

Temperatur auf -35°C steigen und rührte 2.5 h, bevor die Reaktionsmischung in eine eiskalte, gesättigte wäßrige NH_4Cl -Lösung gegossen und aufgearbeitet wurde (Extraktion mit Diethylether, Waschen der organischen Phase mit gesättigter Kochsalzlösung und Trocknen über Na_2SO_4). Nach Entfernen des Lösungsmittels und Flash-chromatographischer Reinigung (Hexan/Diethylether 10/1) erhielt man das gewünschte Produkt **4k** (0.89 g, 76 %) als farbloses Öl.

Eingegangen am 25. März 1998 [Z11639]

Stichwörter: Homogene Katalyse • Kreuzkupplung • Nickel • Styrole • Zink

- [1] *Metal-catalyzed Cross-Coupling Reactions* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [2] K. C. Nicolaou, E. J. Sorensen in *Classics in Total Synthesis*, VCH, Weinheim, **1996**, S. 565–631.
- [3] B. H. Lipshutz, S. Sengupta, *Org. React. (N.Y.)* **1992**, *41*, 135–631.
- [4] Zur Verwendung stöchiometrischer Mengen von Zink-Kupfer-Reagentien für die Kreuzkupplung zwischen $\text{C}-\text{sp}^3$ -Zentren siehe: C. E. Tucker, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4781–4782.
- [5] A. Devasagayaraj, T. Stüdemann, P. Knochel, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2952–2954; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2723–2725.
- [6] a) T. Yamamoto, A. Yamamoto, S. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3350–3359; b) R. Sustmann, J. Lau, M. Zipp, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 5207–5210; c) R. Sustmann, J. Lau, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 2531–2541; d) R. Sustmann, J. Lau, M. Zipp, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1986**, *105*, 356–359; e) R. Sustmann, P. Hopp, P. Holl, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 689–692; f) R. van Asselt, C. J. Elsevier, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 323–334; g) P. L. Castle, D. A. Widdowson, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 6013–6016; h) K. Yuan, W. J. Scott, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 4779–4782; i) K. Yuan, W. J. Scott, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 6188–6194.
- [7] Für Ni- oder Pd-katalysierte Iod- oder Brom-Zink-Austauschreaktionen siehe: a) H. Stadtmüller, A. Vaupel, C. E. Tucker, T. Stüdemann, P. Knochel, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1204–1220; b) A. Vaupel, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5743–5753; c) E. Riguet, I. Klement, K. C. Reddy, G. Cahiez, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 5865–5868.
- [8] Zur Verwendung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$ für die Beschleunigung der reduktiven Eliminierung von $[\text{NiEt}_2(\text{bpy})]$: T. Yamamoto, M. Abla, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *535*, 209–211.
- [9] L. S. Hegedus, D. H. P. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5663–5669.
- [10] Eine hervorragende Übersicht über Nickel-katalysierte Reaktionen von Thioketalen: T.-Y. Luh, *Synlett* **1996**, 201–208.

Monocyclisches $(\text{CH})_9^+$ – ein Heilbronner-Möbius-Aren^{**}

Michael Mauksch, Valentin Gogonea, Haijun Jiao und Paul von Ragué Schleyer*

Professor Edgar Heilbronner gewidmet

1964 sagte Heilbronner voraus, daß Singulett-[4n]Annulene in verdrillten Konformationen, in denen die p-Orbitale auf der Oberfläche eines Möbius-Bandes liegen, aromatisch seien (Abb. 1).^[1] Obwohl das Möbius-Konzept eingehende Verwendung fand, um Reaktionen und Bindungen zu deuten,^[2, 3] sind entsprechende Möbius-Annulene bisher nicht bekannt.

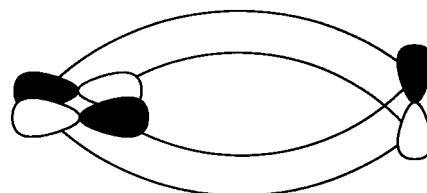


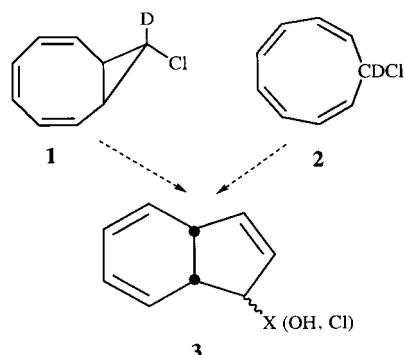
Abb. 1. Schematische Darstellung der auf einem Möbius-Band überlappenden p-Orbitale von $(\text{CH})_9^+$. Das Kohlenstoffatom (rechts) auf der horizontalen C_2 -Achse befindet sich gegenüber der Phaseninversion (links).

