

## ZUR KONJUGATION IN MAKROCYCLISCHEN BINDUNGSSYSTEMEN—V<sup>1</sup>

### <sup>1</sup>H-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN ANNULENOIDER SYSTEME

G. EGE\* und H. VOGLER

Organisch-Chemisches Institut der Universität D-69 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 7

(Received in Germany 10 June 1974; received in the UK for publication 27 September 1974)

**Zusammenfassung**—Es wird der nichtlokale Beitrag der  $\pi$ -Elektronen zur <sup>1</sup>H-chemischen Verschiebung von den ebenen annulenoiden Systemen 1 bis 6 und den nicht ebenen 7 und 8 im Rahmen der HMO-Theorie berechnet, aus dem sich Rückschlüsse auf den annulenoiden Charakter dieser Verbindungen ziehen lassen.

**Abstract**—The nonlocal contribution of the  $\pi$ -electrons to the <sup>1</sup>H-chemical shift in the planar annulenooid systems 1 to 6 and the nonplanar 7 and 8 is calculated within the HMO-theory from which information is gained about the annulenooid character of these compounds.

Die Berechnungen der chemischen Verschiebungen nach der modifizierten HMO-Methode von Roberts<sup>2</sup> haben sich bei alternierenden konjugierten Kohlenwasserstoffen bewährt.<sup>1,3,4</sup> Insbesondere hat Roberts gezeigt, dass die Ergebnisse der modifizierten HMO-Methode bei alternierenden Aromaten mit denen der SCF-Theorie annähernd übereinstimmen.

#### Ebene annulenoide Systeme 1 bis 6

Bei  $(4n+2)$ -Annulenen lassen sich die <sup>1</sup>H-chemischen Verschiebungen durch die Annahme eines diamagnetischen Ringstromes, bei  $(4n)$ -Annulenen jedoch durch einen paramagnetischen Ringstrom deuten.<sup>5</sup> Bei  $(4n)$ -Annulenen wird dieser Effekt jedoch sehr stark durch Bindungslängenalternanz verkleinert.<sup>5</sup> Ferner liegen die  $(4n)$ -Annulene in nicht ebenen Konformationen vor.<sup>6</sup> Es interessiert nun, wie sich das magnetische Verhalten von Annulenen bei Ankondensation von Benzolkernen ändert. Es wurde bereits gezeigt, dass die Bindungsordnungen von Benzolkernen in Benzo[*n*]annulenen empfindlich von der Struktur des annulenoiden Teils abhängen.<sup>7</sup>

Staab *et al.*<sup>8</sup> synthetisierten [18]Annuleno-[cdefg]phenanthren (1). Die chemischen Verschiebungen von 1 sollen mit denen von Phenanthren (2) und von [18]Annulen (3) verglichen werden.

In Tabelle 1 bzw. Abb. 1 und 2 sind die berechneten und experimentellen chemischen Verschiebungen aufgeführt.

†Berechnet nach der PPP-Methode<sup>23</sup> mit  $\beta = -2.39$  eV, den  $\gamma$ -Integralen nach Nishimoto und Mataga<sup>24</sup> mit  $\gamma_{CC} = 11.13$  eV. Aus den SCF-Bindungsordnungen werden neue Resonanzintegrale nach der Formel (1) mit  $r_{st} = -0.18 \times p_{st} + 1.517$  berechnet und das Verfahren wird bis zur Selbstkonsistenz der Bindungslängen auf 0.005 Å fortgeführt.

Hierbei wurden der Rechnung verschiedene Modelle zugrunde gelegt:

- A: 120° Bindungswinkel, Bindungslängen alle 1.397 Å.
- B: Geometrie wie bei A, jedoch alternierende Resonanzintegrale im Annulenteil ( $\beta_{C-C} = 0.82$ ,  $\beta_{C=C} = 1.157$ ).
- C: Wie B, jedoch den Resonanzintegralen von B entsprechende Bindungslängen im Annulenteil (C-C 1.48 Å, C=C 1.337 Å).
- D: Experimentelle Geometrie und entsprechende Resonanzintegrale (nach der Formel (1)  $\beta_{st} = 29.05 \times \exp(-2.411 \times r_{st}[\text{Å}])$  für gebundene Zentren  $s-t$ ).
- E: Geometrie aufgrund berechneter Bindungslängen† (vgl. Tabelle 2).

