

- [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^[1, 2] haben sich bisher keine allgemeingültigen Definitionen etabliert^[11]. 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^[3, 4]. Analysen von Bindungslängen^[5–7] basieren auf experimentellen (z.B. aus Röntgenstrukturanalysen) oder theoretischen Strukturen^[3, 4]. 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^[1, 8–11] als auch Anisotropien der magnetischen Suszeptibilität^[19]. Die äußeren Protonen werden entschirmt^[1, 6c–h, 10] (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.^[6a] 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 4π -Elektronen- ($X = CH^+$ (Singulett), SiH^+ , BH und AlH) und aromatische 6π -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.^[6a]. Die Geometrien (MP2(fc)/6-31G*)^[12, 13] 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.

hohen ab-initio-Niveaus (mit dem Programm GAUSSIAN 92^[13]) berechnet. Für Moleküle dieses Typs können MP2-Geometrien als ausreichend genau angenommen werden^[14]. In der Tat stimmen die optimierten Geometrien für X = O, S, NH, CH₂ sowie PH und AlH ausgezeichnet mit experimentellen Werten (gegeben in Abb. 1, kursiv in Klammern) überein^[15].

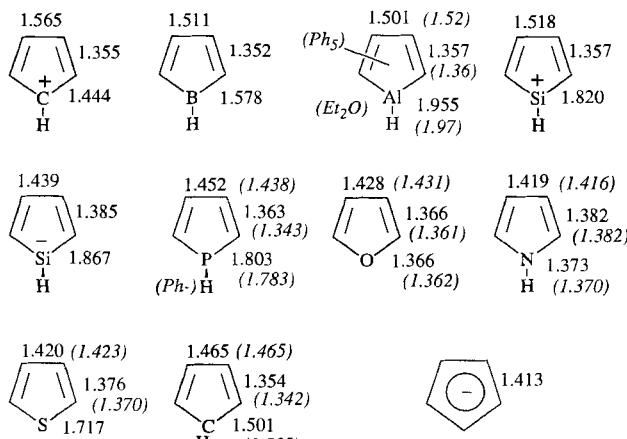


Abb. 1. Auf dem MP2(fc)/6-31G*-Niveau berechneten Bindungslängen von C₄H₄X-Ringen (experimentelle Werte kursiv in Klammern).

IGLO-Berechnungen unter Verwendung der MP2/6-31G*-Geometrien und des Basissatzes II (IGLO/II//MP2/6-31G*)^[16] [9s5p (51111/2111) unter Zusatz eines Satzes d-Funktionen, $\eta = 1$, für Kohlenstoff und 5s (311) unter Zusatz eines Satzes p-Funktionen, $\eta = 0.7$, für Wasserstoff; die Basissätze für andere Elemente sind in Lit.^[16] angegeben] lieferten die magnetischen Suszeptibilitäten und ihre Anisotropien. Diese magnetischen Eigenschaften hängen bekanntlich von der Ringgröße ab^[11]; wir haben für unsere Untersuchungen den genannten Satz fünfgliedriger Heterocyclen gewählt. Mit Hilfe homodesmotischer Reaktionen [Gl. (a)] wurden die ASE-Werte erhalten.



Die Referenzverbindungen wurden in ihren stabilsten Konformationen berechnet, und somit sollten Spannungseffekte größtenteils ausgeschlossen sein. Weiterhin sind die Referenz-Monoene konjugiert, so daß aus Gleichung (a) eine ASE resultiert, die sich auf cyclische Delokalisierung (positive Stabilisierungsenergie für aromatische Verbindungen) oder auf cyclische Lokalisierung (negative Destabilisierungsenergie für antiaromatische Systeme) bezieht.

