

Fünfring-Cycloamidine – Neue farbige Heterocyclen mit ungewöhnlichen Eigenschaften. II [5] Molekül- und Elektronenstruktur

Jürgen Fabian

Dresden, Institut für Organische Chemie, Technische Universität

Helmar Görls

Jena, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Friedrich-Schiller-Universität

Rainer Beckert und Jens Atzrodt

Jena, Institut für Organische und Makromolekulare Chemie, Friedrich-Schiller-Universität

Eingegangen am 23. Juni bzw. 29. August 1997

5-Ring-Cycloamidines – Deeply Colored Heterocycles with Unusual Properties. II. Molecular- and Electronic Structure

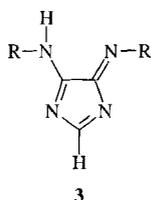
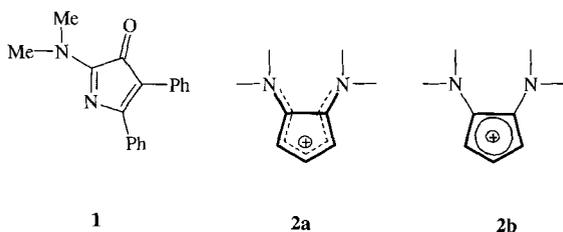
Abstract. The crystal and molecular structure of two *N,N*-aryl-5-amino-imidazole-4-imides were detected by X-ray analysis. The structural parameters are discussed in conjunction with theoretical data obtained by density functional and *ab initio* quantum theory. The interpretation of the molecular structures derived from the X-ray diffraction study is made more difficult by statistic disorder or by enclosure of water in the crystal. The theory predicts a planar 5-amino-imidazole-4-imide parent structure with an energy barrier to H-transfer of about 25 kcal/mol (DFT RB3LYP/6-311+G** and *ab ini-*

tio G2(MP2) calculations). The CC bond of the five-membered ring is exceedingly long. CC-bond length elongation is also reported for oxalbisamidine. The structure of the parent compound is discussed in terms of polymethinic and antiaromatic substructures. Weinholds's Natural Bond Orbital (NBO) scheme and Natural Resonance Theory (NRT) as well as Schleyer's criterion of the Nucleus Independent Chemical Shift (NICS) is consulted to reveal the very nature of the unique bond system.

Ein Verständnis der Farbigkeit organischer Verbindungen wurde schon zeitig unter dem Thema „Farbe und Konstitution“ gesucht und später im ursächlichen Zusammenhang zwischen spektraler Absorption und chemischer Struktur gefunden, wobei die Molekülgeometrie ebenso wie die Verteilung der Elektronen eingeschlossen wird. Neben den bewährten experimentellen Methoden der Strukturaufklärung finden zunehmend Berechnungen zur Prognose von Aufbau und Eigenschaften kleiner bis mittelgroßer Moleküle Anwendung. Vor etwa 20 Jahren erregte die von Eicher *et al.* synthetisierte heterocyclische Verbindung **1** [1] wegen deren blauer Farbe Aufmerksamkeit [2]. Das Chromophor dieser Verbindung wurde als ein Meropolymethincyanin in cyclischer Anordnung mit einer schwachen verbrückenden CC-Bindung verstanden [3]. Entsprechend

leitet sich das Kation **2a** von einem Polymethincyanin ab. Wie im Formelbild angedeutet, sind die Bindungen entlang der gedachten Teilkette weitgehend ausgeglichen. Spätere Überlegungen und Berechnungen mit semiempirischen quantenchemischen Methoden führten zu dem Schluß, daß **2** auch als ein 1,2-donorsubstituiertes Cyclopentadienylum **2b** aufgefaßt werden kann [4], also als ein durch Donorsubstitution stabilisierter Antiaromat. Die mit diesem Substitutionsmuster verbundene pseudo-Jahn-Teller-verzerrte Grundstruktur des Cyclopentadienyl-Kations sollte gleichfalls eine extrem lange Bindung aufweisen.

Im Teil I dieser Arbeit [5] wurden 5-Ring-Cycloamidine als eine neue Verbindungsklasse vorgestellt, die hinsichtlich Struktur und Lichtabsorption eine ähnliche Sonderstellung wie **1** einnimmt. Röntgenkristallstruk-



