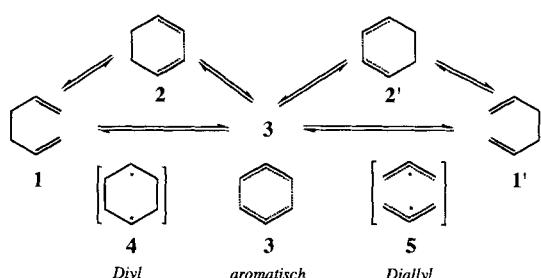


## Der Übergangszustand der Cope-Umlagerung ist nicht diradikalisch; ist er vielleicht aromatisch?\*\*

Haijun Jiao und Paul von Ragué Schleyer\*

Ein Problem, das eine fast ein halbes Jahrhundert andauernde Kontroverse ausgelöst hat, wird bestimmt nicht auf einfache Weise gelöst: Welches ist der „genaue“ Mechanismus der entarteten Stamm-Cope-Umlagerung von 1,5-Hexadien **1** (Schema 1)<sup>[1–4]</sup>? Verläuft der bevorzugte Reaktionsweg mit sesselartigen Intermediaten schrittweise über eine  $C_{2h}$ -symmetrische Zwischenstufe **3** (**3a**) und zwei äquivalente,  $C_2$ -symmetrische Übergangszustände **2** und **2'** oder synchron und völlig konzertierte, wobei die  $C_{2h}$ -symmetrische Struktur **3a** dem einzigen Übergangszustand entspricht? Wie sieht der Mechanismus der alternativen Route über wannenartige Intermediate aus, die ca. 11 kcal mol<sup>-1</sup> höher in der Energie liegen?<sup>[4b]</sup>? Haben die Übergangszustände und Zwischenstufen „DiyL“, d. h. „diradikalischen“ Charakter (Singulett-Diradikale) oder werden sie zutreffender als „delokalisiert“, d. h. „aromatisch“, beschrieben?



Schema 1. Der schrittweise und der synchrone, konzertierte Mechanismus der Cope-Umlagerung. Dabei sind sessel- und wannenartige Intermediate vorstellbar.

Ausgehend von experimentellen Referenzdaten, die sich aber später als unzutreffend herausstellten, schätzten Doering et al. 1971 die Energie des hypothetischen 1,4-Cyclohexandiyl **4** auf 33.7 kcal mol<sup>-1</sup> höher als die von 1,5-Hexadien **1**<sup>[4a]</sup>. Dieser Wert ist in Einklang mit der für den bevorzugten Cope-Pfad über sesselartige Intermediate gemessenen Aktivierungsenthalpie von  $33.5 \pm 0.5$  kcal mol<sup>-1</sup><sup>[4a]</sup>. Verwendet man die neuesten Gruppen-Enthalpie-Inkremeante von Cohen und Benson<sup>[4f]</sup>, stellt sich das 1,4-Cyclohexandiyl **4** als um 42 kcal mol<sup>-1</sup> energiereicher als **1** heraus. Damit ist die Wahrscheinlichkeit eines diradikalischen Mechanismus stark verringert, und „the archetypal Cope

rearrangement is restored securely to the land of concert“<sup>[4g]</sup>. Die Dissoziation von **1** in zwei Allylradikale **5** ist stark endotherm (59.7 kcal mol<sup>-1</sup>)<sup>[4c]</sup> und somit ebenfalls nicht konkurrenzfähig. Unsere aktuellen Abschätzungen der Übergangszustands-Resonanzenergie („energy of concert“)<sup>[3c]</sup> lauten 26.2 kcal mol<sup>-1</sup> (bezogen auf **5**) und ca. 9 kcal mol<sup>-1</sup> (bezogen auf **4**).

Man nahm lange Zeit an, daß für aussagekräftige Rechnungen zur Cope-Umlagerung ab-initio-Multireferenzverfahren notwendig seien, da diese konzertierte und diradikalische Übergangszustände gleich gut beschreiben<sup>[2a–d]</sup>. Dies stellte sich aber als unnötig heraus: Die Analyse der CAS-MCSCF-Wellenfunktion ergab „that the chair transition structure has little diradical character“<sup>[2c, d]</sup>. Borden et al. kamen in ihrer erst kürzlich durchgeführten CASPT2N-Studie<sup>[2f]</sup> zu dem Schluß, daß die entartete Cope-Umlagerung von 1,5-Hexadien **1** synchron verläuft. Die Übergangsstruktur **3** wird am besten mit delokalisierten Elektronen und nicht als „DiyL“-Struktur beschrieben. Im Gegensatz zu früheren theoretischen Ergebnissen (z.B. auf CASSCF/6-31G\*-Niveau)<sup>[2d]</sup> zeigen die neuesten Rechnungen, unsere eigenen eingeschlossen, daß Eindeterminantenverfahren mit Berücksichtigung der Elektronenkorrelation (z.B. MP4SDTQ/6-31G\*) hervorragend mit dem Experiment übereinstimmende Resultate liefern, und zwar sowohl bei den Energien als auch bei den kinetischen Isotopeneffekten<sup>[2i]</sup>.

