

a, R = N(SiMe₃)₂; b, R, R = NtBu(Si(CH₃)₂)NtBu

stärker abgeschirmt als die B-Atome des 1,3-Diboretans **6a** ($\delta = 82$), was auf einen ähnlich großen Anteil negativer π -Ladung an den B-Atomen und damit auf vergleichbaren Ylid-Charakter (Grenzformel **B**) der CGe-Doppelbindungen in **4a** und **4b** wie in **5** hindeutet.

Eine Röntgen-Strukturanalyse^[7] von **4a** (Abb. 1 oben) bestätigt mit kleinen Abständen C2-B1 (1.534(7) Å) und C2-B3 (1.523(6) Å) die Bedeutung der Ylid-Grenzformel **B**. Der Abstand des Ge-Atoms zum trikoordinierten C2-

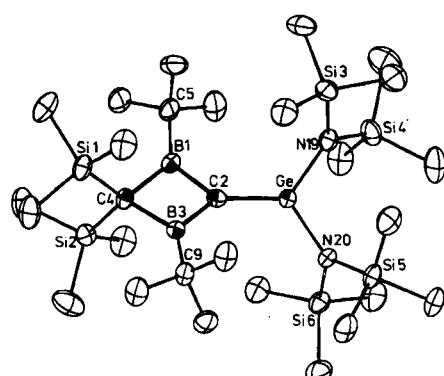


Abb. 1. Oben: ORTEP der Struktur von **4a** im Kristall. Die Schwingungselipsoide geben 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder. Projektion auf die Ebene C2,N19,N20; H-Atome nicht gezeichnet. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: Ge-C2 1.827(4), Ge-N19 1.818(4), Ge-N20 1.835(4), B1-C2 1.534(7), B1-C4 1.626(6), B1-C5 1.586(8), B3-C2 1.523(6), B3-C4 1.628(6), B3-C9 1.604(7), C4-Si1 1.889(4), C4-Si2 1.887(5), B1-B3 2.070(7), C2-C4 2.374(5); C2-Ge-N19 125.3(2), C2-Ge-N20 124.1(2), N19-Ge-N20 110.5(2), Ge-C2-B1 138.6(4), Ge-C2-B3 135.8(4), B1-C2-B3 85.3(4), C2-B1-C4 97.4(4), B1-C4-B3 79.0(3), C4-B3-C2 97.8(4), Si1-C4-Si2 112.6(3). Torsionswinkel: B1-C2-Ge-N19 29.4(6), B1-C2-Ge-N20 -148.3(4), B3-C2-Ge-N19 -140.3(4), B3-C2-Ge-N20 42.0(5), Ge-C2-B1-C4 -178.9(4), Ge-C2-B3-C4 179.3(4). - Unten: Newman-Projektion entlang der C2-Ge-Bindung.

Atom ist mit 1.827(4) Å 3% größer als der für H₂C=GeH₂ (1.773 Å)^[8] berechnete. Die GeC-Einfachbindung in Ge(CH₃)₄ ist mit 1.98 Å^[9] 8.4% länger als in **4a**. Die Torsionswinkel B1-C2-Ge-N19 und B3-C2-Ge-N20 (Abb. 1 unten) betragen 29.4(6) bzw. 42.0(5)°, der mittlere Verdrillungswinkel an der C=Ge-Bindung also 36°. Die Winkel zwischen der C2-Ge-Verbindungsline und den Ebenen N19,Ge,N20 und B1,C2,B3 betragen 1.7 bzw. 4.8°, d. h. das Ge-Atom ist praktisch planar koordiniert, das C2-Atom geringfügig pyramidalisiert. Das Stannaethen **5** weist einen mittleren Verdrillungswinkel von 61° und Faltungswinkel von 5° am Sn- und 16° am C2-Atom auf. Das Germanaethen **4a** ist also erheblich weniger verdrillt als das Stannaethen **5**, und insbesondere am C-Atom deutlich schwächer gefaltet.