turnuntersuchungen (RKSA) und die heute mit „Methoden der ersten Prinzipien“ möglichen Berechnungen zur Molekülstruktur sollten zur Klärung der aufgeworfenen Strukturprobleme beitragen. Bei den letztgenannten Methoden handelt es sich um rein theoretische Ansätze, die entweder auf der Mehrelektronenwellenfunktion (in dieser Arbeit ausschließlich post-Hartree-Fock-Methoden) [6] oder auf der Elektronendichte (Methoden der Dichtefunktionaltheorie, DFT) [7] aufbauen. Die angegebenen Bindungslängen wurden aus DFT-Berechnungen entnommen, bei denen das bewährte B3LYP-Austausch-Korrelations-Funktional verwendet wurde (mittlerer Fehler der Bindungslänge 0,0082 Å [8], mittlerer Fehler der relativen Energie 5,2 kcal/mol [9]). Zum Vergleich wurden auch relative Energien mit einer als G2(MP2) bekannten anspruchsvollen *ab initio* quantenchemischen Methode berechnet, bei der Elektronenkorrelationseffekte über ein additives Korrekturverfahren berücksichtigt werden (mittlerer Fehler 2,5 kcal/mol [10]). Um auch schwachen Bindungen Rechnung zu tragen, wurde bei den DF-Berechnungen ein erweiterter Basissatz verwendet (6-311+G**). Die G2(MP2)-Energien, die mit MP2-optimierten Geometrien erhalten werden, haben annähernd QCISD(T)/6-311+G(3df,2p)-Qualität. Zur quantenchemischen Methodologie sei auf die einschlägige Literatur verwiesen [6, 7]. Soweit nicht anders vermerkt, wurden die Berechnungen mit dem Programmpaket GAUSSIAN-94 durchgeführt [11].

Röntgenstrukturanalysen

Die Verbindungen **3a** und **3b** wurden durch Röntgenstrukturanalyse untersucht.

Die experimentellen Molekülstrukturen sind zusammen mit einigen ausgewählten Bindungslängen in Abb. 1 angegeben. Der Kristall von **3a** weist eine 50:50 Fehl-

ordnung der NH-Protonen auf. Die in der oberen Bildhälfte für **3a** angegebenen geometrischen Parameter mit annähernd gleichen CN-Bindungslängen im Heterocyclus (1,35 bis 1,37 Å) können deshalb nicht dem Einzelmolekül zugeordnet werden. Ein Wasserstoff erscheint je zur Hälfte den beiden exocyclischen Stickstoffatomen zugehörig. Informativ ist die CC-Bindung des Rings, die mit 1,493 Å deutlich größer ist als die

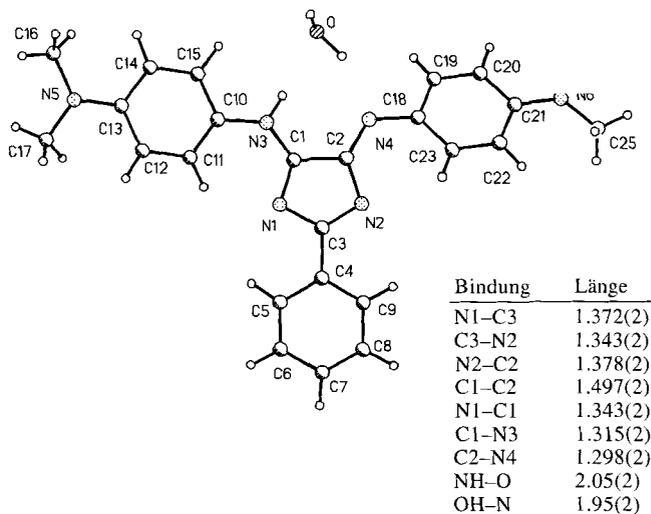
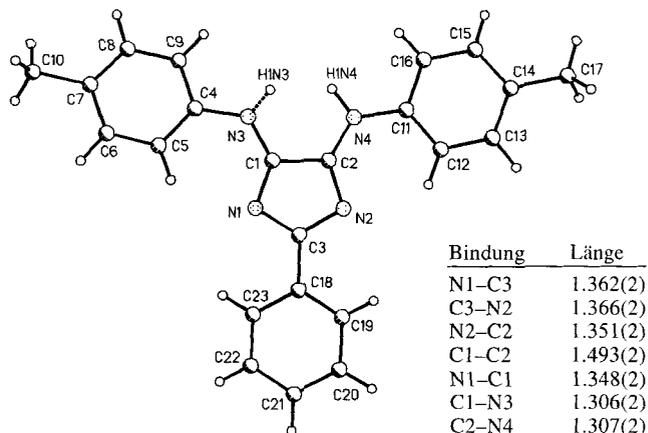
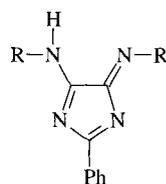