Die Stamm-Cope-Umlagerung verläuft folglich nicht nach einem „diradikalischen“ Mechanismus; ist er vielleicht „aromatisch“? Um auf diese Frage eine Antwort zu finden, haben wir die magnetischen Eigenschaften der Verbindungen **1–4** berechnet. Auf diese Art wurden schon mehrere pericyclische Reaktionen, einschließlich der entarteten Cope-Umlagerung von Semibullvalen<sup>[5a, f]</sup>, untersucht<sup>[5i]</sup>. Die Form der Potentialhyperfläche in der Umgebung der  $C_{2h}$ -symmetrischen Struktur **3a** hängt vom Theorie niveau ab. Wir fanden nun, daß das, obwohl die Hyperfläche ziemlich flach ist, keine entscheidende Auswirkung auf die berechneten magnetischen Eigenschaften hat. Es besteht also kein grundsätzlicher Unterschied in der elektronischen Struktur des Übergangszustandes eines synchronen ( $C_{2h}$ ) und eines schrittweisen Mechanismus ( $C_2$ ).

Um die Potentialhyperfläche zu charakterisieren, haben wir Frequenzrechnungen<sup>[6, 7]</sup> auf drei verschiedenen ab-initio-Niveaus mit Elektronenkorrelation durchgeführt (MP2/6-31G\*, CID/6-31G\* und Dichtefunktionaltheorie (DFT))<sup>[6, 7]</sup>. Die DFT-Rechnungen wurden unter Verwendung von Beckes gradientenkorrigertem Drei-Parameter-Austauschfunktional und dem Korrelationsfunktional von Lee, Young und Parr, das lokale und nichtlokale Terme einschließt, durchgeführt (Bekke3LYP/6-311+G\*)<sup>[6b–d]</sup>.

Der „Wannen“-Reaktionspfad weist einen einzigen Übergangszustand (**3b**) mit einer imaginären Frequenz auf (531 cm<sup>-1</sup> (MP2), 809 cm<sup>-1</sup> (CID), 499 cm<sup>-1</sup> (Becke3LYP)). Die Form des „Sessel“-Pfades ändert sich hingegen mit dem Theorie niveau:

Auf dem MP2/6-31G\*-Niveau entspricht die  $C_{2h}$ -symmetrische Form **3a** (Abb. 1, Tabelle 1) einem Minimum (mit einer niedrigsten Frequenz von 109 cm<sup>-1</sup>). Der entsprechende Übergangszustand **2** ( $C_2$ ; man beachte die enge Verwandtschaft von **2** und **3a**, Abb. 1) ist durch eine imaginäre Frequenz charakteri-

[\*] Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dipl.-Chem. H. Jiao  
Computer-Chemie-Centrum  
Institut für Organische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen  
Telefax: Int. + 9131/85-9132

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, der Convex Computer Corporation, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Volkswagen-Stiftung gefördert. Die Autoren danken Prof. W. Kutzelnigg und Prof. W. T. Borden für hilfreiche Anregungen und der Shanxi Normal University (Volksrepublik China) für ein Stipendium (H. J.).