Beim [18]Annulen 3 werden die chemischen Verschiebungen bei den Modellen A und D betragsmässig zu gross berechnet. Die Ergebnisse von Modell A stimmen ziemlich mit Modell D überein, bei dem die experimentelle Geometrie aus Röntgenstrukturdaten<sup>10</sup> verwendet wird. Es ist jedoch nicht bekannt, ob 3 in gelöstem Zustand ebenfalls in dieser Konformation vorliegt, wenn auch UV-Spektren diesen Schluss nahelegen.<sup>11</sup> Auch das NMR-Spektrum bei -60°C spricht für eine Konformation mit  $D_{6h}$ -Symmetrie.<sup>6</sup> Eine mögliche Erklärung für die Diskrepanz zwischen berechneten und experimentellen Werten können besondere Bindungseffekte sein.<sup>12</sup> Ferner besteht die Möglichkeit, dass einige der in der Theorie verwendeten Approximationen bei Doppelbindungssystemen weniger zutreffend sind als bei benzoiden Systemen. Bei den Innenprotonen muss berücksichtigt werden, dass sie aufgrund van der Waals' Wechselwirkung noch zu tieferem Feld verschoben werden.<sup>13,14</sup>

Beim Phenanthren (2) liegen die nach A berechneten Werte mit Ausnahme von Proton 4 im Mittel 0.14 ppm bei tieferem Feld als die experimentellen Werte. Gegenüber

Tabelle 1. Berechnete<sup>a</sup> und experimentelle <sup>1</sup>H-chemische Verschiebungen  $\delta$  von 1 bis 6

Verbdg.	Proton	A	B	C	D	E	exp.	Lit.		
1	1	-8.86	-8.07			-8.08	-8.13	8		
	2	-8.86	-7.81			-7.96	-7.85			
	4	-2.66	-6.72			-5.76	-6.79			
	9	-8.67	-8.08			-8.13	-8.06			
	11	-8.69	-6.83			-7.15	-7.43			
	13	-8.32	-6.49			-6.84	-7.13 bis -6.91			
	14	-8.24	-6.42			-6.78				
	16	-8.22	-6.41			-6.77				
		12	-0.28	-4.78			-3.87		-5.50	
		15	+0.04	-4.52			-3.60		-5.22	
	2	1	-7.91						-7.80	15
		2	-7.70						-7.51	
		3	-7.72						-7.57	
		4	-8.11						-8.62	
		9	-7.77						-7.65	
3 <sup>b,c</sup>	1	-10.7	-6.78	-6.80	-11.1		-9.25	25, 26		
	3	+6.8	-3.22	-3.19	+7.5		+4.22			
4	1	-7.07	-7.23					8		
	2	-7.06	-7.21				-6.8 bis -8.3			
	4	-7.14	-7.37				-8.44			
	11	-6.08	-6.09				-5.9 bis -6.8 (8H)			
	13	-5.89	-5.88							
	14	-5.85	-5.84				und			
	16	-5.84	-5.83				-6.8 bis -8.3 (4H)			
	12	-5.97	-6.05							
	15	-5.83	-5.89							
	5	2	-9.74	-7.43			-8.07			
3		-8.80	-7.57			-7.74				
8		-10.5	-6.67			-7.57				
9		-10.2	-6.49			-7.37				
11		-10.1	-6.47			-7.34				
12		-10.1	-6.46			-7.33				
14		-10.1	-6.46			-7.33				
7						-2.23				
10		+5.26	-4.21			-1.99				
13		+5.26	-4.16			-1.94				
6	2	-10.6								
	3	-9.60								
	8	-10.9								
	9	-10.5								
	11, 12,									
	14	-10.4								
	7	+5.4								
10	+5.9									
13	+5.9									

<sup>a</sup>Einzelheiten bezüglich der Berechnung der <sup>1</sup>H-chemischen Verschiebung siehe Ref. 3.  $\delta$  in ppm,  $\delta = 0$  für TMS,  $\delta < 0$  für Verschiebungen nach tieferem Feld.