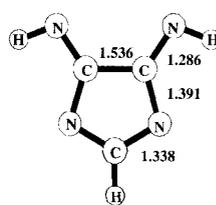
Abb. 1 Strukturen der *N,N'*-Aryl-5-amino-imidazol-4-imide **3a** und **3b** nach der Röntgenkristallstrukturanalyse und ausgewählte Bindungslängen (Å) zwischen den Hauptatomen der heterocyclischen Grundstruktur

durchschnittliche Csp^2-Csp^2 Bindung in konjugierten Bindungssystemen (1,455 Å [12]). Bei der Verbindung **3b** fällt die Bindungsaufweitung mit 1,497 Å ebenso lang aus. Bei **3b** tritt im Gegensatz zu **3a** keine Fehlordnung auf, und der Wasserstoff ist einem der beiden Stickstoffatome zugeordnet. Die CN-Bindungen im Fünfring sind stärker als in **3a** differenziert. Sie liegen zwischen 1,32 und 1,38 Å. Der Kristall enthält aber Wasser, dessen Stellung zum Heterocyclen im unteren Teil von Abb. 1 wiedergegeben ist. Das Wassermolekül ist in dieser Struktur offensichtlich sowohl Protonendonator wie Protonenacceptor. Durch die H-Brücke ergibt sich eine weitere cyclische Anordnung. Die in Abb. 1 angegebenen $NH\cdots O$ und $OH\cdots N$ Abstände liegen weit unter der Summe der Van-der-Waals-Radien (etwa 2,5 Å).

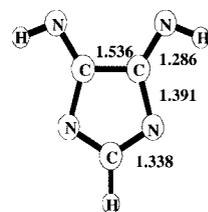
Berechnete Molekülstrukturen

Um Lücken in der Kenntnis der Molekülstruktur zu schließen, wurde der Grundkörper der Serie, das 5-Amino-imidazol-4-imin **3**, mit quantenchemischen Methoden berechnet. Diese Berechnungen geben Auskunft über das ungestörte („isolierte“) Molekül. Wie die Frequenzanalyse bestätigt, liegt ein planares Molekül vor (C_s -Symmetrie). Die Ergebnisse der DFT (RB3LYP)/6-311+G**-Berechnungen an **3** sind prinzipiell mit der Interpretation der Röntgenkristallstrukturanalyse von **3a** als Fehlordnungsstruktur bzw. von **3b** als eine durch Aggregation gestörte Molekülstruktur im Einklang. Nach den Berechnungen ist im Energieminimum eines der Wasserstoffatome von **3** eindeutig einem Stickstoffatom zugeordnet (C_s -Symmetrie). In der Folge weisen die CN-Bindungen des Rings eine ausgeprägte Bindungslängenalternierung mit CN-Bindungslängen von etwa 1,30 und 1,40 Å aus. Die Bindungsalternanz zwischen zwei benachbarten Bindungen im Ring beträgt also etwa 0,1 Å (vgl. Abb. 2). Die exocyclische $C=N$ -Bindung hat etwa die Länge der $C=N$ -Bindung im Formamidin (1,267 Å), während die exocyclische $C-N$ -Bindung von **3** gegenüber der des Vinylamins (1,340 Å) leicht verkürzt ist. Der $N\cdots N$ Abstand zwischen den exocyclischen Stickstoffatomen liegt, wie in der experimentellen Geometrie von **3b**, bei etwa 2,9 Å. Der kürzeste berechnete Abstand zwischen dem Amino-Wasserstoff und dem Imino-Stickstoff beträgt 2,63 Å und liegt damit kaum unter der Summe der Van-der-Waals-Radien. Eine intramolekulare H-Brücke war für die von **3** abgeleiteten Verbindungen IR-spektroskopisch nicht nachweisbar [5].

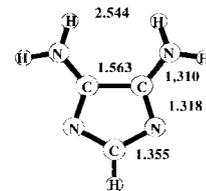
Um den Effekt der Aggregation mit dem Wasser zu beschreiben, wurde ein Supermolekül aus **3** und Wasser berechnet. Das hier verwendete Funktional ist für eine Untersuchung H-brückengebundener Systeme geeignet [13]. Es wurde eine Optimumsstruktur gefunden,



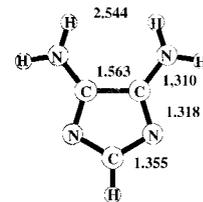
Struktur im Energieminimum



deprotoniert



Übergangsstruktur
(Struktur im Sattelpunkt)



protoniert

Abb. 2 DFT (B3LYP)/6-311+G**-Strukturen von **3** mit C_s - und C_{2v} -Symmetrie und des durch Deprotonierung oder Protonierung entstandenen Anions bzw. Kations mit C_{2v} -Symmetrie (ausgewählte Atom-Atom-Abstände in Å)