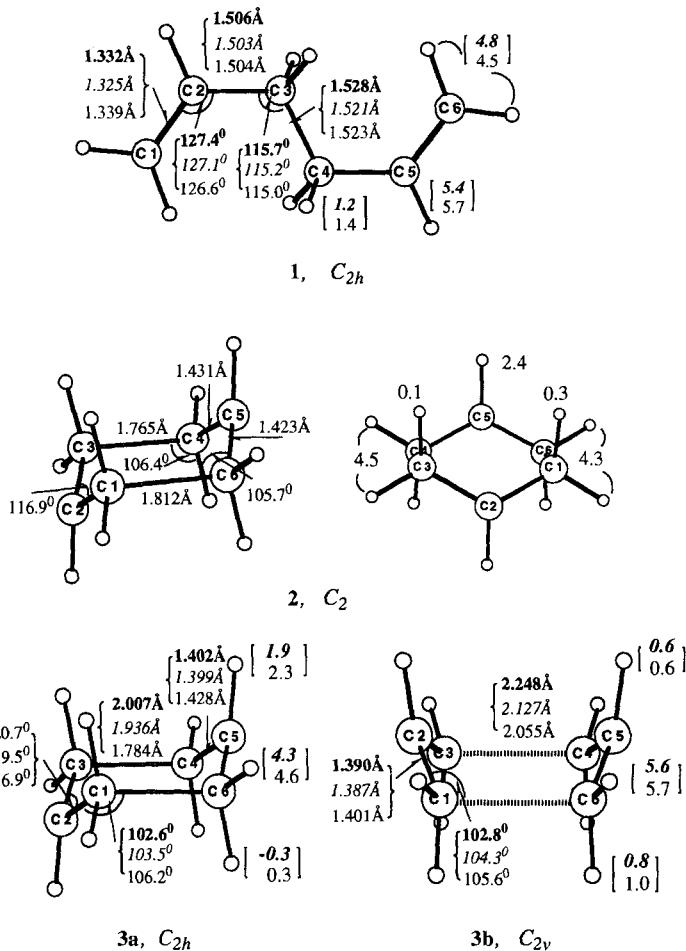


Abb. 1. Die mit Becke3LYP/6-311+G\*- (fett), RCISD/6-31G\*- (kursiv) und RMP2/6-31G\*-Methoden optimierten Strukturen von 1–3 zusammen mit den berechneten  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungen (in eckigen Klammern, IGLO/II//RCISD/6-31G\*- (fett) und IGLO/II//RMP2/6-31G\*-Werte). R bedeutet jeweils, daß die „restricted“ Version des Verfahrens verwendet wurde.

siert ( $143 \text{ cm}^{-1}$ ), hat aber fast exakt die gleiche Energie wie 3a ( $33.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Die Energien, die auf dem MP4SDTQ/6-31G\*- und dem QCISD(T)/6-31G\*-Niveau für die auf dem MP2/6-31G\*-Niveau optimierten Geometrien berechnet wurden, waren ebenfalls fast gleich (bis auf  $0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ , siehe Tabelle 2). Bei MP2-Rechnungen werden jedoch häufig die Elektronendelokalisierungseffekte überschätzt, so zum Beispiel

Tabelle 1. Vergleich der auf verschiedenen Theorieniveaus ermittelten wichtigen C-C-Abstände [ $\text{\AA}$ ] der sessel- ( $C_{2h}$ ) und wannenartigen ( $C_{2v}$ ) Übergangsstrukturen (TS) der Cope-Umlagerung von 1.

Theorieniveau	Sessel-TS		Wannen-TS		Lit.
	C1-C6	C1-C2	C1-C6	C1-C2	
MCSCF/3-21G	2.062	1.386	—	—	[2a]
CASSCF/3-21G	2.086	1.401	2.316	1.390	[2b]
RHF/3-21G	2.020	1.389	2.140 [a]	1.381 [a]	[2c]
RHF/6-31G*	2.046	1.390	2.203 [a]	1.383 [a]	[2g]
CASSCF/6-31G*	2.189	1.398	2.615	1.389	[2d]
CASPT2N/6-311G(2d,2p)	1.885	—	2.204	—	[2f]
MP4SDTQ/6-31G*	1.794	—	—	—	[2f] [b]
QCISD(T)/6-31G*	1.769	—	—	—	[2j]
MP2/6-31G*	1.784	1.428	2.055	1.401	[a]
CID/6-31G*	1.933	1.399	2.121	1.387	[a]
CISD/6-31G*	1.936	1.399	2.127	1.387	[a]
Becke3LYP/6-311+G*	2.007	1.402	2.248	1.390	[a]

[a] Diese Arbeit. [b] Dort Fußnote 33.

die Resonanzenergie von Benzo!<sup>[17c]</sup>. Dies mag auch für das CASPT2N-Verfahren gelten, das ausgehend von einer CASSCF-Referenzwellenfunktion Störungstheorie zweiter Ordnung einsetzt, um die dynamische Korrelationsenergie für alle Elektronen zu erhalten.<sup>[2f]</sup>

Tatsächlich ergaben Nachoptimierungen auf den Niveaus CID/6-31G\*, CISD/6-31G\* und Becke3LYP/6-311 + G\* für 3a Geometrien, die weniger kompakt waren als die auf den MP2/6-31G\*- und CASPT2N-Niveaus erhaltenen (Tabelle 1, Abb. 1). Außerdem war 3a sowohl auf dem CID/6-31G\* ( $784 \text{ cm}^{-1}$ ) als auch auf dem Becke3LYP/6-311 + G\*-Niveau ( $579 \text{ cm}^{-1}$ ) ein Übergangszustand mit einer hohen imaginären Frequenz.

**Geometrien:** Das Edukt, 1,5-Hexadien 1, entspricht in der  $C_{2h}$ -Konformation einem Minimum (keine imaginären Frequenzen auf den Niveaus MP2, CID und Becke3LYP). Seine mit den verschiedenen Methoden berechneten Geometrien sind fast identisch (Abb. 1). Bis auf den MP2-Wert von  $1.428 \text{ \AA}$  sind die C-C-Bindungslängen der Allyleinheiten in 3a ( $C_{2h}$ ) und 3b ( $C_{2v}$ ) (Tabelle 1) ähnlich den Allyl-<sup>[5g]</sup> und Benzolwerten (ca.  $1.395 \text{ \AA}$ )<sup>[15a, b]</sup>. Die kritischeren C1-C6-Abstände zwischen den Allyleinheiten in 3b ( $C_{2v}$ ) und besonders in 3a ( $C_{2h}$ ) sind ungewöhnlich stark vom Niveau abhängig (Tabelle 1)<sup>[2j]</sup>. Die mit MP2/6-31G\*-, MP4SDTQ/6-31G\*- und QCISD(T)/6-31G\*-Methoden berechneten Abstände sind relativ kurz; auf den anderen Niveaus erhält man Werte, die eher mit den  $2.08 \text{ \AA}$  in Einklang sind, die erst jüngst von Houk et al.<sup>[2j]</sup> in einer theoretischen Analyse der experimentellen kinetischen Isotopeneffekte abgeleitet wurden. Solche Abstände sind typisch für sich bildende oder für brechende C-C-Bindungen in vielen berechneten aromatischen Übergangsstrukturen pericyclischer Reaktionen<sup>[2e]</sup>.