Arbeitsvorschrift

4a: Zu einer Lösung von 1.42 g (3.6 mmol) **3a** in 10 mL Pentan gibt man bei Raumtemperatur 1.11 g (3.6 mmol) **1**. Nach 2 d ist ¹³C-NMR-spektroskopisch nur noch **4a** nachweisbar, das beim Kühlen der Pentanlösung auf -25°C in Form zitronengelber Kristalle ausfällt (Fp = 167°C).

Eingegangen am 25. März 1987 [Z 2162]

- [1] J. Satgé, *Adv. Organomet. Chem.* 21 (1982) 241.
- [2] N. Wiberg, C.-K. Kim, *Chem. Ber.* 119 (1986) 2966, 2980.
- [3] H. Meyer, G. Baum, W. Massa, S. Berger, A. Berndt, *Angew. Chem.* 99 (1987) 559; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 546.
- [4] M. J. S. Gynane, D. H. Harris, M. F. Lappert, P. P. Power, P. Rivière, M. Rivière-Baudet, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 2004.
- [5] M. Veith, M. Grosser, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 1375.
- [6] Spektren in C₆D₆, [D₁₀]Dimethoxyethan (¹³C-NMR von **4a,b** bei -35°C) und CDCl₃ (**6a**) registriert. **4a** (Ausbeute: ¹³C-NMR-spektroskopisch quantitativ): ¹H-NMR: $\delta = 1.2$ (s, 18 H, tBu), 0.3 (s, 18 H, SiMe₃), 0.25 (s, 36 H, SiMe₃); ¹³C-NMR: $\delta = 115.0$ (br. s, 1C, C=Ge), 31.8 (q, 6C, tBu), 26.3 (br. s, 2C, CMe₃), 26.1 (br. s, 1C, Si₂C), 6.5 (q, 6C, SiMe₃), 5.9 (br. q, 12C, SiMe₃), das Signal bei $\delta = 5.9$ ist bei Raumtemperatur scharf; ¹¹B-NMR: $\delta = 66$. - **4b** (Ausbeute: ¹³C-NMR-spektroskopisch quantitativ): ¹H-NMR: $\delta = 1.3$, 1.2 (s, je 18 H, tBu), 0.4 (s, 18 H, SiMe₃), 0.2 (s, 6 H, SiMe₂); ¹³C-NMR: $\delta = 93.2$ (br. s, 1C, C=Ge), 54.4 (s, 2C, NC), 34.6 (q, 6C, NtBu), 31.2 (q, 6C, BtBu), 25.0 (br. s, 2C, BC), 24.1 (br. s, 1C, B₂C), 5.3 (q, 6C, SiMe₃), 4.5 (q, 2C, SiMe₂); ¹¹B-NMR: $\delta = 65$. - **6a**: farblose Kristalle, Fp = 195°C (Zers.), Ausbeute: ¹³C-NMR-spektroskopisch quantitativ; ¹H-NMR: $\delta = 1.57$ (s, 1H, B₂CH), 1.26 (s, 18 H, tBu), 0.37, 0.30 (s, je 18 H, SiMe₃); ¹³C-NMR: $\delta = 59.3$ (br. d, $J(^{13}\text{C}-\text{H}) = 99$ Hz, 1C, B₂CH), 52.5 (br. s, 1C, CSi₂), 31.2 (q, 6C, tBu), 28.3 (br. s, 2C, CMe₃), 7.8 (br. q, 12C, SiMe₃), 7.2, 5.8 (q, je 3C, SiMe₂); ¹¹B-NMR: $\delta = 82$.
- [7] Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 18.727(2)$ Å, $b = 9.154(1)$ Å, $c = 25.627(2)$ Å, $\beta = 105.01(1)$ °. 4109 unabhängige Reflexe $> 3\sigma(F_0)$, bei 294 K auf einem Vierkreisdiffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) mit Mo_{Kα}-Strahlung gemessen. Verfeinerung der schwereren Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren, der H-Atome auf idealisierten Lagen ($d(\text{C}-\text{H}) = 0.95$ Å) „reitend“ und mit isotropen Temperaturfaktoren. $R_w = 0.036$ (Gewichte $w = 1/\sigma^2(F_0)$), 426 Parameter, $S = 1.914$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52600, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] K. D. Dobbs, W. J. Hehre, *Organometallics* 5 (1986) 2057, zit. Lit.
- [9] E. G. Rochow, E. W. Abel: *The Chemistry of Germanium, Tin and Lead*, Pergamon, Oxford 1975.