die weitgehend der im Kristall entspricht. Verständlicherweise ist der Abstand zwischen den Komponenten im isolierten Supermolekül kleiner als im Kristall. Die Abstände der nichtbindenden Wechselwirkungen von $NH\cdots O$ und $OH\cdots N$ sind gegenüber denen im Experiment von 2,05 und 1,95 auf 1,84 und 1,88 Å verkürzt. Mit Bindungswinkeln von 163° und 154° sind die drei Kettenatome der Brücken NHO und OHN überwiegend in gestreckter Anordnung. Diese Eigenschaften sprechen für die Ausbildung typischer H-Wasserstoffbrückenbindungen. Die Bindungslängenalternanz entlang der gedachten kettenförmigen Substruktur $NCNCNCN$ von **3** ist infolge der intermolekularen H-Brücke vermindert, d.h. kurze Bindungen im ungestörten **3** werden infolge der Hydratisierung länger und lange Bindungen kürzer (vgl. Abb. 3). Die Koordination mit dem Wassermolekül verstärkt also den „polymethinischen Charakter“ der Meropolymethin-Substruktur in **3**. Dieser Effekt wird modifiziert, wenn das Supermolekül in einem Dielektrikum untersucht wird (vgl. Abb. 3). Besonders die intermolekularen Abstände werden verändert. Ein unmittelbarer numerischer Vergleich der berechneten Geometrie von **3**/ H_2O mit der experimentellen Geometrie von **3b**/ H_2O im Kristall ist nur begrenzt möglich. Die Bindungsenergie bei der Hydratisierung beträgt nach der DFT-Berechnung 14 kcal/mol. Die zusätzliche Stabilisierung durch Solvatation war nach der SCRf-Modellrechnung mit 27 kcal/mol noch größer.

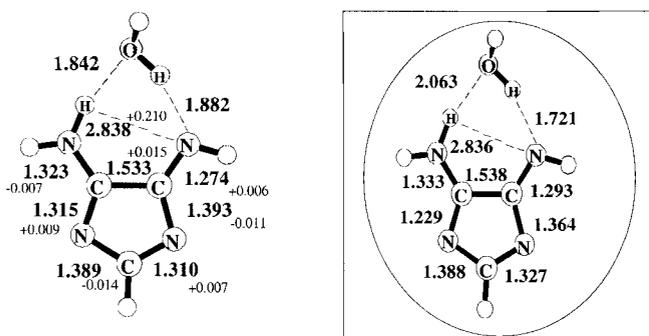


Abb. 3 DFT (B3LYP)/6-311+G** optimierte Struktur des Aggregats aus **4** und einem Molekül Wasser und ausgewählte Atom-Atom-Abstände.

Linker Bildteil: als isoliertes Molekül (Werte im Kleindruck: Differenzen ausgewählter Abstände gegenüber denen des isolierten Moleküls in Å). Rechter Bildteil: Supermolekül in einem Hohlraum umgeben von einem polarisierbaren Dielektrikum berechnet nach dem Onsagerschen Reaktionsfeld [18] ($\epsilon = 35,9$ Debye, kugelförmiger Hohlraum mit dem Radius $3,39\text{Å}$, abgebrochen bei einem mittleren Gradienten der Optimierung von $0,0009$).

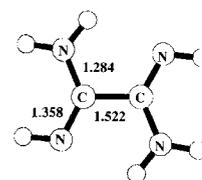
Steht, wie in Abb. 2 gezeigt ist, das Proton zwischen den beiden exocyclischen Stickstoffatomen (C_{2v} -Symmetrie) bei optimaler Energie, dann liegt die Übergangsstruktur für den intramolekularen Protonentransfer vor. Sie beschreibt den Sattelpunkt eines Doppelmuldenpotentials, der nach der DFT-Berechnung $26,1$ kcal/mol über der Energie der Tautomeren liegt. Der H-Transfer sollte deshalb infolge dieser relativ hohen Barrieren schon bei Zimmertemperatur weitgehend unterdrückt sein. Modellrechnungen zeigen, daß die Energiebarriere hauptsächlich durch die Energie bedingt ist, die zur Veränderung der geometrischen Anordnung der Hauptatome während des H-Transfers aufgebracht werden muß. Die hohe Energiebarriere wurde auch durch eine *ab initio* Berechnung mit der G2(MP2) Methode bestätigt. In dieser Berechnung wurde zudem eine Abschätzung der thermodynamischen Energien bei Zimmertemperatur mit Hilfe der statistischen Thermodynamik vorgenommen. Die *ab initio* Berechnung liefert eine Barriere von $22,5$ kcal/mol. Die Barriere erhöht sich bei Berücksichtigung der Schwingungsnulldpunktsenergie von $22,5$ auf $25,1$ kcal/mol. Als Aktivierungsenergie bei Raumtemperatur wurde $24,6$ kcal/mol berechnet. Der intermolekulare H-Transfer wurde nicht untersucht.