Obwohl MP2/6-31G\*- ebenso wie CASPT2N-Geometrien für unsere Analyse der Energien (siehe oben) und magnetischen Eigenschaften brauchbar sind, scheinen sie doch zu kompakt zu sein. Die sesselförmige MP2/6-31G\*-Übergangsstruktur 2 mit der erniedrigten Symmetrie  $C_2$  (Abb. 1) ist möglicherweise ein Artefakt. In 2 ist die sich bildende C1-C6-Bindung  $1.812 \text{ \AA}$ , die brechende C3-C4-Bindung  $1.765 \text{ \AA}$  lang. Der Durchschnittswert  $1.788 \text{ \AA}$  entspricht fast dem des auf diesem Theorieniveau als Zwischenstufe resultierenden 3a ( $1.784 \text{ \AA}$ ).

**Energien:** Die relativen Energien, die auf mehreren hohen Theorieniveaus erhalten wurden, sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Zusammen mit den berechneten thermischen Energien ergeben sie die Aktivierungsenthalpien  $\Delta H^\ddagger$  (500 K), die mit den experimentellen Daten verglichen werden können. 2 und 3a haben annähernd die gleichen Energien, wenn MP2/6-31G\*-Geometrien verwendet werden, wobei letztere Struktur auf diesem Theorieniveau einem Minimum entspricht.

Die für den Sessel-Reaktionspfad berechnete Aktivierungsenthalpie ist fast gleich der für 1,6-Dideutero-1,5-hexadien gemessenen ( $33.3 \pm 0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ )<sup>[14a]</sup> (Tabelle 2). Außerdem sind die für 2 und 3a berechneten Aktivierungsentropien mit  $-9.4$  bzw.  $-6.2 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  dicht an den gemessenen Werten ( $-13.8 \pm 1$  bzw.  $-3.0 \pm 3.6 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  für die deuterierten Isomere)<sup>[14a, b, 9a, b]</sup>. Die berechnete Aktivierungsenergie ist für den  $C_{2v}$ -symmetrischen Übergangszustand 3b  $7\text{--}12 \text{ kcal mol}^{-1}$  größer als für den  $C_{2h}$ -symmetrischen 3a (siehe Tabelle 2); experimentell wurde dafür  $11 \pm 3 \text{ kcal mol}^{-1}$  ermittelt.

Aus  $E(\text{QCISD(T)/6-31G*}/\text{CID/6-31G*}) + E_\text{th}(\text{CID/6-31G*}, 500 \text{ K})$  resultiert als Energieunterschied zwischen 1 und zwei Allylradikalen, 5,  $57.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ , was gut mit dem Experiment ( $59.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ )<sup>[4c]</sup> übereinstimmt. Der Becke3LYP-Wert liegt dagegen zu niedrig; das CASPT2N-Niveau von Borden et al.<sup>[2f]</sup> liefert ebenfalls gute Ergebnisse.

Tabelle 2. Die berechneten relativen elektronischen Energien ( $E_{\text{rel}}$ ) und Aktivierungsenthalpien  $\Delta H^*$  (jeweils in  $\text{kcal mol}^{-1}$ , berechnet für 500 K) der Stamm-Cope-Umlagerung im Vergleich mit gemessenen Werten.

Theorieniveau	Größe	<b>1</b> , $C_{2h}$	<b>2</b> , $C_2$	<b>3a</b> , $C_{2h}$	<b>3b</b> , $C_{2v}$	<b>5</b>
		Sessel	Sessel	Wanne	Allyl-Paar	
MP4SDTQ/6-31G*	$E_{\text{rel}}$	0.0	32.5	32.7	44.9	—
//MP2(fc)/6-31G*						
QCISD(T)/6-31G*	$E_{\text{rel}}$	0.0	35.3	35.3	47.2	—
//MP2(fc)/6-31G*						
QCISD(T)/6-31G*	$E_{\text{rel}}$	0.0	—	36.4	46.8	63.8
//CISD/6-31G						
Becke3LYP/	$E_{\text{rel}}$	0.0	—	33.7	41.5	54.0
6-311+G*/Becke3LYP/						
6-311+G*						
MP4SDTQ/6-31G*	$\Delta H^*$	0.0	31.1	32.1	43.1	—
//MP2(fc)/6-31G* [a]						
QCISD(T)/6-31G*	$\Delta H^*$	0.0	34.0	34.8	45.4	—
//MP2(fc)/6-31G* [a]						
QCISD(T)/6-31G*	$\Delta H^*$	0.0	—	34.8	45.0	57.9
//CISD/6-31G* [b]						
Becke3LYP/	$\Delta H^*$	0.0	—	32.2	39.6	48.1
6-311+G*/Becke3LYP/						
6-311+G* [b]						
CASPT2N [c]	$\Delta H^*$	0.0	—	32.2	41.2	60.1
Experiment	$\Delta H^*$	0.0	$33.3 \pm 0.5$ [4a]	$33.3 \pm 0.5$ [4a]	$44.7 \pm 2.0$ [9b]	59.7 [4c]