<sup>b</sup>Experimentelle Geometrie nach Ref. 10. Alle C-H-Abstände wurden jedoch bei 1.08 Å fixiert.

<sup>c</sup>Gemessen in Toluol-*d*<sub>6</sub> bei -60°C. In THF-*d*<sub>6</sub> ist für Proton 3  $\delta = +2.99$  ppm.

älteren Messungen<sup>13</sup> ist es gerade umgekehrt. Für Proton 4 erhält man experimentell eine Verschiebung von ungefähr 0.65 ppm nach tieferem Feld aufgrund von van der Waals Wechselwirkung.<sup>13,14</sup> Bei 1 ergibt sich bei Verwendung der berechneten Geometrie E (vgl. Tabelle 2 und Abb. 1) eine gute Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen chemischen Verschiebungen. Dabei lässt sich aufgrund der Rechnung die

Resonanz bei  $\delta = -8.13$  ppm dem Proton 1, die bei  $\delta = -7.85$  ppm Proton 2 zuordnen. Proton 4 wird erwartungsgemäss bei zu hohem Feld berechnet, dasselbe ist bei den Protonen 12 und 15 der Fall. Die van der Waals Wechselwirkung ist für die Innenprotonen beim [18]Annulen (3) und bei 1 sicher grösser als beim Phenanthren, da hier 6 Protonen miteinander in Wechselwirkung stehen. Die berechneten chemischen Verschie-

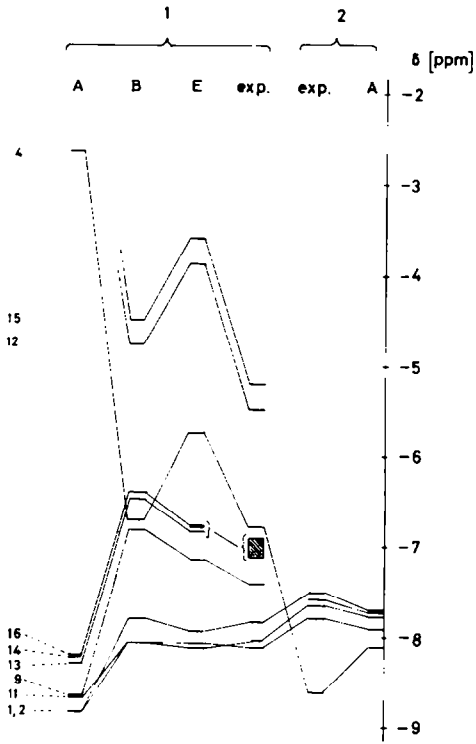
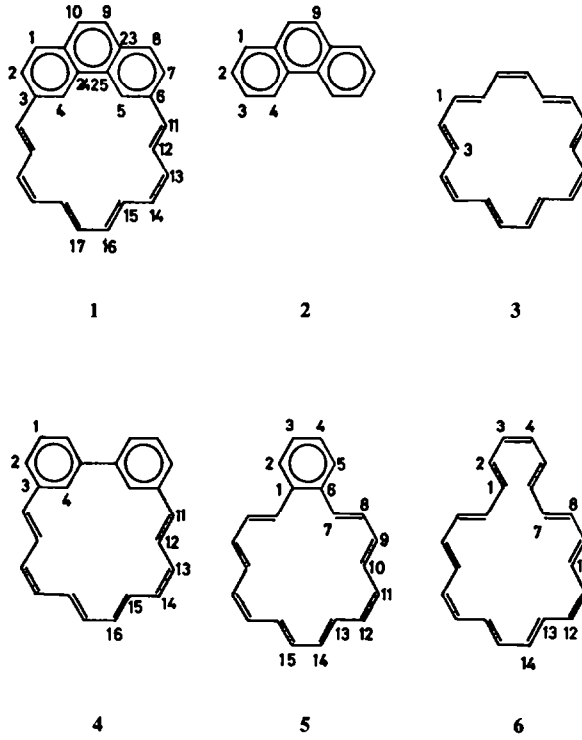


Abb. 1. Vergleich berechneter und experimenteller  $^1\text{H}$ -chemischer Verschiebungen von 1 und 2.

