

Tabelle 3. Ausgewählte physikalische und spektroskopische Daten von **2**, **16** und **17**.

2: säulenchromatographische Isolierung an Kieselgel (*n*-Butan als Elutionsmittel) bei -15°C ; farbloses Öl, nachdem das Lösungsmittel im Vakuum bei -15°C entfernt wurde; $R_f(\text{SiO}_2, \text{Pentan, Iod}) = 0.20$; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) [a]: $\delta = 3.00 - 3.03$ (m, 2H, CH), 3.23 – 3.28 (m, 2H, CH), 4.45 (s, 2H, $\text{H}_2\text{C} =$), 4.46 (s, 2H, $\text{H}_2\text{C} =$) [b], 4.65 (s, 2H, $\text{H}_2\text{C} =$) [b], 6.27 – 6.31 (dd, ${}^3J_1 = 4.6$, ${}^3J_2 = 3.5$ Hz, 2H, HC =); $^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz, CDCl_3) [c]: $\delta = 49.14$ (d, 2C, CH), 55.25 (d, 2C, CH), 101.99 (t, 2C, $\text{H}_2\text{C} =$), 105.59 (t, $\text{H}_2\text{C} =$), 135.23 (d, 2C, HC =), 152.19 (s, 2C, C =), 154.10 (s, C =).

16: säulenchromatographische Isolierung an Kieselgel, farbloses Öl; $R_f(\text{SiO}_2, \text{Pentan/Diethyläther }1/1, \text{Iod}) = 0.50$; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) [a]: $\delta = 2.84 - 2.88$ (m, 1H, CH), 3.25 – 3.35 (m, 3H, CH), 4.69 (s, 1H, $\text{H}_2\text{C} =$), 4.72 (s, 1H, $\text{H}_2\text{C} =$), 4.89 (s, 1H, $\text{H}_2\text{C} =$), 5.06 (s, 1H, $\text{H}_2\text{C} =$), 6.06 – 6.12 (m, 1H, HC =), 6.54 – 6.59 (m, 1H, HC =); $^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz, CDCl_3) [c]: $\delta = 47.75$ (d, CH), 48.56 (d, CH), 51.40 (d, CH), 55.28 (d, CH), 100.80 (t, $\text{H}_2\text{C} =$), 104.45 (t, $\text{H}_2\text{C} =$), 129.17 (d, HC =), 139.34 (d, HC =), 145.64 (s, C =), 151.48 (s, C =), 202.72 (s, C = O); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2990$ (m), 1739 (vs, C = O), 1678 (s, C = C), 1663 (s, C = C), 1329 (m), 1065 (m), 911 (s), 886 (s, C = CH₂), 831 (s), 783 (m) cm^{-1} ; UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 236 (3.55), 302 (2.68) nm; HRMS (EI, 70 eV): $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}$, ber. 158.0732, gef. 158.0743.

17: säulenchromatographische Isolierung an Kieselgel, weiße Kristalle, Schmp. 32°C ; $R_f(\text{SiO}_2, \text{Pentan/Diethylether }1/1, \text{Iod}) = 0.43$; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2) [a]: $\delta = 1.34 - 1.35$ (d, ${}^4J = 1.25$ Hz, 3H, CH₃), 2.22 – 2.26 (m, 1H, CH), 2.45 – 2.47 (q, ${}^4J = 1.25$ Hz, 1H, OH), 2.77 – 2.83 (m, 1H, CH), 2.86 – 2.91 (m, 1H, CH), 3.05 – 3.10 (t, ${}^3J = 5.4$ Hz, 1H, CH), 4.28 (s, 1H, $\text{H}_2\text{C} =$), 4.29 (s, 1H, $\text{H}_2\text{C} =$), 4.65 (s, 2H, $\text{H}_2\text{C} =$), 5.94 – 6.01 (ddd, ${}^3J_1 = 8.1$, ${}^3J_2 = 5.3$, $J_3 = 1.6$ Hz, 1H, HC =), 6.81 – 6.89 (ddd, ${}^3J_1 = 8.2$, ${}^3J_2 = 5.2$, $J_3 = 2.1$ Hz, 1H, HC =); $^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz, CD_2Cl_2) [c]: $\delta = 25.00$ (q, CH₃), 29.96 (d, CH), 46.17 (d, CH), 49.91 (d, CH), 51.96 (d, CH), 76.61 (s, C-OH), 95.50 (t, = CH₂), 99.40 (t, = CH₂), 132.22 (d, = CH), 138.75 (d, = CH), 152.72 (s, C = CH₂), 156.93 (s, C = CH₂); MS (EI, 70 eV): m/z (%): 174 (6) [M^+], 159 (10) [$M^+ - \text{CH}_3$], 146 (13) [$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}^+$], 145 (10), 141 (11), 132 (18), 131 (100) [$\text{C}_{10}\text{H}_{11}^+$], 129 (24), 128 (19), 117 (14), 116 (25), 115 (33) [C_9H_7^+], 92 (16), 91 (61) [C_8H_5^+], 77 (18), 65 (19), 51 (16); HRMS (EI, 70 eV): $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$, ber. 174.1045, gef. 174.1030.

