht zur Molekülebene (z-Komponente) angeregt werden können. In der Tat besteht (Tabelle 2) eine gewisse Korrelation zwischen den HMO-Anregungsenergien des längstwelligen Überganges und den paramagnetischen Stromstärken, sofern die z-Komponente des Übergangsmomentes nicht symmetrieverboten ist.

*Danksagung*—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für eine Sachbeihilfe, dem Deutschen Rechenzentrum, Darmstadt, für Rechenzeit.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup> J. A. Elvidge und L. M. Jackman, *J. Chem. Soc.* 859 (1961); L. M. Jackman, F. Sondheimer, Y. Amiel, D. A. Ben-Ephraim, Y. Gaoni, R. Wolovsky und A. A. Bothner-By, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 4307 (1962).
- <sup>2</sup> F. London, *J. Phys. Rad.* **8**, 397 (1937).
- <sup>3</sup> J. Hoarau, *Ann. Chim.* **1**, 544 (1956).
- <sup>4</sup> J. A. Pople, *Mol. Phys.* **1**, 175 (1958).
- <sup>5</sup> R. McWeeny, *Ibid.* **1**, 311 (1958).
- <sup>6</sup> G. G. Hall und A. Hardisson, *Proc. Roy. Soc. A* **268**, 328 (1962).
- <sup>7</sup> G. Wagnière und M. Gouterman, *Mol. Phys.* **5**, 621 (1962).
- <sup>8</sup> M. Mayot, G. Berthier und B. Pullman, *J. Phys. Rad.* **12**, 652 (1951); G. Berthier, M. Mayot und B. Pullman, *Ibid.* **12**, 717 (1951); G. Berthier, M. Mayot, A. Pullman und B. Pullman, *Ibid.*, **13**, 15 (1952).
- <sup>9</sup> G. W. Parker und J. D. Memory, *J. Chem. Phys.* **43**, 1388 (1965).
- <sup>10</sup> F. Baehr, H. Kuhn und W. Regel, *Z. Naturforsch.* **22a**, 103 (1967).
- <sup>11</sup> K. G. Untch und J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 4811 (1966).
- <sup>12</sup> H. C. Longuet-Higgins, *Aromaticity*, Special Publication Nr. 21, S. 109, The Chemical Society, London (1967).
- <sup>13</sup> F. Sondheimer, I. C. Calder, J. A. Elix, Y. Gaoni, P. J. Garrat, K. Grohmann, G. DiMayo, J. Mayer, M. V. Sargent und R. Wolovsky, *Aromaticity*, Special Publication Nr. 21, S. 75, The Chemical Society, London (1967).
- <sup>14</sup> R. Breslow, *Chem. and Eng. News* **43**, Nr. 26, 90 (1965).
- <sup>15</sup> J. I. Musher, *J. Chem. Phys.* **43**, 4081 (1965); *Ibid.* **46**, 1219 (1967); *Theory of the Chemical Shift in Advances in Magnetic Resonance* Vol. II; S. 177. Academic Press, New York (1966).
- <sup>16</sup> K. Hafner, G. Hafner-Schneider und F. Bauer, unveröffentlicht.
- <sup>17</sup> A. Streitwieser und J. I. Bauman, *Supplemental Tables of Molecular Orbital Calculations*. Pergamon Press, New York (1965).
- <sup>18</sup> K. Hafner und J. Schneider, *Liebigs Ann.* **624**, 37 (1959).
- <sup>19</sup> G. V. D. Tiers in J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* S. 1115. Pergamon Press, London (1966).
- <sup>20</sup> K. Hafner, G. Hafner-Schneider und F. Bauer, *Angew. Chem.* **80**, 801 (1968).
- <sup>21</sup> A. G. Anderson, Jr., A. A. MacDonald und A. F. Montana, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 2993 (1968).
- <sup>22</sup> S. Castellano und A. A. Bothner-By, *J. Chem. Phys.* **41**, 3863 (1964).
- <sup>23</sup> J. H. VanVleck, *Electric and Magnetic Susceptibilities*. Oxford (1932).