Heilbronner betonte, daß Ringe mit zwanzig oder mehr Atomen ohne eine ersichtliche Winkelspannung oder Spannung durch sterische Abstoßung Möbius-Geometrien einnehmen könnten.^[1] Wir haben nun rechnerisch nachgewiesen, daß auch in einem wesentlich kleineren Ringsystem, nämlich im Cyclononatetraenyl-Kation, Möbius-Aromatizität vorliegen kann. Darüber hinaus geben frühere Experimente Hinweise darauf,^[4, 5] daß diese Verbindung tatsächlich schon vor fast dreißig Jahren mehr als einmal beobachtet wurde!

1971 wurde ein monocyclisches Kation der Formel $(\text{CH})_9^+$ postuliert bei der Solvolyse von *exo*-9-Chlorbicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien in wäßrigem Aceton bei 75°C .^[4, 5] Dieses Kation wurde nicht näher charakterisiert, doch war bei Isotopenmarkierungsexperimenten eine statistische Verteilung von Deuterium auf alle Positionen möglich: Die an C9 deuterierte Ausgangsverbindung **1** lieferte das bicyclische, gleichmäßig deuterierte Produkt *cis*-8,9-Dihydroinden-1-ol **3** ($X = \text{OH}$, Schema 1).^[4] Wenig später gelang Anastassiou und Yakali die Synthese von 9-Chlorcyclononatetraen **2** (unbestimmte Konfiguration).^[6] Unter ionisierenden Bedingungen (flüssiges SO_2

[*] Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dipl.-Chem. M. Mauksch, Dr. V. Gogonea, Dr. H. Jiao
Computer-Chemie-Centrum
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen
Fax: (+49) 9131-85-9132
E-mail: pvsr@organik.uni-erlangen.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Humboldt-Stiftung (Stipendium für V.G.) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. Emel Yakali (Raymond Walters College, Cincinnati) für hilfreiche Diskussionen und Holger Bettinger (CCQC, Athens, GA) für die CCSD(T)-Berechnungen.



Schema 1. Reaktion der deuterierten Verbindungen **1** und **2** zu den Dihydroindenonen **3** mit statistischer Isotopenverteilung.

bei -66°C) lieferte Deuterium-markiertes **2** durch Ionenpaarreaktion die Verbindung **3** ($\text{X} = \text{Cl}$) – auch hier mit einer statistischen Isotopenverteilung (1/9 D je C-Atom).^[5]

Angesichts der erwarteten Antiaromatizität des planaren Cyclononatetraenyl-Kations überlegten Anastassiou und Yakkali, warum sich das Ion so leicht bildet und wie die Äquivalenz der Kohlenstoffatome erreicht wird.^[5a, 7] Sie stellten $(\text{CH})_9^+$ in einer Spiralkonformation dar (**4** in Abb 2, rechte Struktur),^[5b] bei der nach ihrer Ansicht eine Konformationsumkehr ohne die ungünstigen Einflüsse der Antiaromatizität nicht möglich ist.^[5a] Wir berichten nun über Rechnungen, die belegen, daß das monocyclische Acht-Elektronen-Kation $(\text{CH})_9^+$ tatsächlich die helicale C_2 -symmetrische Struktur bevorzugt und eher Möbius-aromatisch als nichtaromatisch ist.