[a] Die Zuordnung basiert auf den Ergebnissen von $^1\text{H}, ^1\text{H-COSY}$ -Experimenten.
 [b] Die Protonen der beiden radialen exocyclischen Doppelbindungen treten als Singulets in Resonanz, obwohl man ein AB-Spektrum erwarten würde. [c] Die Zuordnung basiert auf den Ergebnissen von DEPT-Experimenten.

schenverbindung **17**. Wie in Schema 2 gezeigt, kann der Alkohol **17** unter sehr schonenden Bedingungen in das Tetraen **2** überführt werden. Diese neue Dehydratisierungsmethode basiert auf der Beobachtung, daß die Kombination $(\text{COCl})_2/\text{DMSO}/\text{NEt}_3$, die normalerweise zur Oxidation von primären und sekundären Alkoholen zu Aldehyden bzw. Ketonen verwendet wird (Swern-Oxidation)^[13], sehr erfolgreich zur Eliminierung von Wasser aus tertären Alkoholen, die ein β -ständiges H-Atom aufweisen, herangezogen werden kann^[14]. Die erfolgreiche Synthese von **2**, dem zweitgespanntesten Vertreter der Gruppe tricyclischer Tetraene **1–6** (Tabelle 1), zeigt, daß es möglich sein sollte, auch die weniger gespannten Tetraene dieser Reihe zu synthetisieren.

Eingegangen am 23. Mai,
veränderte Fassung am 19. Juli 1996 [Z 9147]

Stichworte: Käfigverbindungen · Kohlenwasserstoffe · Paterno-Büchi-Reaktion · Synthesemethoden

- [1] Zu den Valenzisomeren des [12]Annulens siehe: M. Banciu, C. Popa, A. T. Balaban, *Chem. Scr.* **1984**, 24, 28 – 37.
- [2] R. Gleiter, W. Schäfer, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 369 – 375.
- [3] MOLEK 9000 (P. Bischof), übereinstimmend mit MMX; siehe J. J. Gajewski, K. E. Gilbert, Serena Software, Bloomington, IN, USA.
- [4] H. Park, L. A. Paquette, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 5378 – 5379.
- [5] E. Vedejs, W. R. Wilber, R. Twieg, *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 401 – 409; R. J. Brousseau, Dissertation, Harvard University, 1977.
- [6] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *The Conservation of Orbital Symmetry*, Verlag Chemie, Weinheim, 1970; J. M. Schulman, R. L. Disch, M. L. Sabio, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 3258 – 3260; G. W. Schriver, D. J. Gerson, *ibid.* **1990**, 112, 4723 – 4728.

- [7] a) R. Gleiter, C. Sigwart, B. Kissler, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1561 – 1563; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1525 – 1526; b) R. Gleiter, C. Sigwart, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 1027 – 1038.
- [8] R. Gleiter, T. Herb, O. Borzyk, I. Hyla-Kryspin, *Liebigs Ann.* **1995**, 357 – 364.
- [9] N. C. Yang, M. J. Chen, P. Chen, K. T. Mak, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 853 – 855; N. C. Yang, M. J. Chen, P. Chen, *ibid.* **1984**, 106, 7310 – 7315.
- [10] G. Buono, *Synthesis* **1981**, 872.
- [11] R. R. Sauers, J. A. Whittle, *J. Org. Chem.* **1969**, 34, 3579 – 3582; R. R. Sauers, W. Schinsky, M. M. Mason, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 79 – 82; R. R. Sauers, D. C. Lynch, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 1286 – 1290, zit. Lit.
- [12] M. Nakazaki, K. Naemura, S. Harita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, 48, 1907 – 1913; M. Nakazaki, K. Naemura, Y. Kondo, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 1229 – 1233, zit. Lit.
- [13] A. J. Mancuso, D. Swern, *Synthesis* **1981**, 165 – 185, zit. Lit.
- [14] R. Gleiter, T. Herb, J. Hofmann, *Synlett*, im Druck.