Zur Struktur von Benzol**

Von Otto Ermer*

Eines der zentralen Probleme der frühen Organischen Chemie war die Frage nach der Struktur des Benzolmoleküls, die sich schließlich darauf zuspitzte, ob dessen

[*] Prof. Dr. O. Ermer

Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Gleichgewichtsgeometrie einem planaren regulären Sechseck der Symmetrie D_{6h} entspricht oder einer ebenfalls planaren D_{3h} - (Kekulé-)Struktur mit lokalisierten, alternierenden CC-Doppel- und Einfachbindungen. In vielen Lehrbüchern der Organischen Chemie wird behauptet, die gleichseitige D_{6h} -Struktur von Benzol sei durch die Röntgen-Kristallstrukturanalyse erwiesen^[1]. Es erscheint geboten, in dieser Zuschrift darauf hinzuweisen, daß dies *nicht* zutrifft.

Die aus der Röntgen-(und Neutronen-)beugungsanalyse von kristallinem Benzol hervorgehenden, räumlich und zeitlich *gemittelten* Atompositionen sind nicht nur mit dem - kristallographisch geordneten - D_{6h} -Benzolmodell verträglich, sondern ohne weiteres auch mit dem D_{3h} -Modell, wenn man eine kristallographische Fehlordnung annimmt, bei der eine Überlagerung von Benzolmolekülen auftritt, die um 60° um die dreizählige Achse gegeneinander verdreht sind (Abb. 1). Die Fehlordnung kann statisch oder dynamisch sein: Im ersten Fall läge eine statistische Verteilung beider Molekülorientierungen vor ohne Berücksichtigung der kristallographischen Symmetrieverfordernisse, im zweiten eine verglichen mit der in der Regel vielstündigen Meßzeit schnelle Umwandlung von D_{3h} -Formen über die D_{6h} -Form im Sinne eines symmetrischen Doppelminimumpotentials. Eine dynamische Fehlordnung im Sinne einer gehinderten Rotation der Benzolmoleküle um die dreizählige Achse käme ebenfalls in Frage. Benzol kristallisiert in der Raumgruppe $Pbca$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle^[2]; es sei darauf hingewiesen, daß die hieraus folgende molekulare Zentrosymmetrie ebenfalls nur eine *gemittelte* Struktureigenschaft ist. D_{6h} -Symmetrie liegt im Kristall nicht exakt, jedoch in sehr guter Näherung vor.

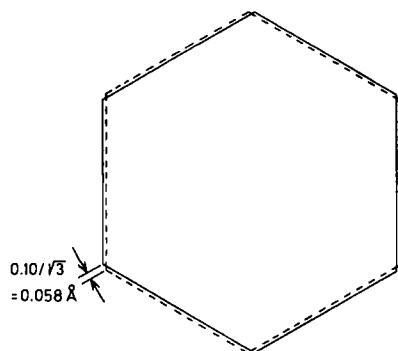


Abb. 1. Fehlordnungsmodell von Benzol mit lokalisierten Doppelbindungen. Beide D_{3h} -Kekulé-Strukturen sind um 60° um die dreizählige Achse gegeneinander verdreht; C-C- und C=C-Bindungslängen zu 1.45 bzw. 1.35 Å angenommen.

Aus Abbildung 1 ist ersichtlich, daß bei einer angenommenen Differenz von 0.10 \AA zwischen den C-C- und C=C-Bindungslängen im D_{3h} -Modell die sich überlagerten C-Atome nur $0.05/\sin 60^\circ = 0.058 \text{ \AA}$ voneinander entfernt sind. Hiermit ist das Auflösungsvermögen einer Röntgenbeugungsmessung bei weitem überfordert. Es kann unter Umständen gelingen, in Kristallen, deren Struktur bei höheren Temperaturen fehlgeordnet ist, durch Abkühlen einen Ordnungsprozeß zu bewirken. Dies läßt sich jedoch keinesfalls immer bewerkstelligen. Im Prinzip besteht jedoch auch in diesem Fall die Möglichkeit, eine Fehlordnung durch Analyse der Temperaturabhängigkeit