Zur Bindungsaufweitung der Ring-CC-Bindung

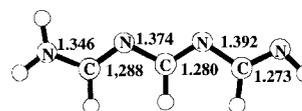
Bemerkenswert ist der große CC-Abstand im Fünfring von **3** ($1,52\text{Å}$). Er wird in gleicher Größenordnung auch bei Berechnungen mit post-Hartree-Fock-Methoden

erhalten. Für das isolierte Molekül wird damit eine Länge erreicht, die einer Csp^2-Csp^2 -Einfachbindung entspricht. Die Bindungsaufweitung wird verstärkt, wenn das Molekül durch Protonierung oder Deprotonierung symmetrisiert wird (vgl. Abb. 2). Wird die lange CC-Bindung gedanklich gelöst und werden die freien Valenzen durch Wasserstoffatome abgesättigt, gelangt man zu der bereits erwähnten *iso- π* -elektronischen pentamethinischen Kettenstrukturen. Sie wurden unter Vorgabe der gestreckten all-*cis*-Anordnung berechnet. DFT-Optimumsgeometrien der Kettenstrukturen sind in Abb. 4 angegeben. Der Vergleich der berechneten Bindungsparameter der Ringstrukturen mit denen entsprechender Kettenstrukturen weist die enge Beziehung zwischen diesen Strukturen aus und rechtfertigt die Anwendung des Polymethinmodells.

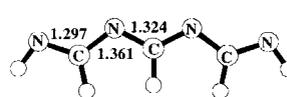
Oxalbisamidin ist eine mit **3** verwandte acyclische Struktur, die ebenfalls eine sehr lange Bindung aufweist. Die Bindungslängen dieser Verbindung sind in Abb. 4 enthalten. In gleicher Näherung wie **3** berechnet, ergibt sich eine CC-Bindungslänge von $1,522\text{Å}$. In dieser Größenordnung liegt auch der experimentell gefundene Abstand zwischen den zentralen Kohlenstoffatomen im *N,N,N'',N'''*-Tetraphenylloxalbisamidin ($1,518\text{Å}$, RKSA [14]).



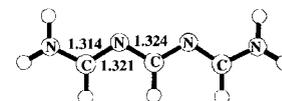
Oxalbisamidin



2,4-Diaza-meropentamethincyanin



deprotoniert



protoniert

Abb. 4 DFT (B3LYP)/6-311+G**-Strukturen der kettenförmigen Verbindungen.

Obere Bildhälfte: Oxalbisamidin (C_{2h} -Symmetrie). Untere Bildhälfte: C_5 -symmetrisches Meropentamethincyanin und C_{2v} -symmetrische Pentamethincyanine (Bindungslängen in Å)

Eine lange CC-Bindung wird in der gleichen DFT-Näherung auch für den antiaromatischen carbocyclischen 5-Ring, dem Cyclopentadienylium (CP), erwartet. Für die durch nur eine lange Bindung charakterisierte pseudo-Jahn–Teller-verzerrte Struktur des CP wird eine Bindungslänge von 1,575 Å berechnet. Besonders für das Kation von **3** erscheint eine Beziehung zu CP naheliegend. Die Frage ist allerdings berechtigt, inwieweit die DFT-Berechnungen die Bindungslängenalternanz im konjugierten System richtig beschreibt [19] und zudem, ob diese Methode das biradikaloide CP mit KS/UKS-Instabilität noch richtig wiedergeben kann. Nach den bisherigen Erkenntnissen ist DFT für den Fall der „Fast-Entartung“, bei dem die nichtdynamische Elektronenkorrelation wichtig ist, nur beschränkt anwendbar [20].

Elektronenverteilung und Bindungszustand

Um die Bindungsverhältnisse in den 4*H*-Imidazolen besser verstehen zu können, wurden die SCF-konvergenten Kohn–Sham-Orbitale von **3** nach dem Weinhold'schen NBO-Konzept und der „natürlichen Resonanztheorie“ analysiert. Aus der über die Dichtematrix erhaltenen Lewis-Strukturen ergibt sich eine Dominanz jener Struktur, die der Formel **3** entspricht, während bei dem Kation und Anion wegen der starken Delokalisierung im konjugierten System die Verhältnisse komplizierter liegen. Die mit der Resonanztheorie definierten natürlichen Bindungsordnungen wie auch die schon früher von Wiberg definierten Bindungsindizes liefern nach den in Tab. 1 angegebenen Werten ein konsistentes Bild. Die abnorm langen CC-Bindungen des Rings haben auch auffallend kleine Bindungsordnungen, die unter 1,0 liegen. Die Bindungsordnungen sind kleiner als die von Bindungen in polyenischen und cyclopolyenischen Systemen, die im wesentlichen Einfachbindungscharakter haben. So liegt die natürliche Bindungsordnung des Ethans, in gleicher Näherung berechnet, bei 1,03.