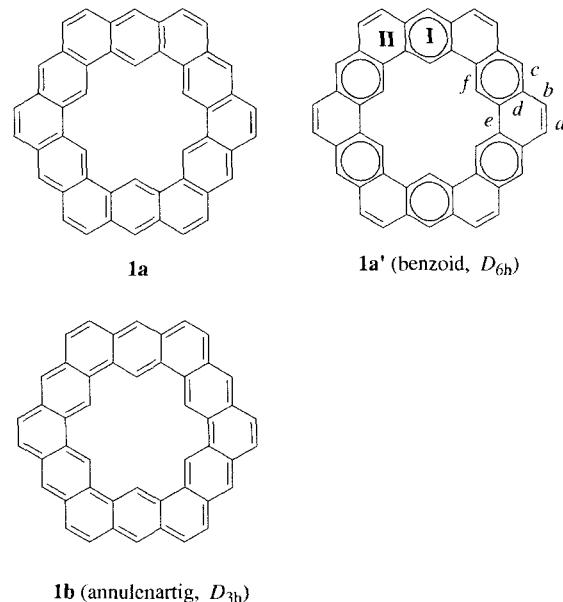
Ist Kekulé wirklich superaromatisch? **

Haijun Jiao und Paul von Ragué Schleyer*

Professor Heinz A. Staab zum 70. Geburtstag gewidmet

Das reizvolle Molekül Kekulé **1**, das erstmals von Diederich und Staab 1978 synthetisiert wurde^[11], ist unter ästhetischen Gesichtspunkten wirklich ein Superbenzol. Die zwölf anellierten Benzolringe bilden einen geschlossenen Kreis und bieten so auch die faszinierende Möglichkeit zu einer erhöhten Stabilisierung. Ist Kekulé aber in diesem Sinne auch superaromatisch? Sogar noch vor der Synthese wurde die elektronische Struktur von **1** theoretisch erörtert^[21]. Die Natur von Kekulé ist dennoch bis zum heutigen Tage kontrovers geblieben^[2 – 5].

Anders als bei Benzol sind die zwei Hauptresonanzstrukturen bei Kekulé nicht äquivalent. Die D_{6h} -Form **1a** hat benzoiden Charakter, was in der Sextett-Kreisschreibweise **1a'** von Robin-



1b (annulenartig, D_{3h})

[*] Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dr. H. Jiao
Computer-Chemie-Centrum
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen
Telefax: Int. + 49 9131/859132
E-mail: pvsr@organik.uni-erlangen.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Volkswagen-Stiftung und der Convex Computer Corporation unterstützt. Wir danken Prof. J. Cioslowski für Diskussionen.

son noch deutlicher erkennbar wird, während die D_{3h} -Form **1b** annulenartig ist. Sowohl die innere [18]Annulen-(**2**) als auch die äußere [30]Annuleneinheit von **1b** folgen der Hückel-($4n+2$)-Regel. Allerdings ist eine Vielzahl von Hinweisen, wie die Röntgenstrukturanalyse, die $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen^[11] und die neuesten theoretischen Untersuchungen, nicht in Einklang mit der Formulierung als Annulen **1b**.

Dennoch wurde über eine mögliche Superaromatizität von Kekulen gestritten^[4, 5]. Auf der Grundlage von ab-initio-Rechnungen auf eher niedrigem Niveau und unter Anwendung einer additiven Knoten-Inkrementmethode schätzten Cioslowski et al.^[4a] die über die normale aromatische Stabilisierung hinausgehende zusätzliche Stabilisierungsenergie von Kekulen auf $32.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ (HF/STO-3G) bzw. $25.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ (HF/6-31G**), und sie diskutierten andere Hinweise auf eine Superaromatizität von Kekulen. Auch mit dem einfachen „Hardness“-Konzept ließen sich Argumente für eine solche Superaromatizität finden^[4b]. Aihara kam anhand der topologischen π -Elektronen-Resonanzenergien zum gegenteiligen Schluß^[5]: „Kekulene was found to be essentially non-super-aromatic with a small super-aromatic stabilization energy.“ Ist **1a'** mit seinen „lokalisierten“ Benzolringen wirklich die beste Darstellung der Bindungssituation in Kekulen?

Wir haben das Gaussian-94-Programm^[6] für ab-initio- und Dichtefunktional-Theorie-Auswertungen herangezogen, um die Superaromatizität von Kekulen zu ermitteln. Die Geometrien wurden zuerst auf dem HF/3-21G- und danach auf dem Becke3LYP/6-31G*-Niveau, das dynamische Elektronenkorrelation einschließt, optimiert. Für letztere Geometrien wurden diamagnetische Suszeptibilitäten und deren Anisotropien (Becke3LYP/6-31G*) mit der Continuous-Set-in-Gauge-Transformations(CSGT)-Methode^[7] sowie kernunabhängige chemische Verschiebungen (GIAO-SCF/3-21G; nucleus-independent chemical shift, NICS)^[8] berechnet. Die berechneten Energien und magnetischen Suszeptibilitäten mit ihren Anisotropien sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Berechnete Gesamtenergien E (in Hartree) für Kekulen und einige Vergleichsmoleküle sowie mit der CSGT-Methode ermittelte magnetische Suszeptibilitäten (χ_{tot} , in ppm cgs) und deren Anisotropien (χ_{anis} , in ppm cgs) auf dem Becke3LYP/6-31G*/Becke3LYP/6-31G*-Niveau.