der kristallographischen Temperaturfaktoren aufzudecken. Voraussetzung hierfür ist indessen, daß der Fehlordnungsbeitrag zu den Temperaturfaktoren groß genug ist. Die CC-Bindungslängendifferenz von 0.10 \AA entspricht einem Fehlordnungsbeitrag von lediglich $(0.025/\sin 60^\circ)^2 = 0.0008 \text{ \AA}^2$ - viel zu klein, um auch bei sehr tiefen Temperaturen sichere Schlüsse hinsichtlich einer etwaigen Fehlordnung ziehen zu können. Die Berücksichtigung der H-Atome beispielsweise bei einem Neutronenbeugungsexperiment^[2b] würde nichts Wesentliches an dieser Feststellung ändern. Die bekannten experimentellen Schwierigkeiten bei der Ableitung zuverlässiger Temperaturbewegungsparameter aus Beugungsdaten sind hierbei noch gänzlich außer acht gelassen! Die quantitative Analyse von Größe und Orientierung der anisotropen Temperaturfaktoren, etwa im Sinne von Starre-Körper-Bewegungen, kann ebenfalls Einblicke in Fehlordnungsphänomene der vorliegenden Art gestatten^[3]. Im extremen Fall des Benzols läßt sich allerdings auch so nicht die Abwesenheit einer Fehlordnung nachweisen.

Unsere Kenntnisse über die Symmetrie des Benzolmoleküls gründen sich auf die über fünfzig Jahre alten schwingungsspektroskopischen Messungen (Kurzzeitspektroskopie) von C. K. Ingold et al.^[4]. Die Entscheidung zugunsten der D_{6h} -Struktur fußt wesentlich auf der Analyse von Auswahlregeln: Zum Beispiel lassen sich aus Vergleichen der Infrarot- und Raman-Spektren von gasförmigem Benzol keine Hinweise auf eine Verletzung des sogenannten Alternativverbots erkennen, was auf ein molekulares Symmetriezentrum deutet. Ein solches ist mit dem D_{3h} -Modell nicht verträglich.

Für die D_{6h} -Gleichgewichtsstruktur spricht auch die folgende Überlegung: Der dem Übergang $D_{6h} \rightarrow D_{3h}$ entsprechenden CC-Streckschwingung (B_{2u} -Spezies) wird gemeinhin eine Frequenz von 1309 cm^{-1} zugeordnet^[5]. Bei Annahme eines Doppelminimumpotentials mit D_{3h} -Minima würde eine so große B_{2u} -Frequenz eine unannehbar hohe D_{6h} -Barriere erfordern, um eine entsprechend starke Krümmung des Potentials an den Minima zu erreichen. Da sinnvollerweise allenfalls ein *sehr flaches* Doppelminimumpotential zu diskutieren wäre, folgt hieraus, daß tatsächlich ein relativ steiles Einminimumpotential mit D_{6h} -Minimumstruktur vorliegen muß. Festzustellen bleibt insgesamt, daß die schwingungsspektroskopischen Daten von Benzol (und deuterierten Benzolen)^[4,5] zwar starke Indizien zugunsten der D_{6h} -Gleichgewichtsstruktur liefern, jedoch streng genommen keinen unumstößlichen Beweis.