Die Exaltation der magnetischen Suszeptibilität [A , Gl. (b)] ist definiert als die Differenz zwischen der mit IGLO ermittelten magnetischen Suszeptibilität von C₄H₄X (χ_M) und dem Wert $\chi_{M'}$, der für das hypothetische System ohne cyclische Elektronendelokalisierung abgeschätzt wird. Letzterer basiert auf

$$A = \chi_M - \chi_{M'} \quad (b)$$

Gruppeninkrementen (z.B. für CH und X), die wir durch IGLO-Rechnungen an geeigneten Modellverbindungen bestimmt haben. Diese Gruppeninkremente (über sie soll gesondert berichtet werden) sind kaum strukturabhängig (z.B. bei acyclischen und cyclischen Systemen). Die Exaltationen A für

aromatische Verbindungen sind negativ (diamagnetisch) und für antiaromatische positiv (paramagnetisch) (Tabelle 1). Tabelle 1 enthält zudem die Stabilisierungsenergien ASE [Gl. (a)], die Anisotropien der magnetischen Suszeptibilität, χ_{anis} , und den Julg-Parameter A [basiert auf Gl. (c)]^[5], der sich als geometrisches Kriterium für quantitative Vergleiche zwischen derartigen Heterocyclen als nützlich erwiesen hat^[5]. Die χ_{anis} -Werte tendieren für stärker aromatische Systeme deutlich zu negativeren Werten, aber als ein quantitatives Aromatizitätskriterium sollten sie weniger nützlich sein.

Tabelle 1. Die berechneten Werte für A , die Anisotropien der magnetischen Suszeptibilität, χ_{anis} [$10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$], die homodesmotischen Stabilisierungs/Destabilisierungsenergien ASE [kcal mol^{-1}] und die Julg-Parameter A für C₄H₄X-Ringe.

X [a]	Symmetrie	A [b]	χ_{anis}	ASE [b]	A
CH ⁺	C_{2v}	32.6	58.1	-56.7	-0.084
SiH ⁺	C_{2v}	13.2	-0.8	-24.1	0.346
BH	C_{2v}	12.8	-5.6	-19.3	0.354
AlH	C_{2v}	11.2	-11.4	-6.8	0.476
CH ₂	C_{2v}	-2.4 (- 6.5 [8 b, c])	-31.0	3.7 (2.4 [10 d])	0.684
PH	C_s	-3.3	-35.2	7.0	0.795
SiH ⁻	C_s	-7.7	-41.5	13.8	0.926
O	C_{2v}	-9.1 (- 8.9 [6 a])	-36.2	19.8	0.900
S	C_{2v}	-10.0 (- 13.0 [6 a])	-46.4	22.4	0.951
NH	C_{2v}	-12.1 (- 10.4 [6 a])	-41.8	25.5	0.967
CH ⁻	D_{5h}	-17.2	-45.8	28.8	1.000

[a] Alle Spezies entsprechen Minima auf dem MP2(fc)/6-31G*-Niveau (keine imaginären Frequenzen). [b] Experimentell ermittelte Werte in Klammern.

Der Julg-Parameter A ^[5] definiert das Ausmaß der Aromatizität über Abweichungen der einzelnen C-C-Bindungslängen r_i vom durchschnittlichen C-C-Abstand r . In Gleichung (c) ist n

$$A = 1 - (225/n) \sum (1 - r_i/r)^2 \quad (c)$$

die Zahl der C-C-Bindungen (drei in den C₄H₄X-Systemen). Für Benzol (D_{6h}) und das Cyclopentadienyl-Anion (D_{5h}), also für die hochsymmetrischen, vollständig delokalisierten Systeme, ist $A = 1$. Der empirische Faktor 225 dient zur Skalierung, so daß die Kekulé-Form von Benzol (unter der Annahme von 1.33 und 1.52 Å für die C-C-Bindungslängen) $A = 0$ ergibt.

