

## ZUR NATUR DER CC-BINDUNG IN CYCLOALKANEN DER REIHE C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>

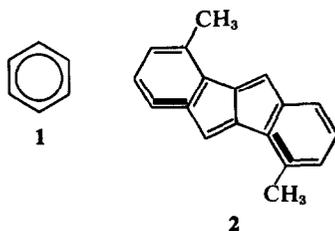
W. W. SCHOELLER\*

Abteilung für Chemie der Ruhruniversität 463 Bochum, Postfach 2148

(Received in Germany 27 October 1972; Received in the UK for publication 14 November 1972)

**Abstract**—The nature of the CC-σ-bond in cycloalkanes (3–6) is evaluated using Ruedenberg's energy partitioning method within the MINDO/2 framework.

Die Exaltation der diamagnetischen Suszeptibilität und das NMR-Verhalten cyclischer π-Elektronensysteme werden allgemein zur Beurteilung von Bindungsverhältnissen und chemischen Eigenschaften herangezogen.<sup>1</sup> Eine positive Exaltation des Diamagnetismus indiziert eine starke Delokalisierung, eine negative Exaltation eine starke Lokalisierung von π-Elektronen eines konjugierten cyclischen Systems. So zeigt Benzol (1) mit +13·7<sup>1</sup> † eine positive und Dibenzopentalen (2) mit -14·0 eine negative Exaltation der diamagnetischen Suszeptibilität. Verbindung 1 wird daher ein aromatischer,



2 dagegen ein antiaromatischer Charakter zugesprochen.‡

Die gesättigten cyclischen Verbindungen zeigen ebenfalls eine Exaltation der diamagnetischen Suszeptibilität, deren Vorzeichen von der Ringgröße abhängt. Cyclopropan (3) und Cyclopentan (5) zeigen mit +5·2 beziehungsweise +2·4 eine positive, Cyclobutan (4) mit -1·5 eine negative Exaltation. Dem Cyclohexan (6) kommen die



gleichen diamagnetischen Eigenschaften zu wie seinem offenkettigen Analogon.

Man könnte also den gesättigten cyclischen Systemen (3 und 5) einen schwach aromatischen und (4) einen schwach antiaromatischen Charakter zuschreiben. Die Zahl der Valenzelektronen mit 6 in 3 und 10 in 5 entspräche formal der Hückel-Regel<sup>2</sup> für ein aromatisches System. Zudem wird eine Ähnlichkeit des Cyclopropan (3) mit der des Benzols (1) im NMR-Verhalten<sup>4–7</sup> gefunden.

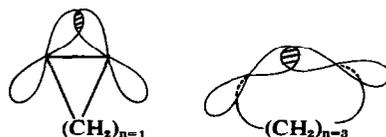
In der vorliegenden Arbeit werden die Bindungseigenschaften der Cycloalkane (3–6) theoretisch untersucht. Eine Aussage über die Natur der gespannten CC-Bindungen in 3–6 ergibt sich aus einer Energieanalyse<sup>8</sup> nach Ruedenberg.<sup>9</sup> Es wurde die MINDO/2-Methode<sup>10</sup> verwendet. Die Strukturen sind nach dem SIMPLEX-Verfahren optimiert.<sup>11</sup>

Die Zweizentrenenergie  $E_{AB}$  zwischen den Atomzentren A und B setzt sich zusammen aus den Beiträgen an Resonanz- ( $E_{AB}^R$ ), Durchdringungs- ( $E_{AB}^V$ ), Coulomb- ( $E_{AB}^J$ ), Austauschenergie ( $E_{AB}^K$ ) und Energie der Kern-Kern Abstossung ( $E_{AB}^N$ ).

$$E_{AB} = E_{AB}^R + E_{AB}^V + E_{AB}^J + E_{AB}^K + E_{AB}^N$$

In Abb 1 sind die einzelnen Beiträge einer CC-Bindung in Abhängigkeit der Ringgröße aufgetragen.