Molekül	E (HF/3-21G)	E (Becke3LYP/6-31G*)	χ_{tot}	χ_{anis}
Kekulen	-1821.55153	-1843.72103	-403.0	-769.7
Anthracen	-533.00347	-539.53060	-114.7	-203.1
Phenanthren	-533.01572	-539.53875	-110.6	-190.5
Naphthalin	-381.21581	-385.89279	-80.0	-135.0
1,2:7,8-Dibenzanthracen 3	-836.60869	-846.82625	-	-
Benzol	-229.41945	-232.24870	-46.1	-69.8
[18]Annulen 2	-688.06697 [a]	-696.64078 [b]	-320.8	-763.7

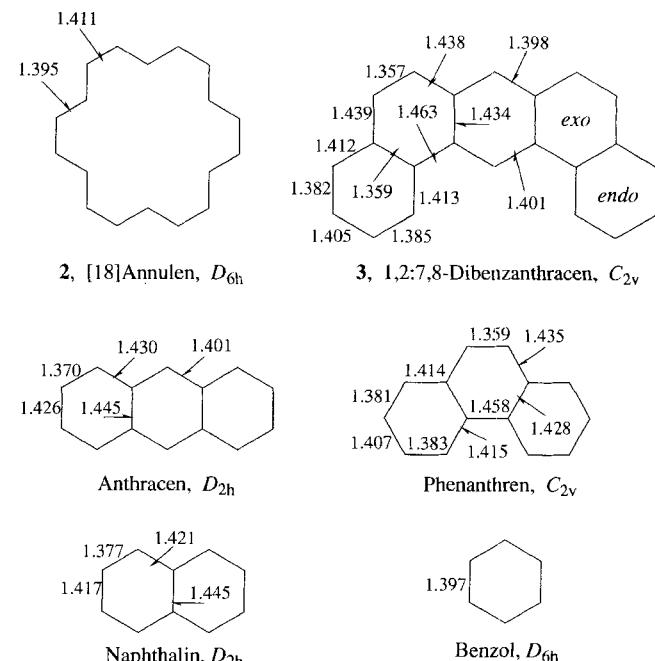
[a] Auf dem HF/3-21G-Niveau weist [18]Annulen bei D_{6h} -Symmetrie eine imaginäre Frequenz (NIMAG = 1) auf. [b] Auf dem Becke3LYP/6-31G*-Niveau entspricht D_{6h} -symmetrisches [18]Annulen einem Energieminimum.

Die mit dem HF- und dem Becke3LYP-Verfahren optimierten C-C-Bindungslängen (Tabelle 2) stimmen mit denen aus einer Röntgenstrukturanalyse^[11c] gut überein. Ein Vergleich mit den Geometrieparametern von 1,2:7,8-Dibenzanthracen **3**, Anthracen, Phenanthren und Naphthalin (Schema 1) stützt die benzoide (**1a**) gegenüber der annulenartigen (**1b**) Beschreibung von Kekulen, liefert aber keinen Hinweis auf Superaromatizität. Die Unterschiede (Becke3LYP-Niveau) bei den inneren (0.066 Å) und bei den äußeren C-C-Bindungslängen (0.079 Å) in Kekulen sind größer als jene in **2** (0.016 Å).

Tabelle 2. Optimierte berechnete Bindungslängen (in Å) von Kekulen im Vergleich zu den Daten aus einer Röntgenstrukturanalyse (RSA).

Bindung [a]	HF/3-21G	HF/6-31G** [b]	Becke3LYP/6-31G*	RSA [c]
a	1.338	1.340	1.362	1.347–1.351
b	1.451	1.453	1.441	1.438–1.449
c	1.392	1.394	1.405	1.391–1.397
d	1.409	1.410	1.429	1.415–1.421
e	1.465	1.466	1.460	1.453–1.461
f	1.381	1.383	1.394	1.381–1.390

[a] Zur Benennung siehe die Formel **1a'**. [b] Lit. [4a]. [c] Lit. [1c].



Schema 1. Die in den Vergleich mit Kekulen einbezogenen aromatischen Verbindungen und ihre auf dem Becke3LYP/6-31G*-Niveau optimierten Bindungslängen. Es sind jeweils nur die C-C-Verknüpfungen wiedergegeben.