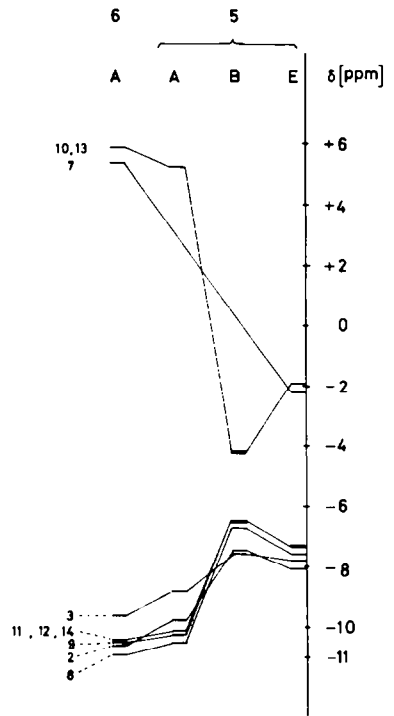


Abb. 2. Berechnete  $^1\text{H}$ -chemische Verschiebungen von 5 und 6.

Tabelle 2. Berechnete  $\pi$ -SCF-Bindungslängen von 1 und 5

1		5	
Bindung (s-t)	$r_{st}$ [Å]	Bindung (s-t)	$r_{st}$ [Å]
1-2	1.382	1-2	1.404
2-3	1.417	2-3	1.395
3-4	1.392	3-4	1.400
4-24	1.413	1-6	1.409
24-25	1.445	6-7	1.457
23-25	1.409	7-8	1.359
9-23	1.439	8-9	1.451
9-10	1.367	9-10	1.360
8-23	1.418	10-11	1.453
6-11	1.459	11-12	1.359
11-12	1.357	12-13	1.453
12-13	1.454	13-14	1.361
13-14	1.359	14-15	1.449
14-15	1.453		
15-16	1.360		
16-17	1.450		

bungen zeigen (Vergleich von 1 A mit 1 B bzw. 1 exp. in Tabelle 1 bzw. Abb. 1), dass im Annulenteil von 1 Bindungslängenalternanz eine gewisse Rolle spielt.

Beim Dibenzo[ab,de]cyclooctadecen (4)<sup>8</sup> ist im Gegensatz zu 1 keine durchgehende cyclische Konjugation möglich. Die berechneten chemischen Verschiebungen (Tabelle 1) zeigen fast keinen Ringstromeffekt im Annulenteil. Der Unterschied zwischen Innen- und Aussenprotonen ist verschwunden, obgleich anzunehmen ist, dass die Innenprotonen durch van der Waals Wechselwirkung nach tieferem Feld verschoben werden, die Aussenprotonen dagegen nicht. Bindungslängenalternanz im Annulenteil ändert die chemischen Verschiebungen nur minimal (Vergleich 4 A und 4 B in Tabelle 1). In 4 liegt somit eine Polyenstruktur vor, in der der annulenoide Charakter weitgehend zurückgetreten ist. Der Vergleich der berechneten chemischen Verschiebungen mit den experimentellen Werten<sup>8</sup> zeigt, dass die Verschiebungen an lokalisierten Doppelbindungen durchweg bei zu hohem Feld berechnet werden. Dies lässt sich leicht verstehen, denn bei verschwindendem Ringstromeffekt ergibt sich für jedes Doppelbindungsproton in der gewählten Parametrisierung<sup>3</sup>  $\delta = -5.79$  ppm. Dieser Wert ist jedoch nur für benzoide Systeme zutreffend (vgl. Ref.<sup>4,14</sup>) und nicht für Doppelbindungssysteme. Proton 4 wird wie bei 1 um ungefähr 1 ppm bei zu hohem Feld berechnet. Man kann daraus schliessen, dass in 4 die beiden Benzolkerne nicht oder nur wenig gegeneinander verdrillt sind.