[a] Unter Verwendung von MP2(fc)/6-31G\*-Frequenzen. [b] Unter Verwendung von CISD/6-31G\*-Frequenzen. [c] Lit. [2f], unter Verwendung von CASSCF/6-31G\*-Frequenzen.

Die magnetische Suszeptibilität ist gegenüber der von 1,5-Hexadien **1** bei **3a** um  $-16.4$  (MP2-Geometrie) bzw.  $-19.9$  (CISD-Geometrie) und beim asynchronen Übergangszustand **2** um  $-16.2$  (MP2-Geometrie) erhöht. Für die wannenförmige Übergangssstruktur **3b** beträgt dieser Wert  $-19.4$  (CISD-Geometrie). **2**, **3a** und **3b** sind mit diesen Suszeptibilitätserhöhungen, die größer als die von Benzol ( $-13.7$  im Experiment<sup>[11a]</sup> und  $-13.4$  mit IGLO/II<sup>[14b]</sup>) ausfallen, als aromatisch einzustufen. Tabelle 3 ermöglicht einen Vergleich mit den Übergangszuständen anderer elektrocyclischer Reaktionen; gemessene und berechnete Aktivierungsenergien sowie Übergangszustands-Resonanzenergien sind ebenfalls aufgeführt.

Die berechneten Anisotropien der magnetischen Suszeptibilitäten sind für **3a** ( $-55.0$ ) und **3b** ( $-62.9$ ) dem Betrag nach deutlich größer als die für **1** ( $-17.9$ , CISD-Geometrie) und mit der von Benzol vergleichbar ( $-62.9$ ). Für den Übergangszustand der schrittweisen Reaktion, **2**, ergibt sich ein Wert ( $-47.8$ ), der nahezu mit dem von **3a** ( $-47.9$ ) identisch ist, wenn man jeweils MP2-Geometrien verwendet. Alle magnetischen Kriterien stimmen also darin überein, daß sich **2** und **3a** in ihrem elektronischen Charakter nicht wesentlich unterscheiden.

**Schlussfolgerung:** Mit ab-initio-Methoden ermittelte Geometrien und Energien und eine IGLO-Analyse der magnetischen Eigenschaften zeigen, daß die Stamm-Cope-Umlagerung, d.h. die von 1,5-Hexadien, in einem konzertierten, synchronen Mechanismus über einen *aromatischen* Übergangszustand **3a** verläuft. Das ist ein allgemeines Kennzeichen der pericyclischen Reaktionen, die hier untersucht wurden (Tabelle 3). Es scheint keine Beziehung zwischen der Übergangszustands-Resonanzenergie oder der Aktivierungsenergie und der Erhöhung der magnetischen Suszeptibilität zu bestehen (letztere liegt im Bereich des Benzolwertes,  $-13.7$ ). Die cyclische Elektronendelokalisierung, die Ursache der Ringstromeffekte, stabilisiert den Übergangszustand, ist aber nur einer der Faktoren, die die Reaktivität und den Mechanismus bestimmen.

Eingegangen am 30. Juli 1994 [Z 7192]

**Stichworte:** Ab-initio-Rechnungen · Cope-Umlagerungen · Reaktionsmechanismen

- [1] a) M. J. S. Dewar, C. Jie, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 1358; b) *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5893; c) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1451; d) M. J. S. Dewar, G. P. Ford, M. L. McKee, M. L. Rzepa, L. E. Wade, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5069; e) M. J. S. Dewar, *ibid.* **1984**, *106*, 209; f) M. J. S. Dewar, E. F. Healy, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *141*, 521; g) T. E. Wessel, J. Berson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 459; h) A. C. Cope, E. M. Hardy, *ibid.* **1940**, *62*, 411; i) H. E. Zimmerman, *ibid.* **1966**, *88*, 1564; j) H. M. Frey, R. Walsh, *Chem. Rev.* **1969**, *69*, 103.