Die aromatische Stabilisierungsenergie (ASE) ist ein Maß für die cyclische Elektronendelokalisierung in einem Molekül und damit für dessen Aromatizität^[9–12]. Wenn Kekulen superaromatisch wäre, würde seine ASE die Summe der Werte für seine kleineren benzoiden Kohlenwasserstoffkomponenten deutlich übersteigen. Da Kekulen als ein Satz von cyclisch kantenelinierten benzoiden Kohlenwasserstoffen angesehen werden kann, wurden Benzol, Anthracen, Phenanthren, Naphthalin und 1,2:7,8-Dibenzanthracen **3** als Vergleichsmoleküle gewählt. Die zusätzliche aromatische Stabilisierungsenergie kann leicht aus den homodesmotischen Gleichungen (a)–(c)^[12] erhalten werden.

$$3[\text{Anthracen} + \text{Phenanthren} - 2 \text{Benzol}] = \text{Kekulen} \quad (\text{a})$$

$$6[\text{Anthracen} + \text{Phenanthren} - 2 \text{Naphthalin}] = \text{Kekulen} \quad (\text{b})$$

$$6[1,2:7,8\text{-Dibenzanthracen } \mathbf{3} - \text{Phenanthren}] = \text{Kekulen} \quad (\text{c})$$

Mit Gleichung (a) erhält man auf dem Becke3LYP/6-31G*-Niveau eine zusätzliche ASE von nur $-3.3 \text{ kcal mol}^{-1}$, d.h. einen viel kleineren Wert als durch die Abschätzung von Cioslowski et al.^[4a]. Deren Ergebnisse wurden auf dem HF/3-21G-Niveau, d.h. ohne Berücksichtigung der dynamischen Elektronenkorrelation, überprüft. Obwohl dann die zusätzliche ASE mit $-6.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ [Gl. (a)] etwas größer ist, ist sie doch viel kleiner als der von ihnen genannte Wert.

Mit Gleichung (b) ergibt sich eine zusätzliche ASE von $-11.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Becke3LYP/6-31G*) bzw. $-16.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ (HF/3-21G). Mit dem als Referenz geeigneteren **3** [Gl. (c)] ist die berechnete zusätzliche ASE mit $2.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Becke3LYP/6-31G*) bzw. $3.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ (HF/3-21G) geringfügig positiv, aber vernachlässigbar klein. Diese kleinen zusätzlichen ASE-Werte für ein so großes System stimmen mit Aiharas Vorschlag^[5 b] überein, und auch wir sind der Meinung, daß Kekulen mit seinen 48 π -Elektronen keine nennenswerte zusätzliche Stabilisierungsenergie aufweist und daher benzoid und nicht superaromatisch ist. Wir unterstützen somit die Schlüssefolgerungen, die aus den ursprünglichen experimentellen Arbeiten^[1 b, c] gezogen wurden.

Zusätzlich zu diesen geometrischen und energetischen haben wir auch magnetische Kriterien ausgewertet, z. B. die Erhöhung (Δ , in ppm cgs) und die Anisotropie (χ_{anis} , in ppm egs) der diamagnetischen Suszeptibilität sowie die kernunabhängigen chemischen Verschiebungen (NICS), um die Superaromatizität von Kekulen zu charakterisieren (Tabelle 3). Δ , die einzige messbare Eigenschaft, die ausschließlich mit Aromatizität verbunden ist^[9, 10, 13], ist definiert als die Differenz zwischen der magnetischen Suszeptibilität χ_M einer Verbindung und der

Tabelle 3. GIAO-SCF-NICS- und berechnete Δ -Werte für Kekulen und die Vergleichsmoleküle (mit auf dem Becke3LYP/6-31G*-Niveau optimierten Geometrien).

Molekül	NICS (3-21G)	Δ [b] (6-31+G* [a])
Kekulen		
Zentrum	+5.0	–
Ring I	–10.8	– (–3.7) [c]
Ring II	–4.3	– (–11.2) [d]
Benzol	–10.0	–9.7
Naphthalin	–10.0	–9.9
Cyclopentadienid	–17.2	–14.3
Tropylium	–7.1	–7.6
Azulen		–36.8
Fünfring	–19.1	–19.7
Siebenring	–7.4	–7.0
1,2:7,8-Dibenzanthracen 3		–
zentraler Ring	–11.6	–
exo-Ring	–5.4	–
endo-Ring	–10.1	–
Anthracen		–56.1
zentraler Ring	–12.9	–13.3
äußerer Ring	–8.6	–8.2
Phenanthren		–52.0
zentraler Ring	–6.8	–6.5
äußerer Ring	–10.3	–10.2
Cyclobutadien	+28.3	+27.6
Benzocyclobutadien		+12.0
Sechsring	–3.7	–2.5
Vierring	+23.3	+22.5
[18]Annulen 2	–13.4	–232.6

[a] Aus Lit. [8]. [b] Für das Gesamtmoelkül mit einem Inkrementssystem (auf dem Becke3LYP-CSGT/6-31G*-Niveau) berechnet. [c] Mit Gleichung (a) ermitteltes zusätzliches Δ . [d] Mit Gleichung [b] ermitteltes zusätzliches Δ .