Das Benzo[18]annulen (5) wurde noch nicht synthetisiert. Wir berechneten die chemischen Verschiebungen von 5 nach den Modellen A, B und E (Tabelle 1 und Abb. 2, berechnete  $\pi$ -SCF-Bindungslängen vgl. Tabelle 2). 5 könnte formal als gestörtes [18]Annulen (3) oder als gestörtes hypothetisches [22]Annulen (6) betrachtet werden. Die Werte 5 E zeigen Benzolresonanzen (Protonen 2, 3, 4, 5), die im Vergleich zu Benzol mit  $\delta = -7.34$  ppm

etwas nach tieferem Feld verschoben sind. Die Innenprotonen müssen ähnlich wie bei 1 und 3 bei noch tieferem Feld als berechnet erwartet werden. 5 sollte somit noch mehr annulenoide Charakter als 1 zeigen, jedoch ist die Störung des annulenoide Systems bereits beträchtlich wie der Vergleich von 5 E mit 3 und 6 zeigt.

#### Nichtebene annulenoide Systeme 7 und 8<sup>16</sup>

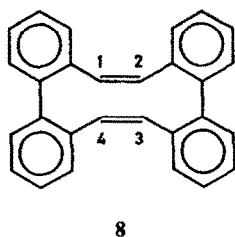
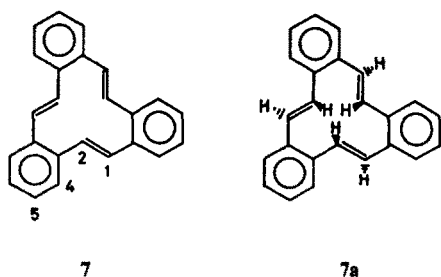
Tribenzo[aei]cyclododecen (7) wurde von Staab *et al.*<sup>17</sup> synthetisiert. 7 hat aufgrund der IR-Absorption all-*trans* Struktur.<sup>17</sup> Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt für die Annulenprotonen 1 und 2 ein scharfes Singulett bei  $\delta_{exp} = -7.13$  ppm<sup>17</sup> und entspricht fast genau dem der Doppelbindungsprotonen von *trans*-Stilben mit  $\delta_{exp} = -7.10$  ppm.<sup>18</sup> Dieses Singulett kann auf verschiedene Weise gedeutet werden:<sup>17</sup>

\*Leichte konformative Beweglichkeit von 7 führt zur Äquivalenz der Protonen 1 und 2.

<sup>b</sup>Symmetrieäquivalenz der Annulenprotonen infolge der Orthogonalität von Doppelbindungsebene und mittlerer Ebene des Zwölfrings.

Experimentell liess sich keine sichere Entscheidung zwischen a und b treffen, jedoch spricht die leichte konformative Beweglichkeit von [12]Annulen auch noch bei  $-170^\circ\text{C}$ <sup>6</sup> für a. Für ein ebenes Modell von 7 in der Version C ergibt die Rechnung  $\delta_1 = -8.04$  und  $\delta_2 = -5.79$  ppm.  $\delta_2$  muss wegen van der Waals Wechselwirkung bei tieferem Feld angenommen werden. Durch den Positionsaustausch der inneren und äusseren Protonen ergibt sich dann ein  $\delta$  kleiner als der Mittelwert  $-6.91$  ppm von  $\delta_1$  und  $\delta_2$ . Dieser Wert ist in Einklang mit dem experimentellen Wert  $\delta = -7.13$  ppm. Jedoch berechnet man die Benzolringprotonen in 7 mit  $\delta_4 = -6.95$  und  $\delta_5 = -6.98$  ppm bei zu hohem Feld ( $\delta_{exp} = -7.32$  ppm<sup>17</sup>). Dreht man die Annulenprotonen mit den Doppelbindungen etwas aus der Zwölfringe ebene heraus (z.B. zur Konformation 7a, vgl. Ref.<sup>17</sup>), so werden die Benzolringprotonen nach tieferem Feld verschoben, so dass sich Übereinstimmung mit den experimentellen Werten ergibt. Der Ringstromeffekt wird etwas verkleinert, jedoch bleibt der Mittelwert von Innen- und Aussenprotonen näherungsweise erhalten.