Eine Auftragung der berechneten A -Werte gegen die ASE-Werte (Abb. 2) enthüllt eine bemerkenswert lineare Abhängigkeit, die sich vom stark antiaromatischen Singulett-Cyclopentadienyl-Kation bis zum hocharomatischen Cyclopentadienyl-Anion erstreckt. Das Cyclopentadienyl-Anion (D_{5h}) enthält vollständig delokalisierte π -Elektronen ($A = 1$) und hat sowohl die größte Stabilisierungsenergie (ASE = 28.8 kcal mol⁻¹) als

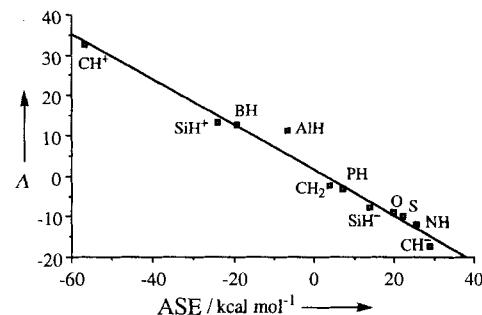


Abb. 2. A - gegen ASE-Werte für C₄H₄X-Ringe. Die Ausgleichsgerade läßt sich beschreiben mit $y = 1.45 - 0.56 x$ und einem Korrelationskoeffizienten c von 0.99.

auch die negativste (diamagnetischste) Suszeptibilitätsexaltation ($A = -17.2$). Im Gegensatz dazu weist das Singulett-Cyclopentadienyl-Kation (C_{2v})^[17], das energetisch nahe beim Triplet-Grundzustand liegt, die größte Destabilisierungsgesnergie ($\Delta S.E. = -56.7 \text{ kcal mol}^{-1}$), die positivste (paramagnetischste) Exaltation ($A = +32.6$) und den kleinsten Julg-Parameter ($A = -0.084$) auf.

Die quantitative Analyse der Bindungslängen überzeugt in gleichem Maße: Der Julg-Parameter A korreliert sowohl mit der Stabilisierungs/Destabilisierungsgesnergie $\Delta S.E.$ (Abb. 3 a, $c = 0.99$) als auch mit der Suszeptibilitätsexaltation A (Abb. 3 b, $c = 0.99$) sehr gut.

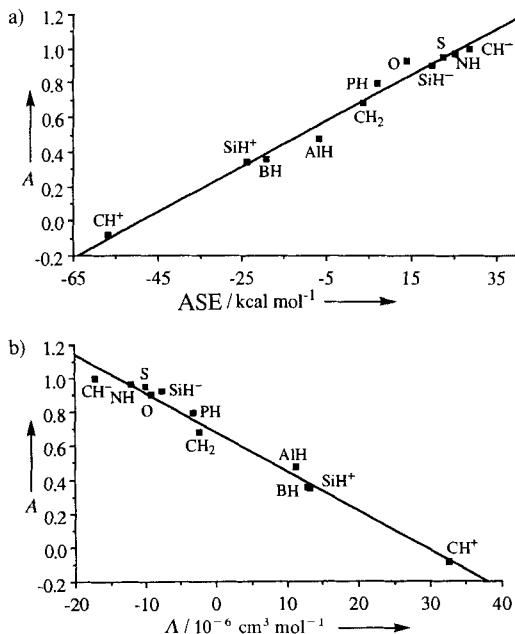


Abb. 3. a) A - gegen $\Delta S.E.$, b) A - gegen Δ -Werte für C_4H_4X -Ringe. Die Ausgleichsgeraden lassen sich mit $y = 0.65 + 0.01x$ (a) und $y = 0.68 - 0.02x$ (b) beschreiben. Der c -Wert ist in beiden Fällen 0.99.

Gleiche (oder nahezu gleiche) Ring-Bindungslängen, die zwischen typischen Einfach- und Doppelbindungslängen liegen, sind ein wichtiges Merkmal aromatischer Moleküle^[1, 10], während antiaromatische Moleküle ausgeprägte Bindungslängenalternanz zeigen^[1, 11b]. Tabelle 2 fasst die typischen Einfach- und Doppelbindungslängen sowie ihre Durchschnittswerte zusammen, die mit den optimierten Werten für die C_4H_4X -Systeme im Abbildung 1 verglichen werden können.