Kulpe und Mitarb. haben bei anderen Strukturen mit konjugierten Bindungen für die Bindungsaufweitung eine Ladungsabstoßung gleichsinnig geladener Atome verantwortlich gemacht [15]. Die Ladungen der polymethinischen π -Systeme sind dabei im Rahmen des König–Dähn-Polymethinkonzepts definiert worden. Die NBO-Analyse bestätigt das Auftreten von Ladungen. Dabei fallen aber die Gesamtladungen viel stärker aus als die π -Ladungen. Sowohl für Cycloamidine wie für das acyclische Oxalbisamidin treten an den Kohlenstoffatomen der gestreckten Bindung natürliche Ladungen von über +0,4 auf, die wegen der benachbarten Aza-stickstoffatome besonders groß sind.

Obwohl die resonanztheoretische Analyse neben der Lewis-Struktur entsprechend Formel **3** keinen nennenswerten Anteil einer dipolaren antiaromatischen 1-Aminocyclopentadienylium-imid-Struktur erkennen läßt, ergibt sich aus den magnetischen Eigenschaften ein Hinweis auf einen schwachen antiaromatischen Charakter in **3**. Setzt man, einem Vorschlag von Schleyer und Mitarb. folgend, ein Geisteratom in die Ringmitte, so liefert die chemische Verschiebung ein Kriterium für die Aromatizität (bzw. Antiaromatizität). Diese sogenannten NICS (Nucleus Independent Chemical Shift)-Werte werden in ppm angegeben. Liegt die chemische Verschiebung über etwa +3,0 ppm so können diese als antiaromatische Strukturen aufgefasst werden, bei Werten unter –3,0 ppm dagegen als aromatische. Der mit +4,8 ppm berechnete Wert für **3** liegt knapp im Antiaromatenbereich. Wie zu erwarten war, steigt die Antiaromatizität von **3** (+4,8) über das protonierte **3**, dem 1,2-Diamino-3,5-diaza-cyclopentadienylium (+7,8), zum 1,2-Diamino-cyclopentadienylium stark an (+21,8). Für Imidazole als aromatische Verbindungen werden dagegen negative NICS-Werte erhalten, die gegen Null gehen, wenn die Konjugation unterbrochen wird (vgl. Fußnote von Tab. 1).

Tab. 1 Zur Elektronenverteilung von **3** und verwandter Verbindungen nach RB3LYP/6-311+G**^a-Berechnungen. Ring-CC-Bindungsordnungen (BO) nach Weinhold und Bindungsindizes (BI) nach Wiberg im Vergleich zu CC-Bindungslängen (R) in Å. Gesamtladungen und π -Ladungen der Kohlenstoffatome an den langen CC-Bindungen nach Weinhold's NBO- und NRT-Analyse und Bewertung der Aromatizität nach Schleyer's NICS-Werten (in ppm).

Verbindung	R _{CC}	BI _{CC}	BO _{CC} ^{a)}	q _C	q _C (π)	NICS ^{b)}
3 ^{c)}	1,518	0,94	0,97	+0,40 ^{d)}	+0,14 ^{d)}	+ 4,8
3 /H ⁺ ^{c)}	1,536	0,80	0,96	+0,48	+0,19	+ 7,8
2a/2b	1,574	0,78	0,97	+0,30	+0,12	+21,8
Oxalbisamidin	1,522	0,95	0,96	+0,41	+0,12	–

^{a)} Vergleichswerte: Ethan 1,03; Ethen 2,03; gemittelte natürliche Bindungsordnungen für CC-„Einfachbindungen“ in konjugierten Verbindungen (Butadien, Fulven und *p*-Chinodimethan): 1,05. ^{b)} RHF-GIAO/6-31+G*; NICS-Vergleichswerte in ppm: 4*H*-Imidazol –2,3; Imidazol –14,0. ^{c)} Im Gegensatz zu Cyclopentadienylium sind die Lösungen der B3LYP/6-311+G(d, p)-Berechnungen von **3** und protoniertem **3** KS/UKS stabil. ^{d)} Gemittelte Werte der Ladungen beider Kohlenstoffatome der langen Bindung.

Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Experimentelle Strukturen, wie sie durch Röntgenkristallstrukturanalyse gewonnen werden, weichen mehr oder weniger von berechneten Gleichgewichtsgeometrien ab. RKSA-Molekülgeometrien werden von den Kristallkräften mitbestimmt. Für ein in dieser Arbeit untersuchtes *N,N'*-Aryl-5-amino-imidazol-4-imid trat zudem eine Fehlordnung auf. In einem zweiten Fall war die Einlagerung eines Fremdmoleküls (Wasser) in dem Kristall nachweisbar. Um zur Struktur des Moleküls selbst etwas sagen zu können, ist es dann sinnvoll, theoretische Strukturen in die Auswertung einzubeziehen. Methoden der Dichtefunktionaltheorie schaffen heute einen kostengünstigen Zugang zu theoretischen Strukturparametern. Theoretische Methoden haben zudem den Vorteil, daß experimentell nicht untersuchte aber leicht berechenbare Vergleichstrukturen in die Auswertung einbezogen werden können.

Sowohl nach Experiment wie Theorie ist die Ring-CC-Bindung der 5-Amino-imidazol-4-imide mit einer Länge von 1,5 Å (oder mehr) stark aufgeweitet. Zugleich ist die im Rahmen von NRT ermittelte Bindungsordnung mit etwa 0,95 bemerkenswert klein. Ähnliche Verhältnisse werden für das acyclische Oxalbisamidin gefunden. Kulpe und Mitarb. haben abnorme Bindungsaufweitungen auf eine Abstoßung zwischen gleichsinnig geladenen Kohlenstoffatomen zurückgeführt. Die in dieser Arbeit berechneten natürlichen Ladungen ste-

hen mit dieser Interpretation nicht im Widerspruch.

Der Vergleich der für **3** und dem durch Protonierung abgeleiteten Kation mit dem Cyclopentadienylium schließt nicht aus, daß die lange Bindung mit einer der zwei Jahn-Teller-verzerrten Strukturen des Cyclopentadienyliums in Beziehung steht. Die Schleyer'sche Klassifikation cyclisch-konjugierter Verbindungen nach magnetischen Eigenschaften in Form der NICS-Werte liefert für **3** nur ein schwach antiaromatisches System. Der Wert steigt aber erheblich an, wenn man durch Protonierung von **3** zum Kation übergeht. Zugleich wird auch die CC-Bindungslänge größer. Verbunden mit Bindungsaufweitung schält sich aus der Ringstruktur **3** eine Kettenstruktur heraus, die der entsprechenden *iso*- π -elektronischen Struktur acyclischer Verbindungen stark ähnelt und gleichzeitig das Chromophor darstellt. Wie bereits früher gezeigt wurde, genügt eine schwache cyclisierende Bindung, um aus einem kettenartigen Chromophor einen neuartigen Ringchromophor mit erheblich längerwelliger Absorption entstehen zu lassen. Verbindungen, die in ihrer Topologie und ihrer π -Elektronenzahl denen vom Typ **3** entsprechen, werden hinsichtlich der Struktur wie der chromophoren Eigenschaften ähnliche Besonderheiten aufweisen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

Tab. 2 Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturanalyse von **3a** und **3b**

Kristallmorphologie	rote Quader	goldfarbene Säulen
Summenformel	$C_{25}H_{26}N_6 \cdot H_2O$	
Molekulargewicht $g\text{mol}^{-1}$	352,4	428,53
Meßtemperatur ($^{\circ}\text{C}$)	20 (2)	-90 (2)
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)	
Gitterparameter a (Å)=	13,372 (5)	17,214 (2)
b =	8,295 (1)	12,344 (1)
c =	17,888 (5)	10,623 (1)
β =	108,71 (1)	98,76 (1)
Elementarzellenvolumen (Å^3)	1879 (1)	2230,9 (4)
Kristallgröße mm^3	$0,44 \times 0,40 \times 0,28$	$0,40 \times 0,38 \times 0,30$
Dichte (ber.) gcm^{-3}	1,250	1,276
Formeleinheiten Z	4	4
Absorptionskoeffizient (MoK_{α} cm^{-1})	0,76	0,82
Θ_{max} ($^{\circ}$)	27,44 30,0	
symmetrieunabhängige Reflexe	4026 (aus 4735)	6340 (aus 6653)
beobachtete Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3475	5100
Anzahl der verfeinerten Parameter	329	401
R1	0,041	0,051
wR2	0,123	0,125
GOF	1,012	1,050
Restelektronendichte ($e \text{Å}^{-3}$)	0,15	0,33
Strukturpräsentation	SHELXTL [24]	