**Magnetische Eigenschaften:** Mit der IGLO-Methode<sup>[8]</sup> wurden chemische Verschiebungen, magnetische Suszeptibilitäten und Anisotropien für MP2/6-31G\*- und CISD/6-31G\*-Geometrien berechnet. Aus ihnen folgen ausgeprägte Ringstromeffekte, die die Aromatizität pericyclischer Übergangszustände charakterisieren<sup>[5]</sup>: Die  $^1\text{H}$ -Kerne sind abge- oder entschirmt und magnetische Suszeptibilitäten und Anisotropien erhöht, und zwar in gleicher Weise wie in benzolartigen und anderen aromatischen Molekülen (Tabelle 3)<sup>[10–14]</sup>.

Die mit der IGLO/II-Methode für MP2- wie CISD-Geometrien berechneten  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungen (Abb. 1) zeigen gegenüber den entsprechenden Werten normaler Polyene wie des Edukts **1** große Unterschiede. Die Signale der axialen („inneren“) Wasserstoffatome in **3a** und **3b** sind allesamt gegenüber denen der entsprechenden Atome in **1** zu hohem Feld ( $\delta = -0.3$  bis  $2.4$ ), die der äquatorialen entsprechend zu tiefem Feld verschoben ( $\delta = 4.3$  bis  $5.7$ ). Die individuellen Wasserstoffatome der  $\text{CH}_2$ -Gruppen, die in **1** gleiche chemische Verschiebungen haben, zeigen in **3a** und **3b** also große Unterschiede ( $\Delta\delta = 4.0$  bis  $4.8$ ).

Tabelle 3. Berechnete ( $E_a$ ) und gemessene Aktivierungsenergien ( $E_a$ , exp.), Übergangszustands-Resonanzenergien  $E_{\text{con}}$  (jeweils in  $\text{kcal mol}^{-1}$ ) sowie Erhöhung der magnetischen Suszeptibilität ( $A/10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ) für einige pericyclische Reaktionen.

Reaktion	$E_a$	Niveau	$E_a$ , exp. [a]	$E_{\text{con}}$	$A$	Lit.
Cope: nicht-konzertiert ( <b>2</b> )	35.0	QCISDT	( $34.4 \pm 0.5$ )	22.9	-16.2	[b]
konzertiert ( <b>3a</b> )	35.8	QCISDT	( $34.4 \pm 0.5$ )	22.1	-19.9 (-16.4) [c]	[b]
konzertiert ( <b>3b</b> )	45.0	QCISDT	( $44.7 \pm 2$ )	12.9	-19.4	[b]
Semibullvalen	4.1	MP2	( $4.8 \pm 0.2$ )	54	-21.8	[5a, f]
1,5-H-Verschiebung: Cyclopentadien	27.5	QCISDT	( $24.3 \pm 0.5$ )	50	-8.9	[5e]
1,3-Pentadien	36.9	QCISDT	( $36.3 \pm 0.5$ )	40	-9.9	[5e]
1,7-H-Verschiebung: 1,3,5-Heptatrien	19.7	MP2	( $20.8 \pm 0.7$ )	60	-23.1	[5b]
Diels-Alder: $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{Butadien}$	22.4	MP4SDTQ	( $23.6$ )	5.7	-19.3	[5c]
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{Cyclopentadien}$	17.5	MP4SDTQ	( $17.5$ )	13.7	-17.7	[5c]
Hexatrien $\rightarrow$ Cyclohexadien	30.4	MP4SDTQ	( $29.9 \pm 0.5$ )	15	-17.4	[5f]
Octatetraen $\rightarrow$ Cyclooctatrien	15.0	MP4SDTQ	( $17.0$ )	20	-12.6	[5d]
$\text{H}_2$ -Eliminierung: 1,4-Cyclohexadien	44.9	MP4SDTQ	( $43.8 \pm 0.4$ )	30	-19.3	[5f]

[a]  $E_a = \Delta H^* + RT$ . [b] Diese Arbeit. [c] Auf MP2/6-31G\*-Niveau.