Bei der Geometrie, in der die Annulenprotonen symmetrieäquivalent sind (Fall b), verschwindet die Überlappung der  $\pi$ -Atomorbitale zwischen Doppelbindungen und Benzolringen fast vollständig, so dass alle Ringstromeffekte im Zwölfring für die Annulenprotonen entfallen. Lediglich die Benzolkerne bewirken auf die über und unter ihren Ringebenen stehenden Annulenprotonen eine Verschiebung der Zwölfringprotonen nach tieferem Feld ( $\delta_1 = \delta_2 = -6.04$  ppm,  $\delta_{olefinisches\ Proton} = -5.79$  ppm). Es ist jedoch noch zu berücksichtigen, dass die chemischen Verschiebungen an lokalisierten Doppelbindungen i.a. bei zu hohem Feld berechnet werden. Beim mit 7 vergleichbaren *trans*-Stilben berechnet man im Modell C das Doppelbindungsproton um  $\Delta_{kor} = 0.83$  ppm bei zu hohem Feld ( $\delta_{exp} = -7.10$ ,<sup>18</sup>  $\delta_{ber.} = -6.27$  ppm) und die Verwendung von Modell D mit experimenteller Geometrie<sup>19</sup> liefert denselben Wert. Dieser Wert verringert sich, wenn die Benzolringe des *trans*-Stilbens aus der



Doppelbindungsebene gedreht werden. Beim *cis*-Stilben, dessen Benzolringe  $28^\circ$  aus der Doppelbindungsebene gedreht sind,<sup>20</sup> ist die experimentelle chemische Verschiebung der Doppelbindungsprotonen  $\delta_{\text{exp}} = -6.55$  ppm.<sup>18</sup> Die Rechnung nach Modell C ergibt  $\delta = -6.10$  ppm und die Differenz  $\Delta_{\text{corr}}$  ist nur  $0.45$  ppm. Auch bei den verschiedenen *cis-trans*-Isomeren von Tetrabenzol[acg]-cyclododecenen (8),<sup>21</sup> bei denen die Verdrehungswinkel zwischen Doppelbindungs- und Benzolringebenen zwischen  $9^\circ$  und  $76^\circ$  liegen,<sup>22</sup> sind die berechneten chemischen Verschiebungen (Modell D mit der experimentellen Geometrie aus Röntgenstrukturdaten<sup>22</sup>) der Doppelbindungsprotonen maximal um  $\Delta_{\text{corr}} = 0.4$  ppm bei höherem Feld als die experimentellen Werte.<sup>21</sup> Somit ergibt sich für die Annulenprotonen in 7 bei einem nichtebenen Modell mit symmetrieäquivalenten Protonen (Fall b) ein Wert von  $\delta = -6.04 - \Delta_{\text{corr}} \approx -6.55$  ppm, der immer noch gegenüber dem experimentellen Wert von  $\delta_{\text{exp}} = -7.13$  ppm zu hoch ist.

Das Vorliegen der Konformation, in der die Doppelbindungsebenen senkrecht zur mittleren Zwölfringebene stehen (Fall b), kann somit ausgeschlossen werden. Mit der Rechnung ist vielmehr die Konformation 7a in Einklang, bei der die inneren Zwölfringprotonen etwas über der mittleren Zwölfringebene stehen und von der aus

die Äquivalenz der Annulenprotonen durch Torsionsschwingungen<sup>17</sup> erreicht wird.