Beschreibung der Versuche

Die kristallographische Strukturbestimmung erfolgte auf einem Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer mit MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å, Graphit-Monochromator) mittels Least-Squares-Verfeinerung der 2 Θ -Werte von 25 ausgewählten Reflexen. Reflexintensitäten wurden in ω -2 Θ Abtastung gemessen. Eine Lorentz- und Polarisationskorrektur wurde durchgeführt [21]. Eine Absorptionskorrektur erfolgte nicht. Die Strukturen wurden mittels direkter Methoden gelöst (SHELXS [22]), wodurch der größte Teil der Nichtwasserstoffatome lokalisiert wurde. Durch Differenzfouriersynthesen konnten die restlichen Nichtwasserstoffatome ermittelt werden. Das erhaltene vorläufige Strukturmodell wurde im Vollmatrix-LS Θ -Verfahren anisotrop gegen F² verfeinert [23]. Die Wasserstoffatome wurden aus der Differenzfouriersynthese ermittelt und isotrop in die abschließende Verfeinerung einbezogen. In **3b** konnte ein Wasserstoffatom am N3-Stickstoff lokalisiert werden. Am N4-Stickstoff wurde keine Restelektronendichte gefunden, die als Wasserstoffatom interpretiert werden konnte. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturanalyse sind in Tab. 2 enthalten.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-407688 (**3a**) und CSD-407689 (**3b**), der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Literatur

- [1] Th. Eicher, F. Abdesaken, G. Franke, J. L. Weber, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 3915
- [2] J. Fabian, A. Mehlhorn, F. Dietz, N. Tyutyulkov, *Monatsh. Chem.* **115** (1984) 21
- [3] A. Mehlhorn, J. Fabian, *J. Molec. Struct. (Theochem)* **109** (1984) 27
- [4] J. Fabian, A. Mehlhorn, N. Tyutyulkov, *J. Molec. Struct. (Theochem)* **151** (1987) 355; A. Mehlhorn, J. Fabian, N. Tyutyulkov, G. Olbrich, F. Dietz, *J. Prakt. Chem.* **328** (1986) 603
- [5] I. Mitt.: J. Atzrodt, J. Brandenburg, Chr. Käßplinger, R. Beckert, W. Günther, H. Görls, J. Fabian, *J. Prakt. Chem.*, zur Publikation eingereicht
- [6] W. J. Hehre, L. Radom, P. von Rague Schleyer, J. A. Pople in „Ab initio Molecular Orbital Theory“, J. Wiley, New York (1986); R. J. Bartlett, J. F. Stanton, *Rev. Comput. Chem.* **5** (1994) 65
- [7] J. M. Seminario, P. Politzer, „Modern Density Functional Theory, A Tool for Chemistry“, Elsevier, Amsterdam (1995); W. Kohn, A. D. Becke R. G. Parr, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 12974; dort ältere Literatur
- [8] B. Ma, J.-H. Lii, H. F. Schaefer III, N. L. Allinger, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 8763
- [9] C. W. Bauschlicher, H. Partridge, *J. Chem. Phys.* **103** (1995) 1788
- [10] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, *J. Chem. Phys.* **106** (1997) 1063; dort ältere Literatur; J. W. Ochterski, G. A. Petteerson, K. B. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 11299
- [11] Gaussian 94, Revision B.2, 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, USA (1995)
- [12] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. Guy Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2** **1987**, S1
- [13] V. Barone, C. Adamo, *J. Chem. Phys.* **105** (1996) 11007; M. Loszynski, D. Rusinska-Roszak, H.-G. Mack, *J. Phys. Chem.* **101** (1997) 1542
- [14] M. Döring, H. Görls, R. Beckert, *Z. Anorg. Ang. Chem.* **620** (1994) 551
- [15] S. Kulpe, S. Dähne, *Acta Cryst.* **B 34** (1978) 3616
- [16] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **88** (1988) 899; E. D. Glendening, J. K. Badenhop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, NBO 4.0, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI (1996)
- [17] P. von Ragué Schleyer, P. K. Freeman, H. Jiao, B. Goldfuss, *Angew. Chem.* **107** (1995) 332; Herrn Dr. H. Jiao sei für Hinweise zu Korrelationseffekten auf NICS-Werte gedankt.
- [18] M. W. Wong, M. J. Frisch, K. B. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 4776
- [19] M. Nendel, K. N. Houk, L. M. Tolbert, E. Vogel, H. Jiao, P. von Ragué Schleyer, *Angew. Chem.* **109** (1997) 768; H. M. Sulzbach, H. F. Schaefer III, W. Klopffer, H. P. Lüthi, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 3519
- [20] Chr. J. Cramer, B. A. Smith, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 9664
- [21] MOLEN, An Interactive Structure Solution Procedure, Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands, (1990)
- [22] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect.* **A46** (1990) 467
- [23] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, ein Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Göttingen, (1993)
- [24] G. M. Sheldrick, SHELXTL/PC, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison WI (1992)

Korrespondenzanschrift:
 Prof. Dr R. Beckert
 Institut für Organische Chemie und
 Makromolekulare Chemie
 Friedrich-Schiller Universität Jena
 Humboldtstr.10
 D-07743 Jena