Wir haben gesehen, daß die Röntgen- und Neutronenbeugungsergebnisse von kristallinem Benzol (sowie von vielen Benzol-Derivaten) zwar mit dem D_{6h} -Modell verträglich sind, jedoch nicht gestatten, das D_{3h} -Modell zu verwerfen. Die Analyse der Elektronenbeugungsdaten von gasförmigem Benzol beschert uns ein ähnliches Dilemma, da das Auflösungsvermögen dieses Verfahrens grundsätzlich nicht besser als ca. 0.1 \AA ist; für interatomare Abstände, die sich um weniger als 0.1 \AA unterscheiden, kann nur ein gewogener Mittelwert gemessen werden^[6,7]. Dies röhrt von Nullpunktsschwingungen her, die relativ breite Maxima in den eindimensionalen Abstandsverteilungen zur Folge haben. Das etwaige Vorliegen eines flachen Doppelminimums würde ebenfalls zu analytischen Schwierigkeiten führen^[6]. Es bleibt schließlich noch die Rotationspektroskopie; jedoch kann auch damit nicht zwischen D_{6h} - und D_{3h} -Modell unterschieden werden^[8]. Zur Bestimmung eines quantitativen Strukturmodells von Benzol, d.h. insbesondere der CC-Bindungslänge, durch Kristall-Röntgen- und Neutronenbeugung, Gas-Elektronenbeugung und

Gas-Rotationsspektroskopie (Trägheitsmomente) muß deshalb D_{6h} -Symmetrie angenommen werden. Es ergibt sich also die bemerkenswerte Tatsache, daß die experimentellen Zahlenwerte einer der wichtigsten Strukturgrößen der Organischen Chemie Meßverfahren entstammen, mit denen es nicht möglich ist, das D_{6h}/D_{3h} -Symmetrieproblem von Benzol zu lösen. Unter der (begründeten) Annahme von D_{6h} -Symmetrie wurden für die CC-Bindungslänge in Benzol die folgenden ausgewählten Werte bestimmt: Kristall-Röntgenbeugung bei 270 K 1.377(10) Å (Mittelwert dreier kristallographisch unabhängiger Abstände, librationskorrigiert 1.392 Å)^[2a]; Kristall-Neutronenbeugung bei 138 K 1.393(7) Å (Mittelwert, librationskorrigiert 1.398 Å)^[2b]; Gas-Elektronenbeugung $r_a^0 = 1.3959(19)$, $r_g = 1.3992(8)$ Å^[9]; Gas-Rotationsspektroskopie (mit Schwingungskopplung) $r_0 = 1.3964(2)$ ^[10], $r_z = 1.3967(9)$ Å^[9-11]. Eine experimentelle r_e -Struktur (schwingungslose Gleichgewichtsstruktur minimaler potentieller Energie) von Benzol liegt nicht vor.

Vor wenigen Jahren konnten von Benzol dopplerfreie Elektronenspektren mit völlig aufgelösten Rotationslinien gemessen werden, was bisher weder Raman- noch IRspektroskopisch gelang^[12]. Im Prinzip sollte es möglich sein, mit Hilfe der Intensitäten der Rotationslinien, die von kernspinstatistischen Faktoren beeinflußt werden, eine Entscheidung zwischen D_{6h} - und D_{3h} -Symmetrie zu treffen. Experimentell nicht unterscheidbar ähnliche statistische Intensitätseffekte für beide Fälle sind zwar denkbar, jedoch unwahrscheinlich. Die statistischen Gewichte für das D_{6h} -Modell sind gut mit den gemessenen Linienintensitäten vereinbar; für das D_{3h} -Modell steht die statistische Analyse allerdings noch aus^[13a]. Photoelektronenspektren sind für die vorliegende Benzolproblematik wenig ergiebig. Beispielsweise lassen sich aus PE-Bandenlagen keine Schlüsse ziehen, da die π -Ionisationsenergien der D_{6h} - und D_{3h} -Modelle sich praktisch nicht unterscheiden, wie man zeigen kann^[13b]. Auch NMR-Daten helfen nicht weiter: Raumtemperatur-¹H-NMR-Messungen an orientierten Benzolmolekülen in Flüssigkristallen geben scharfe Linien, ohne daß *ortho*-H-H-Kopplungen beobachtbar sind^[14]. Hieraus läßt sich lediglich schließen, daß die mittlere Lebensdauer einer etwaigen D_{3h} -Minimumsstruktur höchstens 10^{-4} s beträgt, entsprechend $\Delta G_{\max}^+ \approx 12$ kcal mol⁻¹^[13c].