**Danksagung**—Wir danken der Deutsche Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit und dem Rechenzentrum der Universität Heidelberg für die Gewährung von Rechenzeit auf der IBM 360/44.

## LITERATUR

- <sup>1</sup>IV. Mitteil.; G. Ege und H. Vogler, *Theoret. chim. Acta* (Berl.), **35**, 189 (1974)  
<sup>2</sup>H. G. Ff. Roberts, *Ibid.* **15**, 63 (1969)  
<sup>3</sup>G. Ege und H. Vogler, *Ibid.* **26**, 55 (1972)  
<sup>4</sup>P. Lazzeretti und F. Taddei, *J. C. S. Faraday II*, 839 (1972)  
<sup>5</sup>J. A. Pople und K. G. Untch, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 4811 (1966)  
<sup>6</sup>J. F. M. Oth, *Pure Appl. Chem.* **25**, 573 (1971)  
<sup>7</sup>D. Cremer und H. Günther, *Liebigs Ann. Chem.* **763**, 87 (1972)  
<sup>8</sup>U. Meissner, B. Meissner und H. A. Staab, *Angew. Chem.* **85**, 957 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12**, 916 (1973)  
<sup>9</sup>R. S. Mulliken, *J. Phys. Chem.* **56**, 295 (1952); G. Ege und H. Fischer, *Tetrahedron* **23**, 149 (1967)  
<sup>10</sup>J. Bregman, F. L. Hirshfeld, D. Rabinovich und G. M. J. Schmidt, *Acta Crystallogr.* **19**, 227 (1965)  
<sup>11</sup>H. R. Blattmann, E. Heilbronner und G. Wagnière, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4786 (1968)  
<sup>12</sup>*Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Biochemistry*, (Edited by E. D. Bergmann and B. Pullman), Vol. III, S. 70, 71, 254, 255 (1971)  
<sup>13</sup>N. Jonathan, S. Gordon und B. P. Dailey, *J. Chem. Phys.* **36**, 2443 (1962)  
<sup>14</sup>C. W. Haigh, R. B. Mallion und E. A. G. Armour, *Mol. Phys.* **18**, 751 (1970)  
<sup>15</sup>C. W. Haigh und R. B. Mallion, *Ibid.* **18**, 737 (1970).  
<sup>16</sup>Berücksichtigung der Nichtparallelität der  $\pi$ -Atomorbitale nach A. Streitwieser, Jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, S. 17, Wiley, New York (1961), vgl. auch Ref. 1  
<sup>17</sup>H. A. Staab, F. Graf, K. Doerner und A. Nissen, *Chem. Ber.* **104**, 1159 (1971)  
<sup>18</sup>N. S. Bhacca, L. F. Johnson und J. N. Shoolery, *NMR Spectra Catalog*, Nr. 305 und Nr. 306, Varian assoc., Palo Alto, California (1962)  
<sup>19</sup>J. M. Robertson und I. Woodward, *Proc. Roy. Soc.* **A162**, 568 (1937)  
<sup>20</sup>H. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **33**, 379 (1960)  
<sup>21</sup>G. Wittig und G. Skipka, *Liebigs Ann. Chem.* **59** (1973)  
<sup>22</sup>H. Irgartinger, *Chem. Ber.* **105**, 2068 (1972); **106**, 2786, 2796 (1973)  
<sup>23</sup>J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.* **49**, 1375 (1953)  
<sup>24</sup>N. Mataga und K. Nishimoto, *Z. physik. Chem. N. F.* (Frankfurt) **13**, 140 (1957)  
<sup>25</sup>R. C. Haddon, V. R. Haddon und L. M. Jackman, *Fortschr. Chem. Forsch.* **16**, 103 (1971)  
<sup>26</sup>I. C. Calder, P. J. Garratt und F. Sondheimer, *Chem. Commun.* **41** (1967)