Mit Abnahme der Ringspannung von 3 nach 6 sinkt die Resonanzenergie  $E_{CC}^R$ . § Aufweitung der CCC-Valenzwinkel führt zu besserer Überlappung der p-Orbitale, wie folgendermaßen schematisch veranschaulicht:



†Alle Werte für die Differenzen der diamagnetischen Suszeptibilität sind in Einheiten von  $\times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$  gegeben.<sup>1</sup>

‡So wie sich der Begriff Aromatizität oder Antiaromatizität auf einen Vergleich der thermodynamischen Stabilität offenkettiger und cyclischer π-Elektronensysteme bezieht, gilt dies ebenso für die Definition der magnetischen Eigenschaften.<sup>2,3</sup>

§Der hier verwendete Begriff Resonanzenergie ist phänomenologisch nicht identisch mit der "chemischen Resonanzenergie". Erstere bezieht sich auf eine quantenmechanische Definition, der Paarungsenergie zweier Elektronen in einer Bindung, letztere auf einen Vergleich lokalisierter und delocalisierter chemischer Strukturen.

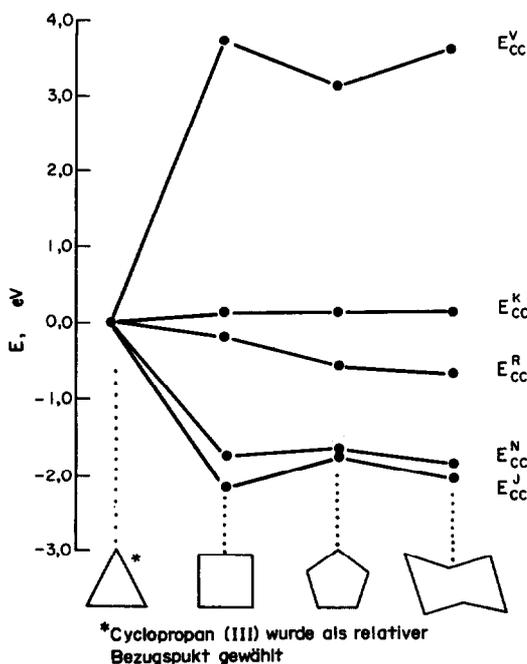


Abb 1. Energieanalyse der Cyclalkane (3-6).

Die Stärke der Durchdringung und damit Delokalisierung\* ist die Folge zweier Faktoren. (A) Ringspannung begünstigt die Abnahme der Überlappung und damit stärkere Durchdringung bzw. Delokalisierung der Elektronen untereinander. Zunehmende Delokalisierung erzeugt eine Zunahme der Abstossung und Erhöhung der Coulombenergie. Eine Erhöhung der Coulombenergie entspricht in Abb 1 einer Zunahme des positiven Betrages. (B) Darüber hinaus zeigt 5 ein anomales Verhalten gegenüber 4 und 6 in der Durchdringungs- und Coulombenergie. Obwohl 5 spannungsfreier als 4 angesehen werden kann, sagen die Rechnungen stärkere Delokalisierung der  $\sigma$ -Elektronen für den Fünfring 5 voraus. In 3 ist, bedingt durch die gespannten Bananenbindungen, die Dichte der Bindungselektronen ausserhalb der Verbindungsachse der CC-Atome gelagert.

Die Kerne der Kohlenstoffatome sind deshalb

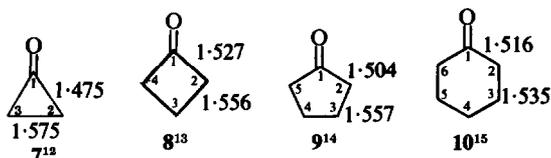
\*Im folgenden sie der Begriff Delokalisierung statt Durchdringung verwendet.

†Semiempirische MO-Methoden überschätzen die Stabilität von "kleinen Ringen". In den hier aufgeführten Untersuchungen wird jedoch nur das Verhältnis individueller Energiebeiträge zueinander betrachtet.

‡Die Aufhebung einer exocyclischen Doppelbindung führt zur Erhöhung der Zahl nichtbindender Wechselwirkungen im Molekül. Diese Änderung der sterischen Gegebenheiten muß zusätzlich zur Beurteilung der Hydrierwärmen und experimentellen Kriterien der Referenzen 19-21 als Besonderheit von 5 in Betracht gezogen werden.

weniger durch Elektronen abgeschirmt, was zu einer Erhöhung der Kern-Kern-Abstossungsenergie führt.†

Die unterschiedliche Delokalisierung der Elektronen lässt eine unterschiedliche Störung des elektronischen Systems von (3-6) durch Substituenten erwarten. In den Cycloalkanonen (7-10) wird durch den Einfluss des Sauerstoffatoms die