Suszeptibilität χ_M , die mit einem Inkrementssystem für dieselbe Struktur ohne cyclische Delokalisierung abgeschätzt wird ($\Delta = \chi_M - \chi_M^0$)^[13]. Wie aufgrund der aromatischen Natur und der Ringgröße nicht anders zu erwarten, ist Kekulen durch große Beträge für Δ (-227.8) und χ_{anis} (-769.7) charakterisiert. Beide Werte sind nahe denen für [18]Annulen 2 ($\Delta = -232.6$, $\chi_{\text{anis}} = -763.7$). Wenn Kekulen superaromatisch wäre, würden Δ und χ_{anis} dem Betrag nach wesentlich größer sein als die Summe ihrer Werte für die Vergleichsmoleküle Anthracen, Phenanthren, Naphthalin und Benzol. Die zusätzliche Erhöhung der

diamagnetischen Suszeptibilität und die zusätzliche Anisotropie von Kekulen können wie die zusätzliche ASE über die homodesmotischen Gleichungen (a) und (b) bestimmt werden^[14]. Der vernachlässigbar kleine Wert für Δ von -3.7 [Gl. (a)] bzw. -11.2 [Gl. (b)] (Tabelle 3) bestätigt erneut, daß Kekulen nicht superaromatisch ist. Des weiteren ist auch das zusätzliche χ_{anis} (-7.7 [Gl. (a)] bzw. -28.1 [Gl. (b)]) für ein derart großes Molekül sehr gering.

Die NICS, eine einfache und effiziente Aromatizitätssonde^[8], ist das Negative der absoluten magnetischen Abschirmkonstante, die auf einfache Weise z. B. im Ringmittelpunkt (nichtgewichteter Durchschnitt der Schweratomkoordinaten des Ringperimeter) auf dem GIAO-SCF/6-31+G*-Niveau mit dem Gaussian-94-Programm^[6] berechnet werden kann. Negative NICS-Werte zeigen Aromatizität an (z. B. -9.7 für Benzol) und positive Antiaromatizität (z. B. 27.6 für Cyclobutadien). Nichtaromatische Moleküle haben vernachlässigbare NICS-Werte (-2.2 für Cyclohexan und -1.1 für Adamantan). NICS-Daten sind mit den Δ -Werten in Einklang und dienen als ein zusätzliches Kriterium für Aromatizität^[8]. Außerdem haben sie den Vorteil, weniger als Δ von der Ringgröße abzuhängen, und können dazu genutzt werden, die Effekte der einzelnen Ringe eines polycyclischen Systems zu analysieren. So ähneln die NICS-Werte der fünf- (-19.7) und siebengliedrigen (-7.0) Ringe von Azulen (Tabelle 3) denjenigen von Cyclopentadienid- (-14.3) bzw. Tropylium-Ion (-7.6). Die Sechsring-Aromatizität (-2.5) und die Vierring-Antiaromatizität (22.5) von Benzocyclobutadien sind gegenüber den entsprechenden Größen von Benzol bzw. Cyclobutadien verringert (Tabelle 3)^[8].

NICS-Werte sollten also auch die Aromatizität der einzelnen Ringe in Kekulen charakterisieren. Hierfür wurde der kleinere 3-21G-Basisatz verwendet, aber die 3-21G-NICS-Werte sind, wie in Tabelle 3 gezeigt, im allgemeinen sehr nahe an den 6-31+G*-Ergebnissen. Wenn Kekulen superaromatisch wäre, sollten seine NICS-Werte stärker negativ sein als die der Vergleichsmoleküle. Das wird aber nicht gefunden. Der GIAO-SCF/3-21G-NICS-Wert im Kekulenring I (-10.8) ist weniger negativ als der für den zentralen Anthracenring (-12.9), aber nahe an den Werten für den äußeren Phenanthrenring (-10.3), für Naphthalin (-10.0), Benzol (-10.0) und sowohl den zentralen (-11.6) als auch den endo-Ring in 1,2:7,8-Dibenzanthracen 3 (-10.1). Dagegen ist der NICS-Wert für den Kekulenring II (-4.3) dem Betrag nach ziemlich klein, beispielsweise verglichen mit den Werten für den äußeren Anthracenring (-8.6), den zentralen Phenanthrenring (-6.8) und den exo-Ringen in 3 (-5.4). Der positive NICS-Wert (5.0) im Zentrum der gesamten Kekulenstruktur weicht deutlich von dem negativen NICS-Wert (-13.4) im [18]Annulenzentrum ab (jeweils gleiches Theorieniveau). Diese Ergebnisse stimmen mit den NMR-Verschiebungen der inneren Wasserstoffatome in [18]Annulen 2 (hochfeldverschoben, $\delta = -3.0$)^[15] und Kekulen ($\delta = 10.45$) überein, die wie die NICS-Werte auf lokale Ringstromeffekte der einzelnen Ringe zurückzuführen sind^[1 a]. Alle diese Befunde belegen, daß Kekulen ein normaler benzoider Kohlenwasserstoff und nicht superaromatisch ist.