- [2] a) Y. Osamura, S. Kato, K. Morokuma, D. Feller, E. R. Davidson, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3362; b) K. Morokuma, W. T. Borden, D. A. Hrovat, *ibid.* **1988**, *110*, 4474; c) D. A. Hrovat, W. T. Borden, R. L. Vance, N. G. Rondan, K. N. Houk, K. Morokuma, *ibid.* **1990**, *112*, 2018; d) M. Dupuis, C. Murray, E. R. Davidson, *ibid.* **1991**, *113*, 9756; e) K. N. Houk, Y. Li, J. D. Evanscek, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 711; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 682; f) D. A. Hrovat, K. Morokuma, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1072; g) K. N. Houk, S. M. Gustafson, K. A. Black, *ibid.* **1992**, *114*, 8565; h) M. Bearpark, F. Bernardi, M. Olivucci, M. A. Robb, *ibid.* **1990**, *112*, 1732; i) O. Wiest, K. A. Black, K. N. Kouk, *ibid.* **1994**, *116*, 10366; j) W. T. Borden, persönliche Mitteilung: Die Cope-Potentialhyperfläche ist entlang eines Pfad minimaler Energie durch das  $C_{2v}$ -Minimum „pathologisch flach“. Die Ergebnisse mit zuverlässigen erscheinenden Theorien aus können sich im C1-C6-Abstand um bis zu 0.3–0.4 Å unterscheiden (Tabelle 1). Die QCISD(T)/6-31G\*-Energien für Geometrien, die auf dem CASSCF/6-31G\*-Niveau für mehrere Werte von  $R$  partiell optimiert wurden, deuteten auf  $R = 1.769 \text{ Å}$  und  $\Delta E = 35.9 \text{ kcal mol}^{-1}$  hin.
- [3] a) W. T. Borden, R. J. Loncharich, K. N. Houk, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1988**, *39*, 213; b) M. J. S. Dewar, C. Jie, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 537; c) W. von Doering, W. R. Roth, R. Breuckman, L. Figg, H. W. Lennartz, W. D. Fessner, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1.
- [4] a) W. von E. Doering, V. G. Toscano, G. H. Beasley, *Tetrahedron* **1971**, *27*, 5299; b) J. J. Gajewski, *Org. Chem.* **1981**, *44*, 166; c) W. R. Roth, F. Bauer, A. Beitat, T. Ebbrecht, M. Wüstefeld, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1453; d) J. A. Seetula, J. Russell, D. Gutman, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1347; e) E. Tschuikow-Roux, Y. Chen, *ibid.* **1989**, *111*, 9030; f) N. Cohen, S. W. Benson, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2419; g) W. R. Roth, H.-W. Lennartz, V. von E. Doering, L. Birladeanu, C. A. Guyton, T. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1722; h) K. J. Shea, G. J. Stoddard, W. P. England, C. D. Haffner, *ibid.* **1992**, *114*, 2635; i) K. J. Shea, R. B. Phillips, *ibid.* **1980**, *102*, 3156.
- [5] a) H. Jiao, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1830; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1760; b) *ibid.* **1993**, *105*, 1833 bzw. **1993**, *32*, 1763; c) R. Herges, H. Jiao, P. von R. Schleyer, *ibid.* **1994**, *106*, 1441 bzw. **1994**, *33*, 1376; d) H. Jiao, P. von R. Schleyer, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1994**, 407; e) *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1994**, 1559; f) *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht; g) P. von R. Schleyer, *ibid.* **1985**, *107*, 4793.
- [6] a) Gaussian 92: M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. DeFrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1992**; b) *New Methods and Features in Gaussian 92/DFT* (adding density functional capabilities to Gaussian 92), Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1993**; c) J. W. Labanowski, J. Andzelm, *Density Functional Methods in Chemistry*, Springer, New York, **1991**; d) R. G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, **1989**.
- [7] a) W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, **1986**; b) J. B. Foresman, A. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods: A Guide to Using Gaussian*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1993**; c) R. L. Disch, J. M. Schulman, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *152*, 402.
- [8] W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler, *NMR Basic Princ. Prog.* **1990**, *23*, 165.
- [9] a) M. J. Goldstein, M. S. Benzon, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5119; 7147; b) W. von E. Doering, W. Roth, *Tetrahedron* **1962**, *18*, 67.
- [10] a) P. Pascal, *Ann. Chim. Phys.* **1910**, *19*, 5; b) L. Pauling, *J. Chem. Phys.* **1936**, *4*, 673; c) A. Pacault, *Ann. Chim.* **1946**, *1*, 567.
- [11] Zur Erhöhung der magnetischen Suszeptibilität siehe: a) H. J. Dauben, Jr., J. D. Wilson, J. L. Laity, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 811; b) *ibid.* **1969**, *91*, 1991; c) *Nonbenzenoid Aromaticity*, Vol. 2, (Hrsg.: J. P. Snyder), Academic Press, New York, **1971**, S. 167–206; d) J.-F. Labarre, F. Crasnier, *Fortschr. Chem. Forsch.* **1971**, *24*, 33; e) C. Haddon, V. R. Haddon, L. M. Jackman, *ibid.* **1971**, *16*, 112; f) C. K. Ingold, *Structures and Mechanisms of Organic Reactions*, Bell, London, **1953**, S. 185–196.
- [12] Zum Thema Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität siehe: a) R. C. Benson, W. H. Flygare, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 7523; b) T. G. Schmalz, C. L. Norris, W. H. Flygare, *ibid.* **1973**, *95*, 7961; c) J. R. Davidson, A. K. Burnham, B. Siegel, P. Beak, W. H. Flygare, *ibid.* **1974**, *96*, 7394; d) T. G. Schmalz, T. D. Gierke, P. Beak, W. H. Flygare, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 2885; e) M. H. Palmer, R. H. Findlay, *ibid.* **1974**, 253.
- [13] Magnetische Kriterien wurden zur Untersuchung der Homoaromatizität von Carbokationen angewendet in a) D. Cremer, F. Reichel, E. Kraka, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9459; b) D. Cremer, P. Svensson, E. Kraka, P. Ahlberg, *ibid.* **1993**, *115*, 7445; c) D. Cremer, P. Svensson, E. Kraka, E. Konkol, P. Ahlberg, *ibid.* **1993**, *115*, 7457.
- [14] a) W. Kutzelnigg, U. Fleischer, P. Lazzarotti, V. Müllenkamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5298; b) H. Jiao, P. von R. Schleyer, *Proceedings of the First Conference on Computational Chemistry* (Hrsg.: C. Reoyanovsky), Am. Inst. Phys., Jericho, New York, **1994**.