Bei den antiaromatischen Systemen ($X = CH^+$ (Singulett), BH, AlH, SiH $^+$) mit C_{2v} -Symmetrie ähneln die C-C-Doppelbindungslängen mit $1.352 - 1.357 \text{ Å}$ denen in Polyenen (1.350 Å)^[10b-e], dagegen sind die C-C-Einfachbindungen länger als die in Polyenen: Ca. 1.450 Å in *trans*-Butadien^[10e], 1,3-Pentadien^[10d], 1,3,5-Heptatrien^[10b] und 1,3,5,7-Octatetraen^[10c] steht im Singulett-Cyclopentadienyl-Kation (C_{2v} -Symmetrie) eine C-C-Einfachbindungslänge von 1.565 Å gegenüber, die sogar etwa 0.04 Å länger als die in Cyclohexan ist (1.526 Å auf dem MP2-Niveau). Deutliche Bindungslängenalternanz ist ein typisches Charakteristikum für Antiaromatizität. Die C_{sp^2} -X-Bindungen sind auch länger als die Mittelwerte aus typischen C_{sp^2} -X-Einfach- und -Doppelbindungslängen, manchmal sogar fast so lang wie Einfachbindungen (Tabelle 2). Somit lassen sich antiaromatische Verbindungen ebenfalls durch energetische, magnetische und geometrische Kriterien charakterisieren.

Tabelle 2. Typische C_{sp^2} -X-Einfach- und -Doppelbindungslängen und ihre Mittelwerte in Å (MP2(fc)/6-31G*).

C-X [a]	C=X	Mittelwert
C-C 1.504	C=C 1.339 [a]	1.421
C-C $^-$ 1.418	C=C 1.375 [a]	1.396
C-C $^+$ 1.422	C=C 1.367 [a]	1.394
C-C 1.450 [b]	C=C 1.350 [b]	1.400
C-O 1.375	C=O 1.228 [c]	1.301
C-S 1.762	C=S 1.629 [c]	1.695
C-N 1.385	C=N 1.280 [d]	1.332
C-Si $^+$ 1.801	C=Si 1.724 [e]	1.762
C-Si $^-$ 1.945	C=Si 1.724 [e]	1.834
C-B 1.559	C=B 1.390 [d]	1.424
C-P 1.380	C=P 1.681 [d]	1.755
C-Al 1.956	C=Al 1.808 [d]	1.882

[a] Basierend auf Divinylderivaten $X(HC=CH_2)_2$. [b] Durchschnittswerte von offenkettigen Polyenen, siehe Lit. [10b-e]. [c] Basierend auf $(H_3C)_2C=X$. [d] Von *trans*- $H_3C-X=CH-CH_3$ -Derivaten. [e] Von *trans*- $CH_3-SiH=CH-CH_3$.

Wie aus Tabelle 1 und Abbildung 2 zu entnehmen ist, sind die Stabilisierungsgesnergie $\Delta S.E.$ und die diamagnetischen Suszeptibilitätsexaltationen von Cyclopentadien ($X = CH_2$) und Phosphol ($X = PH$) die kleinsten der aromatischen Systeme. Außerdem sind die C=C- und die C-C-Bindungslängen normal. Die mögliche Aromatizität von Cyclopentadien (durch den hyperkonjugativen 2π -Beitrag der CH_2 -Gruppe^[19a, 10d, 11a]) und besonders von Phosphol^[18, 19] („Despite their pyramidal structure, phospholes are ‘aromatic’ systems“^[19b]) wurde diskutiert. Bestenfalls handelt es sich hier um „Grenzfall“-Aromaten. Diese Schlußfolgerung stimmt mit den Ergebnissen anderer neuerer energetischer Analysen von Phosphol^[18] überein, die früheren Berechnungen^[19] auf niedrigerem Niveau vorzuziehen sind.