Bei der Untersuchung der Energiehyperfläche von Singulett- $(\text{CH})_9^+$ mit Dichtefunktionalrechnungen^[8] lokalisierten wir das Möbius-Molekül **4** (C_2) neben einem zweiten Minimum, dessen Energie 21.6 kcal mol⁻¹ höher ist (Tabelle 1)^[9] und das der monocyclischen Konformation **5** mit C_s -Symmetrie entspricht. Wie für antiaromatische Verbindungen im Singulett-Zustand zu erwarten ist, haben **5** und vor allem das planare C_{2v} -symmetrische **6** (Sattelpunkt zweiter Ordnung, 26.3 kcal mol⁻¹ energiereicher als **4**) stark alternierende Bindungslängen,^[10] positive NICS-Werte (NICS = kernunabhängige chemische Verschiebung) von $\delta = +8.6$ und +42.0 sowie durchschnittliche chemische Verschiebungen von $\delta = 7.5$ (**5**) und $\delta = 2.3$ (**6**). Dagegen variieren die C-C-Bindungslängen im Möbius-Aren **4** nur wenig (maximal 0.043 Å, Tabelle 1), der NICS-Wert ist mit $\delta = -13.4$ am stärksten negativ (für Benzol beträgt er auf dem gleichen Niveau $-9.7!$ ^[11]), und die durchschnittliche chemische Verschiebung liegt bei $\delta = 8.5$. Die diamagnetische Suszeptibilität^[12] von **4** ist gegenüber der von nichtaromatischem **7** (NICS = -0.9) – der Referenzstruktur (Tabelle 1) – erhöht ($\Delta = -18.8$ ppm cgs). In deutlichem Gegensatz dazu betragen die Suszeptibilitätsexaltationen Δ für die antiaromaticen Konformationen **5** und **6** +18.1 bzw. +112.5 ppm cgs (Tabelle 1). Die niedrige Energieschwelle zum Übergangszustand **7** (0.9 kcal mol⁻¹; mit 1.1 kcal mol⁻¹ auf CCSD(T)/DZP-Niveau bestätigt^[13]) ermöglicht die leichte Enantiomerenumwandlung von **4** (Tabelle 1). Obwohl die Möbius-Aromatizität dabei verlorengeht, ist die Energiebarriere klein, da **7** weniger stark gespannt ist als die hochverdrillte Konformation **4**.

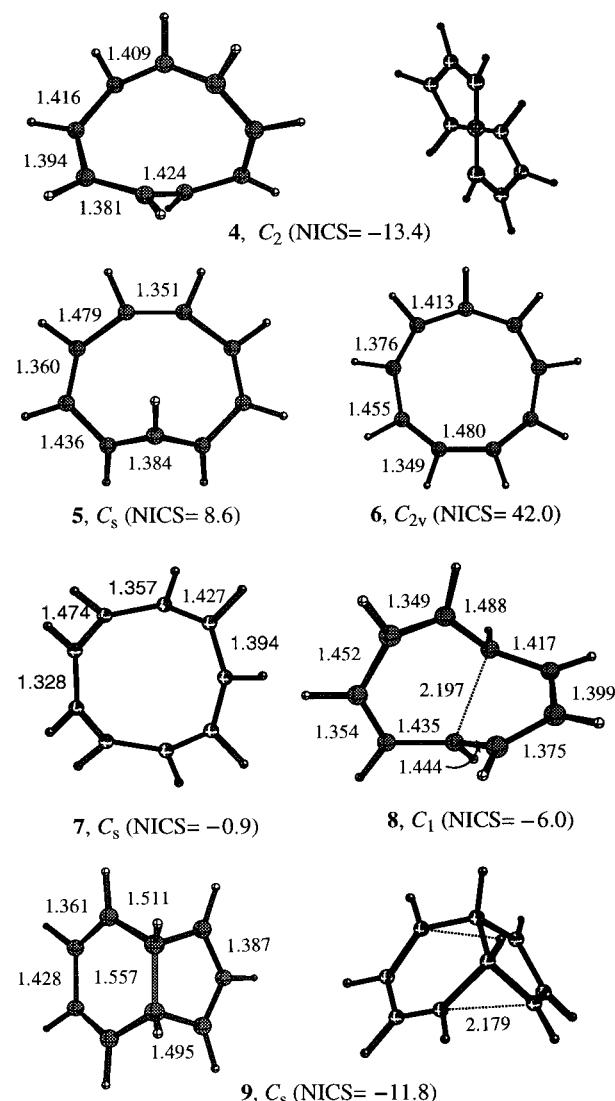


Abb. 2. Konformationen von $(\text{CH})_9^+$. Das Möbius-Aren **4** (C_2) und die Form **5** (C_s) mit stark alternierenden Bindungslängen sind Energieminima. **6** (C_{2v}) ist eine planare antiaromatische Singulett-Spezies, **7** und **8** sind die Übergangszustände für die Enantiomerisierung und den disrotatorischen Ringschluß von **4**. Dieser führt zum bicyclischen bis homoaromatischen Kation **9** (C_s). Näheres siehe Text.