Die auf dem Becke3LYP/6-31G*-Niveau mit der homodesmotischen Gleichung (d) berechnete Standard-Bildungsenthalpie ΔH_f° von Benzol ($19.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) stimmt mit der experimentell ermittelten von $(19.7 \pm 0.2) \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[16] überein (die Nullpunkts-Schwingungsenergie- und die thermischen Korrekturen zu ΔH_f° betragen nur $+0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$)^[17]. Mit den experimentellen Bildungswärmern^[16] von Anthracen ($(55.2 \pm 0.5) \text{ kcal mol}^{-1}$), Phenanthren ($(49.6 \pm 0.4) \text{ kcal mol}^{-1}$), Naphthalin ($(35.9 \pm 0.4) \text{ kcal mol}^{-1}$) und Benzol ergibt sich für Kekulen ein ΔH_f° -Wert von $192.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ [Gl. (a)] bzw.

186.0 kcal mol⁻¹ [Gl. (b)]. Diese Werte liegen etwas über dem STO-3G-Wert von 182.2 kcal mol⁻¹ von Cioslowski et al.

3[1,3-*trans*-Butadien – Ethylen] = Benzol (d)

Abschließend läßt sich zusammenfassen, daß das Fehlen eines signifikanten Bindungslängenausgleichs, einer zusätzlichen Stabilisierungssnergie, Erhöhung und Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität sowie die NICS-Werte im Vergleich zu den einfacheren benzoiden Referenzverbindungen zeigen, daß Kekulé nicht superaromatisch ist. Die bei Ring I (0.035 Å) gegenüber Ring II (0.098 Å) kleineren Unterschiede in den Bindungslängen und die NICS-Werte der einzelnen Ringe (Tabelle 3) rechtfertigen die Robinson-Beschreibung 1a' als die realistischste Einzeldarstellung von Kekulé.

Eingegangen am 20. März,
ergänzte Fassung am 5. Juli 1996 [Z 8952]

Stichworte: Ab-initio-Rechnungen · Aromatizität · Kekulé · Superaromatizität

- [1] a) H. A. Staab, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 383–385; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 372–374; b) *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3487–3503, zit. Lit.; c) H. A. Staab, F. Diederich, C. Krieger, D. Schweitzer, *ibid.* **1983**, *116*, 3504–3512.
- [2] a) G. Ege, H. Fischer, *Tetrahedron* **1967**, *23*, 149–157; b) G. Ege, H. Vogler, *Theor. Chim. Acta* **1972**, *26*, 55–65; c) J. Aihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 1429–1430.
- [3] a) M. Randic, *Pure Appl. Chem.* **1983**, *55*, 347; b) H. Vogler, *J. Mol. Struct. (Theochem.)* **1985**, *122*, 333–341; c) *Int. J. Quantum Chem.* **1986**, *30*, 97; d) P. M. Lahti, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 4590–4593; e) N. L. Allinger, F. Li, L. Yan, J. C. Tai, *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 868–895.
- [4] a) J. Cioslowski, P. B. O'Connor, E. D. Fleischmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1086–1089; b) Z. Zhou, *J. Phys. Org. Chem.* **1995**, *8*, 103–107.
- [5] a) J. Aihara, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 865–868; b) *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, *91*, 237–239.
- [6] 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, **1995**.
- [7] a) T. A. Keith, R. F. Bader, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *194*, 1–8; b) R. F. Bader, T. A. Keith, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 3683–3693.
- [8] P. von R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6137–6138.
- [9] P. von R. Schleyer, H. Jiao, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 209–218.
- [10] a) P. von R. Schleyer, P. K. Freeman, H. Jiao, B. Goldfuß, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 332–335; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 337–340; b) H. Jiao, P. von R. Schleyer in *AIP Conference Proceedings 330, E.C.C.C. 1, Computational Chemistry* (Hrsg.: F. Bernardi, J.-L. Rivail), American Institut of Physics, Woodbury, NY, **1995**, S. 107–131.
- [11] a) V. I. Minkin, M. N. Glukhovtsev, B. Y. Simkin, *Aromaticity and Antiaromaticity*, Wiley, New York, **1994**; b) P. J. Garrat, *Aromaticity*, Wiley, New York, **1986**.
- [12] Für eine Abhandlung zu homodesmatischen Gleichungen siehe: P. George, M. Trachtman, C. W. Bock, A. M. Bret, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1976**, 1222–1227; zu einer eingeschränkteren Klasse von homodesmatischen Reaktionen siehe B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7500–7505.
- [13] H. J. Dauben, Jr., J. D. Wilson, J. L. Laity, *Nonbenzenoid Aromaticity, Vol. II* (Hrsg.: J. P. Snyder), Academic Press, New York, **1971**, S. 167–206, zit. Lit.
- [14] H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, P. von R. Schleyer, A. de Meijere, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2826–2828.
- [15] F. Sondheimer, *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 81–91.
- [16] J. B. Pedley, R. D. Naylor, S. P. Kirby, *Thermochemical Data of Organic Compounds*, 2. Aufl., Chapman and Hall, London, **1986**.
- [17] R. L. Disch, J. M. Schulman, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *152*, 402–404.