Wie bei Phosphol ($X = PH$) handelt es sich beim isoelektronischen Silacyclopentadienyl-Anion ($X = SiH^-$) um einen pyramidalen, fünfgliedrigen Heterocyclus mit (zumindest formal) 6π -Elektronen. Unsere Resultate auf höherem Niveau stimmen nicht mit früheren theoretischen Schlußfolgerungen^[20] überein: „The silacyclopentadienyl anion has only weak aromatic character“. „Moderate“ wäre eine bessere Beschreibung^[21]. Der Julg-Parameter ist ziemlich groß ($A = 0.926$) und die aromatische Stabilisierungsgesnergie ($13.8 \text{ kcal mol}^{-1}$) sowie die diamagnetische Suszeptibilitätsexaltation ($A = -7.7$) sind etwa halb so groß wie beim Cyclopentadienyl-Anion (Tabelle 1).

Die relative Aromatizität von Furan ($X = O$), Thiophen ($X = S$) und Pyrrol ($X = NH$) wurde viel diskutiert^[3]. Alle Systeme sind planar C_{2v} -symmetrisch. Ihre C-C-, „Doppel“- und „Einfach“-Bindungslängen sind sich recht ähnlich und nahe den Durchschnittswerten in Tabelle 2. Die C_{sp^2} -X-Bindungslängen sind ebenfalls nahe den Durchschnittswerten aus Einfach- und Doppelbindungslängen. Die A -, ASE- und A -Werte in Tabelle 1 (dargestellt in Abb. 2 und 3) zeigen die gleiche Aromatizitätsreihe: Pyrrol > Thiophen > Furan.

Somit werden Aromatizität und Antiaromatizität durch die Kombination geometrischer, energetischer und magnetischer Kriterien gut charakterisiert. Diese Kriterien korrelieren quantitativ für die fünfgliedrigen Ringsysteme. Aromatische Verbindungen werden energetisch stabilisiert und zeigen diamagnetische Suszeptibilitätsexaltationen, negative Anisotropien sowie Bindungslängenangleichung. Im Gegensatz hierzu werden antiaromatische Systeme destabilisiert und ihre Einfach- und Doppelbindungen lokalisiert. Die magnetischen Suszeptibilitäten und Anisotropien der antiaromatischen Systeme sind als Folge der paramagnetischen Ringstromeffekte stärker positiv. Cyclopentadien ist bestenfalls ein „Grenzfall“-Aromat, während Phosphol und das Silacyclopentadienyl-Anion verstärkten aro-

matischen Charakter zeigen. Die Aromatizitätstreihe Pyrrol > Thiophen > Furan wird deutlich beschrieben, und das Cyclopentadienyl-Anion ist das „aromatischste“ fünfgliedrige Ring-System.

Eingegangen am 11. August 1994 [Z 7231]