Bindung  $C_1C_2$  verkürzt, die Bindung  $C_2C_3$  dagegen verlängert. Im Cyclopropanon (2) ist dieser Unterschied mit einer Differenz von 0.100 Å besonders gross. Erheblich kleiner ist die Differenz der Bindungslängen mit 0.053 Å im Cyclopentanon (9), mit 0.029 Å im Cyclobutanon (8) und mit 0.019 Å im Cyclohexanon (10). Die Besonderheit des gesättigten Fünfringes in 9 ergibt sich ebenso aus Messungen der  $C^{13}$ -Resonanz in 7-10.<sup>16</sup> Durch den Einfluß des Sauerstoffatoms wird die experimentell bestimmbare Elektronendichte an den Positionen  $C_1$  und  $C_2$  stärker beeinflusst als in 8.

Messungen der Hydrierwärme exocyclischer Doppelbindungen,<sup>17,18</sup> der Reduktionsgeschwindigkeit mit Natriumborhydrid<sup>19</sup> und der Solvolysegeschwindigkeiten von Cycloalkanyltosylaten<sup>20,21</sup> bestätigen die Besonderheit des gesättigten Fünfringes.‡

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, entgegen der herkömmlichen Auffassung, daß die gespannten  $\sigma$ -Bindungen nicht nur in Cyclopropan sondern, wenn auch wesentlich schwächer, in Cyclopentan nicht völlig lokalisiert sein können. Dies ist umso erstaunlicher, da Cyclopentan als fast spannungsfrei betrachtet wird. Der nächste Schritt wird in einer Untersuchung der Bindungsverhältnisse in Cycloalkanen der Reihe  $C_6-C_{12}$  bestehen.

## LITERATUR

- <sup>1</sup>H. J. Dauben, Jr., J. D. Wilson, J. L. Laity, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 811 (1968); *Ibid.* **91**, 1991 (1969).
- <sup>2</sup>H. A. Staab, *Einführung in die theoretische organische Chemie*. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse (1964).
- <sup>3</sup>J. F. Labarre, F. Crasnier, *Fortschritte der chemischen Forschung*. Springer-Verlag, Berlin (1971).
- <sup>4</sup>S. Forsén, T. Norin, *Tetrahedron Letters* 2845 (1964).
- <sup>5</sup>L. M. Jackman, S. Sternhell, *Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*. pp. 94. Pergamon Press, Oxford (1969).
- <sup>6</sup>G. E. Schenck, F. A. L. Anet, *Tetrahedron Letters* 2779 (1971).
- <sup>7</sup>C. D. Poulter, R. S. Boiken, J. I. Braumann, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 2291 (1972).
- <sup>8</sup>W. England, M. S. Gordon, *Ibid.* **93**, 4649 (1971).
- <sup>9</sup>M. J. S. Dewar, D. H. Lo, *Ibid.* **93**, 7201 (1971).
- <sup>10</sup>K. Ruedenberg, *Rev. Mod. Phys.* **34**, 326 (1962).

- <sup>10</sup>M. J. S. Dewar, E. Haselbach, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 590 (1970).
- <sup>11</sup>J. A. Nelder, R. Mead, *Comp. Journ.* **7**, 308 (1964).
- <sup>12</sup>J. M. Pochan, J. E. Baldwin, W. H. Flygare, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1896 (1969).
- <sup>13</sup>L. H. Scharpen, V. W. Laurie, *J. Chem. Phys.* **49**, 221 (1968).
- <sup>14</sup>H. Kim, W. D. Gwinn, *Ibid.* **51**, 1815 (1969).
- <sup>15</sup>Y. Ohnishi, K. Kozima, *Bull. chem. Soc. Japan* **41**, 1323 (1968).
- <sup>16</sup>F. J. Weigert, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1347 (1970).
- <sup>17</sup>R. B. Turner, R. H. Garner, *Ibid.* **80**, 1424 (1958).
- <sup>18</sup>R. B. Turner, P. Goebel, B. J. Mallon, W. v E. Doering, J. F. Coburn, Jr., M. Pomerantz, *Ibid.* **90**, 4315 (1968).
- <sup>19</sup>H. C. Brown, K. Ichikawa, *Tetrahedron* **221** (1957).
- <sup>20</sup>H. C. Brown, G. Ham, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 2735 (1956).
- <sup>21</sup>Jack Hine, *Reaktivität und Mechanismus in der organischen Chemie*. Thieme Verlag, Stuttgart (1966).