Angesichts des nicht streng gelösten D_{6h}/D_{3h} -Strukturproblems von Benzol kommt theoretischen Rechnungen auf zuverlässiger quantenmechanischer Grundlage erhöhte Bedeutung zu. Solche Rechnungen ergeben, daß die optimale D_{6h} -Struktur von Benzol energetisch günstiger ist als vernünftige D_{3h} -Strukturen; die Rechnungen reproduzieren gut die (positive) Kraftkonstante und Frequenz der B_{2u} -CC-Streckschwingung, im Einklang mit einem Einminimumspotential^[15].

Die hier geführte Diskussion ist nicht nur im Zusammenhang mit der Struktur von Benzol relevant, sondern sie ist von allgemeinerer Bedeutung, z. B. für Fragen der CC-Bindungslängenalternanz und Doppelbindungslokalisierung (und der damit verknüpften Aromatizitätsproblematik) in Annulen von beliebiger Ringgröße, überbrückten Annulen sowie polycyclischen π -Systemen mit anellierte Ringen. Dies gilt insbesondere für Analysen solcher Probleme durch routinemäßige Röntgenbeugungsuntersuchungen: Hier muß offensichtlich Vorsicht walten^[3, 16]!

- [1] Vgl. z. B. die beiden verbreiteten Lehrbücher: R. T. Morrison, R. N. Boyd: *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 3. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1986, S. 649 ff; A. Streitwieser, C. H. Heathcock: *Organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1980, S. 679. Eine wirklichkeitsnähere Darstellung des Strukturproblems von Benzol findet sich bei H. A. Staab: *Einführung in die theoretische organische Chemie*, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1962, S. 80.
- [2] a) Röntgenbeugung an Benzol bei 270 K: E. G. Cox, D. W. J. Cruickshank, J. A. S. Smith, *Proc. R. Soc. (London) A* 247 (1958) 1; b) Neutronenbeugung an Benzol bei 138 und 218 K: G. E. Bacon, N. A. Curry, S. A. Wilson, *ibid. A* 279 (1964) 98.
- [3] E. F. Maverick, J. D. Dunitz, unveröffentlicht. Ich danke Prof. J. D. Dunitz, Zürich, für Vorabdrucke. Siehe auch: R. E. Rosenfield, K. N. Trueblood, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr. A* 34 (1978) 828.
- [4] Serie von 21 Veröffentlichungen; siehe insbesondere: W. R. Angus, C. R. Bailey, J. B. Hale, C. K. Ingold, A. H. Leckie, C. G. Raisin, J. W. Thompson, C. L. Wilson, *J. Chem. Soc.* 1936, 966, 971; C. R. Bailey, C. K. Ingold, H. G. Poole, C. L. Wilson, *ibid.* 1946, 222; N. Herzfeld, C. K. Ingold, H. G. Poole, *ibid.* 1946, 316; vgl. [5].
- [5] R. B. Mair, D. F. Hornig, *J. Chem. Phys.* 17 (1949) 1236; S. Brodersen, A. Langseth, *Mat. Fys. Skr. Dan. Vidensk. Selsk. I* (1956) Nr. 1; S. Brodersen, J. Christoffersen, B. Bak, J. T. Nielsen, *Spectrochim. Acta* 21 (1965) 2077; J. C. Duinker, I. M. Mills, *Spectrochim. Acta* A 24 (1968) 417; P. C. Painter, J. L. Koenig, *ibid.* 33 (1977) 1003, 1019. Man beachte, daß Ingold et al. der B_{2u} -CC-Streckschwingung von Benzol ursprünglich eine Frequenz von 1648 cm^{-1} zuordneten (letztes Zitat von [4]), erheblich höher als die heute allgemein angenommene Frequenz von 1309 cm^{-1} .
- [6] K. Kuchitsu, S. J. Cyvin in S. J. Cyvin (Hrsg.): *Molecular Structures and Vibrations*, Elsevier, Amsterdam 1972, S. 206. Zum D_{6h}/D_{3h} -Auflösungsproblem von Benzol vgl. auch: I. L. Karle, *J. Chem. Phys.* 20 (1952) 65.