Stichworte: Ab-initio-Rechnungen · Aromatizität · Heterocyclen

- [1] a) Die Literatur ist umfangreich; doch es gibt eine ausgezeichnete neue und umfassende Übersicht: V. J. Minkin, M. N. Glukhovtsev, B. Y. Simkin, *Aromaticity and Antiaromaticity: Electronic and Structural Aspects*, Wiley, New York, 1994; b) P. J. Garratt, *Aromaticity*, Wiley, New York, 1986, zit. Lit.
- [2] a) A. R. Katritzky, R. Taylor, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1990**, *47*, 87; b) A. R. Katritzky, M. Karelson, N. Malhotra, *Heterocycles* **1991**, *32*, 127; c) A. R. Katritzky, C. W. Rees, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Pergamon, Elmsford, New York, 1984; d) R. M. Acheson, *An Introduction to the Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 3. Aufl., Wiley, New York, 1976; e) T. L. Gilchrist, *Heterocyclic Chemistry*, Pitman, Marshfield, MA, 1985; f) *Heterocyclic Compounds*, Vols. 1–9 (Hrsg.: R. C. Elderfield), Wiley, New York, 1950–1967.
- [3] F. Bernardi, A. Bottoni, A. Venturini, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1988**, *163*, 173, zit. Lit.; mehr als 60 Publikationen sind dort aufgeführt.
- [4] a) K. F. Ferris, R. J. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8302; b) D. L. Cooper, S. C. Wright, J. Geratt, M. Raimondi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1989**, 263; c) E. Uggerud, *ibid.* **1986**, 1857; d) M. N. Ramos, N. B. da Costa, Jr., B. B. Neto, *J. Mol. Struct.* **1993**, *294*, 29; e) P. Friedman, K. F. Ferris, *Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp.* **1990**, *24*, 843.
- [5] a) A. Julg, P. Francois, *Theor. Chim. Acta* **1967**, *7*, 249; b) S. M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *215*, 315; c) *Aromaticity, pseudo-Aromaticity, Antiaromaticity (Jerusalem Symp. Quant. Chem. Biochem.)* **1971**, *3*, 383.
- [6] a) A. R. Katritzky, P. Barczynski, G. Musumarra, D. Pisano, M. Szafran, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7; b) *J. Prakt. Chem.* **1990**, *332*, 853, 870, 885; c) F. Fringuelle, G. Marino, A. Taticchi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1974**, 332; d) S. S. Dharmatti, G. Govil, C. R. Kanekar, C. L. Khetrapal, M. Dhangra, *Proc. Indian Acad. Sci.* **1962**, *57*, 71; e) C. R. Kanekar, G. Govil, C. L. Khetrapal, M. Dhangra, *ibid.* **1966**, *64*, 315; f) M. Pasdeloup, J.-P. Laurent, G. Commenges, *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.* **1972**, *69*, 1022; g) D. J. Bertelli, C. Golino, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 368; h) N. N. Magdesieva, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1970**, *12*, 1; i) G. S. Reddy, J. H. Goldstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 5020; j) K.-F. Wai, M. P. Sammes, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1992**, 2066.
- [7] a) L. Nyulászi, T. Veszpreni, J. Reffy, B. Burkhardt, M. Regitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9080; b) L. S. Khailkin, K. V. Volkov, J. E. Boggs, *J. Mol. Struct.* **1988**, *172*, 241; c) E. J. P. Malar, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3694; d) K. Jug, *ibid.* **1983**, *48*, 1344; e) C. W. Bird, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 8441; f) *ibid.* **1992**, *48*, 335, 1675; g) *ibid.* **1990**, *46*, 5697; h) *ibid.* **1985**, *41*, 1049; i) V. G. S. Box, *Heterocycles* **1991**, *10*, 2023.
- [8] Zur Exaltation der magnetischen Suszeptibilität als Aromatizitätskriterium 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) in *Nonbenzenoid Aromatics, Vol. II* (Hrsg.: J. P. Snyder), Academic Press, New York, 1971, S. 187, zit. Lit.
- [9] Zur Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität als Aromatizitätskriterium 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.
- [10] 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) *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, *407*; d) *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, *90*, 1559; e) R. Herges, H. Jiao, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1441; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1376; f) H. Jiao, P. von R. Schleyer, *ibid.* **1995**, *107*, 329 bzw. **1995**, *34*, Nr. 3; g) M. Bühl, T. Walter, H. Jiao, P. von R. Schleyer, M. Saunders, F. A. L. Anet, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6005.
- [11] a) U. Fleischer, W. Kutzelnigg, P. Lazzaretti, V. Mühlenkamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5298; b) H. Jiao, P. von R. Schleyer in *Proceedings of the First European Conference on Computational Chemistry* (Hrsg.: C. Troyanowsky), American Institute of Physics, Jericho, NY, 1994; c) U. Fleischer, W. Kutzelnigg, P. Lazzaretti, persönliche Mitteilung.
- [12] 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.
- [13] Gaussian 92, Revision B: 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. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1992.
- [14] *Theoretical Structures of Molecules: Multiple Bonds (Landolt-Bornstein, New Ser., Vol. II/22a-b)* (Hrsg.: P. von R. Schleyer), Springer, Berlin, 1994.
- [15] a) D. Damiani, L. Ferretti, E. Gallinella, *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *37*, 265, zit. Lit.; b) zu 1-Phenylphosphol siehe P. Coggan, J. F. Engel, A. T. McPhail, L. D. Quin, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5779; c) zu Pentaphenylaluminol siehe C. Krüger, J. C. Sekutowski, H. Hoberg, R. Krause-Göing, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *141*, 141.
- [16] a) W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler, *NMR Basic Princ. Prog.* **1990**, *23*, 165; b) W. Kutzelnigg, *Isr. J. Chem.* **1980**, *19*, 193; c) M. Schindler, W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1919.
- [17] M. N. Glukhovtsev, B. Reindl, P. von R. Schleyer, *Mendeleev Commun.* **1993**, 100.
- [18] a) K. K. Baldridge, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4204; b) S. M. Bachrach, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5414; c) M. N. Glukhovtsev, P. von R. Schleyer, *J. Phys. Chem.*, eingereicht; d) S. M. Bachrach, L. Perrott, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3349.
- [19] a) N. D. Epotis, W. Cherry, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4365; b) W. Schäfer, A. Schweig, F. Mathey, *ibid.* **1976**, *98*, 407.
- [20] a) M. S. Gordon, P. Boudjouk, F. Anvari, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4972; b) J. R. Damewood, Jr., *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 5028.
- [21] B. Goldfuß, P. von R. Schleyer, *Organometallics*, im Druck.