Tabelle 1. Relative Energien E_{rel} [kcal mol⁻¹] auf B3LYP/6-311+G**- und CCSD(T)/DZP-Niveau (einschließlich ZPE-Korrekturen auf B3LYP/6-31G*-Niveau), NICS [ppm], maximale C-C-Bindungslängendifferenz [Å], magnetische Suszeptibilitäten χ_{tot} und diamagnetische Suszeptibilitätsexaltationen Δ [in ppm cgs] von $(\text{CH})_9^+$ im Singulett-Zustand.

Spezies	NIMAG ^[a]	E_{rel}	ZPE	NICS ^[b,c]	$\Delta R_{\text{C-C}}$	$\chi_{\text{tot}}^{[d,c]}$	$\Delta^{[e]}$
4, C_2	0	0.0	94.4	-13.4	0.043	-67.7	-18.8
5, C_s	0	+21.6	94.3	+8.6	0.128	-30.8	+18.1
6, C_{2v}	2	+26.3	93.6	+42.0	0.131	+63.6	+112.2
7, C_s	1	+0.9	94.1	-0.9	0.146	-48.9	0.0 +1.1 ^[f]
8, C_1	1	+8.1	93.9	-6.0	0.139	-55.9	-7.0
9, C_s	0	-16.6	95.9	-11.8	0.067	-67.4	-18.5

[a] Schwingungsmoden-Analyse auf B3LYP/6-31G*-Niveau. [b] GIAO-Methode in G94. [c] Auf RHF/6-31+G*/B3LYP/6-311+G**-Niveau. [d] CSGT-Methode in G94. [e] Relativ zu **7**. [f] Energie auf CCSD(T)/DZP//B3LYP/6-311+G**-Niveau relativ zu **4** (einschließlich ZPE-Korrekturen auf B3LYP/6-31G*-Niveau).

Das Möbius-Aren **4** kann über den C_1 -symmetrischen Übergangszustand **8** auch einen disrotatorischen Ringschluß eingehen. Die berechnete Energiebarriere ($8.1 \text{ kcal mol}^{-1}$) für die Umlagerung von **4** über **8** zur bicyclischen Verbindung **9** ist in Einklang mit der experimentell ermittelten Halbwertszeit von **4** ($t_{1/2} < 10 \text{ min}$ bei -66°C in flüssigem SO_2).^[5a,c] Die mit $\delta = -6.0$ für den NICS-Wert und der Suszeptibilitäts-exaltation $\Lambda = -7.0 \text{ ppm cgs}$ (Tabelle 1) eher niedrige Aromatizität von **8** ist für den Übergangszustand einer pericyclischen Reaktion zu erwarten.^[14] Das bicyclische Produkt **9** – ein C_s -symmetrisches 1,4-Bishomotropylium-Kation – ist $16.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabiler als **4** und wurde von Cremer et al. nach geometrischen und magnetischen Kriterien als bis homoaromatisch bestätigt.^[15] Diese Schlußfolgerung wird durch den NICS-Wert am geometrischen Mittelpunkt von **9** ($\delta = -11.8$) und $\Lambda = -18.5$ ^[16] (ähnlicher Wert wie für **4**) begründigt. Das Kation **9** reagiert zu den *cis*-8,9-Dihydroinden-**3** ($X = \text{OH}$ oder Cl).^[4, 5]

Die geometrischen und magnetischen Eigenschaften (NICS und Λ) von **4** belegen, daß diese Verbindung das erste Möbius-Aren im Sinne von Heilbronner ist, für das es experimentelle Hinweise gibt.^[4, 5] Ohne derartige Beweise war der Charakter von **4** ursprünglich nicht erkannt worden. Außerdem sind frühere Annahmen verkehrt: Die Konformation **6** wird vermieden, und der Übergangszustand **7** liegt nicht bei hoher Energie.^[5b] Die selbst bei -66°C völlig gleichmäßige Verteilung der Deuteriumatome in **3** ist in Einklang mit der für **7** berechneten niedrigen Energiebarriere, die eine rasche Umwandlung der helicalen Enantiomere von **4** ermöglicht. Durch neunmaliges Wiederholen der Enantiomerisierung werden die Deuteriumatome in **4** völlig gleichmäßig verteilt. Die experimentellen Befunde, über die vor beinahe drei Jahrzehnten berichtet wurde,^[4, 5] lassen sich also damit erklären, daß die $(\text{CH})_9^+$ -Intermediate *4n*-Möbius-Arene sind. Unsere Annahme, daß der Möbius-Ring **4** das stabilste monocyclische $(\text{CH})_9^+$ -Kation ist, könnte durch moderne experimentelle Methoden wie die Laser-Blitzlichtphotolyse verifiziert werden, die bereits zur Detektion kurzlebiger Carbokationen eingesetzt wurde.^[17]