- [7] Die eindimensionalen Abstandsverteilungen aus Elektronenbeugungsanalysen lassen sich mit eindimensionalen Patterson-Funktionen vergleichen. Aus Kristall-Röntgen- und Neutronenbeugungsmessungen gewinnt man dreidimensionale Patterson-Funktionen (Vektordichteverteilungen), so daß bei Abwesenheit von Fehlordnungen und den üblicherweise ausreichend hohen Beugungsordnungen keine Auflösungsprobleme auftreten.
- [8] B. P. Stoicheff, *Can. J. Phys.* 32 (1954) 339; J. H. Callomon, T. M. Dunn, I. M. Mills, *Phil. Trans. R. Soc. London A* 259 (1966) 499.
- [9] K. Tamagawa, T. Iijima, M. Kimura, *J. Mol. Struct.* 30 (1976) 243.
- [10] A. Cabana, J. Bachand, J. Giguère, *Can. J. Phys.* 52 (1974) 1949.
- [11] Bezüglich struktureller Messungen an flüssigem Benzol siehe: E. Bartsch, H. Bertagnoli, G. Schulz, P. Chieux, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 89 (1985) 147; A. H. Narten, *J. Chem. Phys.* 48 (1968) 1630.
- [12] E. Riedle, H. J. Neusser, E. W. Schlag, *J. Chem. Phys.* 75 (1981) 4231.
- [13] Persönliche Mitteilungen von a) H. J. Neusser, b) E. Heilbronner, c) P. Diehl. Ich danke den genannten Herren für diese Auskünfte und einem unbekannten Gutachter für entsprechende Hinweise.
- [14] P. Diehl, H. Bösiger, H. Zimmermann, *J. Magn. Reson.* 33 (1979) 113.
- [15] J. Paldus, M. Takahashi, *Int. J. Quantum Chem.* 25 (1984) 423; R. C. Haddon, K. Raghavachari, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 289. Eine Zusammenstellung von Benzolrechnungen, die praktisch immer D_{6h} -Symmetrie voraussetzen, ist zu finden bei R. S. Mulliken, W. C. Ermel: *Polyatomic Molecules (Results of ab initio Calculations)*, Academic Press, New York 1981, S. 331. Über theoretische Deutungen der Benzolstruktur ist kürzlich eine Kontroverse entbrannt, die im vorliegenden Zusammenhang nicht un interessant ist: N. C. Baird, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 3907; P. C. Hiberty, S. S. Shaik, G. Ohanessian, J.-M. Lefour, *ibid.* 51 (1986) 3908; S. S. Shaik, P. C. Hiberty, J.-M. Lefour, G. Ohanessian, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 363. Schließlich sei auf jüngste quantenmechanische Rechnungen hingewiesen, die die elektronische Struktur von Benzol in neuem Licht erscheinen lassen: D. L. Cooper, J. Gerratt, M. Raimondi, *Nature London* 323 (1986) 699; hierzu liegt eine kritische Gendarstellung vor: W. H. E. Schwarz, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 35 (1987) 178; siehe auch P. A. Schultz, R. P. Messmer, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 2416. - Zu Demonstrationszwecken wäre eine Geometrieoptimierung von Benzol auf guter quantenmechanischer Basis wünschenswert, die von einer D_{3h} -Startgeometrie mit deutlich verschiedenen, alternierenden C=C- und C-C-Bindungslängen ausgeht und aus der eine glatte Konvergenz zum D_{6h} -Minimum hervorgeht. Hierfür sollten Newton-Raphson-Verfahren eingesetzt werden und durch anschließende Diagonalisierung der Matrix der zweiten Ableitungen der potentiellen Energie der Minimumscharakter der optimalen D_{6h} -Struktur analytisch einwandfrei sichergestellt werden. Eine solche Rechnung wäre wenigstens didaktisch wichtig.
- [16] O. Ermer, E. Heilbronner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 414; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 402; H. Irngartinger, M. Nixdorf, *ibid.* 95 (1983) 415 bzw. 22 (1983) 403; R. Destro, T. Pilati, M. Simonetta, *Tetrahedron* 36 (1980) 3301; O. Ermer, E. Vogel, unveröffentlicht.

Eingegangen am 21. Januar,
ergänzte Fassung am 30. März 1987 [Z 2060]