Oligothiophene – immer länger?

Synthese, Charakterisierung und rastertunnelmikroskopische Abbildung von homologen, isomerenreinen Oligo(alkylthiophenen)**

Peter Bäuerle*, Thomas Fischer, Bernd Bidlingmeier, Andreas Stabel und Jürgen P. Rabe*

Die Synthese von strukturell definierten konjugierten Oligomeren mit Dimensionen im Nanometer-Bereich hat nicht nur im Hinblick auf die Untersuchung von Transporteigenschaften entlang der „molekularen Drähte“ in jüngster Zeit Interesse geweckt. Interessanterweise nähern sich die bisher erreichten Moleküllängen in der Reihe der Oligo(tetraethinylethene)^[1] mit bis zu 50 Å, in der Reihe der Oligo(thienylenethinylene)^[2] mit bis zu 100 Å und in der Reihe der Oligo(phenylenethinylene)^[3] mit bis zu 128 Å inzwischen den kleinsten erzielbaren Strukturweiten in lithographischen Nanostrukturen an^[4]. Während sich bei den Vertretern der ersten Reihe Ladungen bevorzugt durch Reduktion erzeugen lassen und sich diese Moleküle wegen der Delokalisierung prinzipiell als molekulare Drähte eignen, sind diese Eigenschaften bei den mit Alkineinheiten verknüpften Oligomeren bisher noch nicht gesichert.

α-Konjugierte Oligothiophene sind definierte Modellverbindungen für elektrisch leitfähige Polythiophene, da sie wegen ihrer leicht oxidierbaren π-Elektronensysteme Leitfähigkeiten aufweisen, die mit bis zu 20 S cm⁻¹ im Bereich der entsprechenden Polymere liegen^[5]. Die Korrelation zwischen der Kettenlänge von Oligothiophenen und deren elektronischen Eigen-

[*] Prof. Dr. P. Bäuerle, Dipl.-Chem. T. Fischer, B. Bidlingmeier
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-97074 Würzburg
Telefax: Int. + 931/888-4606

Prof. Dr. J. P. Rabe
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Jakob-Welder-Weg 11, D-55099 Mainz
Telefax: Int. + 6131/39-3768
Dipl.-Chem. A. Stabel
Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz

[**] Wir danken dem Bundesministerium für Forschung und Technologie („Transport-Phänomene in Polymer-Substrat-Grenzflächen“ und „Muster selbstorganisierender Moleküle“) und dem ESPRIT Basic Research Project 7282 (TOPFIT) für finanzielle Unterstützung. A. S. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Kekulé-Stipendium. Wir danken Dipl.-Phys. U. Segelbacher, Universität Stuttgart, für die Durchführung der temperaturabhängigen spektroelektrochemischen Experimente.