Eingegangen am 16. März 1998 [Z11593]

Stichwörter: Aromatizität • Carbokationen • Dichtefunktionalrechnungen • Magnetische Eigenschaften • Möbius-Bänder

- [1] E. Heilbronner, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 1923.
- [2] a) H. E. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 1564; b) H. E. Zimmerman, *Acc. Chem. Res.* **1971**, 4, 272; c) H. Jiao, P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1833; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1763; d) H. Jiao, P. v. R. Schleyer, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 407.
- [3] D. P. Craig, *J. Chem. Soc.* **1959**, 997.
- [4] J. C. Barborak, T. M. Su, P. von R. Schleyer, G. Boche, G. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 279.
- [5] a) A. G. Anastassiou, E. Yakali, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 92; b) „The Cyclononatetraenyl Cation“: A. G. Anastassiou, *Topics in Nonbenzoid Aromatic Chemistry, Vol. 1*, Wiley, New York, **1973**, S. 18; c) E. Yakali, Dissertation, Syracuse University, NY, **1973**.
- [6] A. G. Anastassiou, E. Yakali, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 3803.
- [7] Erst kürzlich erfuhren wir, daß Anastassiou und Yakali bereits 1969 ein Möbius-Kation $(\text{CH})_9^+$ in Betracht zogen. Diese Erwägung könnte auch der Anreiz für die hier angesprochenen frühen Untersuchungen gewesen sein. A. G. Anastassiou, E. Yakali, persönliche Mitteilung (siehe auch Lit. [5c]).
- [8] a) Geometrie-Optimierungen erfolgten auf dem B3LYP/6-311+G**-Niveau, Frequenzrechnungen und ZPE-Korrekturen wurden auf dem B3LYP/6-31G*-Niveau mit Gaussian 94 berechnet. NICS und magnetische Suszeptibilität wurden mit der GIAO- bzw. der CSGT-Methode berechnet (wie in G 94 ausgeführt); b) Gaussian 94, Revision C.3: M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1995**.
- [9] Der stabilste Triplet-Zustand (C_s) ist $20.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ energiereicher als **4** (UB3LYP/6-31G*-Niveau; V. Gogonea, unveröffentlichte Ergebnisse).
- [10] a) Zur Anwendung von geometrischen Aromatizitätskriterien siehe: P. von R. Schleyer, P. Freeman, H. Jiao, B. Goldfuß, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 332; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 337; b) V. I. Minkin, M. N. Glukhovtsev, B. Y. Simkin, *Aromaticity and Antiaromaticity*, Wiley, New York, **1994**.
- [11] a) P. von R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. v. E. Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6317; b) P. von R. Schleyer, H. Jiao, N. J. R. van E. Hommes, V. G. Malkin, O. Malkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12669.
- [12] a) Zur Verwendung von diamagnetischen Suszeptibilitätsexaltationen als Aromatizitätskriterium: H. J. Dauben, J. D. Wilson, J. L. Laity in *Nonbenzoid Aromaticity, Vol. II* (Hrsg.: J. P. Snyder), Academic Press, New York, **1971**, S. 166–206; b) P. von R. Schleyer, H. Jiao, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 209; c) siehe auch Lit. [10a].
- [13] Programm-System Aces II: J. F. Stanton, J. Gauss, J. D. Watts, W. J. Lauderdale, R. Bartlett, *Int. J. Quantum Chem.* **1992**, S26, 879.
- [14] a) M. S. J. Dewar, *Angew. Chem.* **1971**, 83, 859; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, 10, 761; b) H. Jiao, P. von R. Schleyer, *J. Phys. Org. Chem.* **1998**, im Druck.
- [15] D. Cremer, P. Svensson, E. Kraka, Z. Konkoli, P. Ahlberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7457.
- [16] Magnetische Suszeptibilitäten hängen von der Fläche des delokalisierten Systems ab. Dies erschwert Vergleiche zwischen Molekülen unterschiedlicher Größe und Form: B. Maoche, J. Gayoso, O. Ouamerali, *Rev. Roum. Chem.* **1984**, 26, 613.
- [17] a) F. L. Cozens, R. A. McClelland, S. Steenken, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5050; b) M. Patz, H. Mayr, J. Bartl, S. Steenken, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 519; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 490; c) R. A. McClelland, F. L. Cozens, J. Li, S. Steenken, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1996**, 1531.