Thiolatoverbrückte Ni-Fe-Komplexe mit Fe⁰- und Fe^{II}-CO-Komplexfragmenten**

Chia-Huei Lai, Joseph H. Reibenspies und Marcetta Y. Darenbourg*

Die beeindruckende Synergie, die sich im letzten Jahrzehnt zwischen Anorganikern und Biophysikochemikern bei der Untersuchung von Funktion und spektroskopischen Eigenschaften von Nickel in [NiFe]-Hydrogenase entwickelt hat, ist durch eine 1995 publizierte Proteinstruktur^[1] verstärkt worden. An Kristallen, die aus einer aus *Desulfovibrio gigas* isolierten Mischung inaktiver (oxidiert) und aktiver Formen des Enzyms erhalten werden konnten, wurde eine Strukturanalyse durchgeführt. Danach röhrt die Elektronendichte in der Nähe des Nickelzentrums von einem über die Schwefelatome zweier Cysteinseinheiten verbrückten Ni-Fe-Dimetallzentrum her – dies ist das aktive Zentrum des Enzyms –, in dem der Ni-Fe-Abstand 2.7 Å beträgt und von dem der nächste Fe₄S₄-Cluster der Elektronentransportkette mehr als 6 Å entfernt ist^[1]. Mit zwei weiteren Schwefelatomen von Cysteingruppen in seiner Umgebung ist das Nickelzentrum insgesamt pseudo-quadratisch-pyramidal koordiniert, wobei eine basale Position teilweise von einem noch nicht näher bekannten Liganden besetzt ist, der zusätzlich eine Brücke zum Eisenzentrum bildet. Ungewöhnlich sind auch die übrigen Liganden des oktaedrisch koordinierten Eisenzentrums: Es sind keine Donoratome von Proteinmolekülen, sondern vermutlich exogene Liganden. Diese wurden in der ursprünglichen Strukturlösung als Wassermoleküle modelliert. Später wurde vorgeschlagen, sie als zweiatomige Spezies zu verfeinern^[2, 3]. Andere physikalische Untersuchungen lieferten Ergebnisse, die ohne ein so ungewöhnliches Eisenzentrum interpretiert werden können^[4, 5], so daß nicht auszuschließen ist, daß es sich bei der FeL₃-Spezies um ein während der Isolierung oder Kristallisierung des Proteins gebildetes Artefakt handelt. Infrarotspektroskopische Untersuchungen von Woodruff und Mitarbeitern aus dem Jahr 1994^[3] bestätigen andererseits die Möglichkeit, daß am aktiven Zentrum der [NiFe]-Hydrogenase von *Chromatium vinosum* zweiatomige Moleküle vorhanden sein könnten.

Während zur Klärung der Kontroverse um dieses unerwartete aktive Ni-Fe-Zentrum eine genauere Strukturbestimmung des gereinigten Enzyms nötig ist, gibt es zunehmend Hinweise, daß Dimetall- und Heterodimetalleinheiten als aktive Zentren in Enzymen nicht ungewöhnlich sind^[6]. Deshalb sind kleine, ähnlich gebaute Moleküle wünschenswert, die einerseits Hinweise darauf geben, welche Strukturen und Reaktionen in natürlichen und nichtnatürlichen Systemen möglich sind, und andererseits als gut charakterisierte Prototypen für spektroskopische Vergleiche dienen^[7]. In der Tat sind nur wenige Ni-Fe-Verbindungen bekannt, darunter nach unserem Wissen keine Carbonylderivate^[8, 9]. Bei Versuchen, solche Verbindungen zu synthetisieren, entdeckten wir sowohl eine reduzierte als auch eine oxidierte Form eines Ni-Fe-CO-Komplexes. Da die Redoxchemie bei der [NiFe]-Hydrogenaseaktivität eine zentrale Rolle spielt, erschien eine detaillierte Untersuchung lohnenswert.

[*] Prof. Dr. M. Y. Darenbourg, Dr. J. H. Reibenspies, C.-H. Lai
Department of Chemistry
Texas A & M University
College Station, TX 77843-3255 (USA)
Telefax: Int. +409/845-0158
E-mail: marcetta@chemvx.tamu.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE 94-15901 sowie CHE-8513273 für das Diffraktometer und das kristallographische Computersystem) und der R. A. Welch Foundation gefördert. Professor Paul Lindahl danken wir für hilfreiche Diskussionen und Jason Smee, TAMU, für seine Hilfe mit dem Molecular-Modeling-Programm CACHe.