## Aromatizität und Antiaromatizität in fünfgliedrigen $C_4H_4X$ -Ringsystemen: beschreibbar durch „klassische“ und „magnetische“ Konzepte \*\*

Paul von Ragué Schleyer\*, Peter K. Freeman, Haijun Jiao und Bernd Goldfuß

Trotz der grundlegenden Bedeutung von Aromatizität und Antiaromatizität in der Chemie<sup>[1, 2]</sup> haben sich bisher keine allgemeingültigen Definitionen etabliert<sup>[11]</sup>. Statt dessen wird Aromatizität anhand unterschiedlicher Energie-, Struktur- und Magnetismuskriterien diskutiert. Aromatische Stabilisierungsenergien (ASE) wurden aus experimentellen Messungen abgeleitet. Wenn die thermochemischen Referenzwerte nicht verfügbar waren, wurde auf theoretische Daten zurückgegriffen<sup>[3, 4]</sup>. Analysen von Bindungslängen<sup>[5–7]</sup> basieren auf experimentellen (z.B. aus Röntgenstrukturanalysen) oder theoretischen Strukturen<sup>[3, 4]</sup>. Die C-C-Bindungslängen in aromatischen Systemen sind einander ähnlich; dies gilt auch für die übrigen Bindungslängen in solchen Systemen. Aromatische Verbindungen zeigen sowohl erhöhte diamagnetische Suszeptibilitäten<sup>[1, 8–11]</sup> als auch Anisotropien der magnetischen Suszeptibilität<sup>[19]</sup>. Die äußeren Protonen werden entschirmt<sup>[1, 6c–h, 10]</sup> (die inneren Protonen von größeren Annulen werden abgeschirmt), aber Ringströme sind hierfür nicht die einzige Ursache.

In welchem Ausmaß besteht ein Zusammenhang zwischen diesen Kriterien? Katritzky et al.<sup>[6a]</sup> folgerten aus der Hauptkomponentenanalyse von Datensätzen für fünf- und sechsgliedrige Heterocyclen, daß „the ‘classical’ and ‘magnetic’ concepts of aromaticity are almost completely orthogonal“ und daß „there are at least two types of aromaticity“. Obwohl die Studie von Katritzky et al. auf einer Vielzahl bekannter aromatischer Systeme basiert, umfassen die magnetischen Eigenschaften der untersuchten Verbindungen nur einen kleinen Bereich. Dieser erscheint, im Hinblick auf die experimentellen Ungenauigkeiten, für eine definitive Abschätzung zu begrenzt. Unsere Arbeit zerstreut die pessimistische Schlussfolgerung von Katritzky et al., indem sie demonstriert, daß eine lineare Beziehung zwischen den energetischen, geometrischen und magnetischen Kriterien für Aromatizität besteht und daß sich dieser Zusammenhang sogar auf antiaromatische Systeme erstreckt.

Wir untersuchten mit theoretischen Berechnungen einen umfassenden Satz fünfgliedriger Ringsysteme  $C_4H_4X$ . Da dabei antiaromatische  $4\pi$ -Elektronen- ( $X = CH^+$  (Singulett),  $SiH^+$ ,  $BH$  und  $AlH$ ) und aromatische  $6\pi$ -Elektronen-Verbindungen ( $X = CH_2$ ,  $PH$ ,  $SiH^-$ ,  $O$ ,  $S$ ,  $NH$  und  $CH^-$ ) einbezogen werden können, verfügen wir über qualitativ bessere Daten und einen bei weitem umfassenderen Datensatz als Katritzky et al.<sup>[6a]</sup>. Die Geometrien (MP2(fc)/6-31G\*)<sup>[12, 13]</sup> und die Energien (mit MP2(fc)/6-31G\*-Nullpunktsskorrektur) wurden auf angemessen

[\*] Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dipl.-Chem. H. Jiao, Dipl.-Chem. B. Goldfuß  
Computer-Chemie-Centrum  
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen  
Telefax: Int. +9131/85-9132  
Prof. P. K. Freeman  
Department of Chemistry, Oregon State University  
Covallis, OR 97331 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie (Promotionsstipendium für B. Goldfuß), von der Convex Computer Corporation, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Volkswagen-Stiftung und dem National Institute of Environmental Health Sciences (Grant ES00040) gefördert. Wir danken weiterhin Prof. Dr. W. Kutzelnigg für hilfreiche Anregungen, Prof. Dr. A. R. Katritzky für konstruktive Diskussionen und der Shanxi-Normal-Universität (China) für ein Stipendium an H. Jiao.