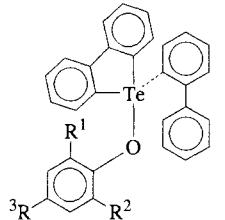


mit den äquatorialen Te-C-Bindungen (210.3, 212.2 pm), merklich aufgeweitet<sup>[10]</sup>. Im O-verbrückten Dimer **9c** ist von den beiden Te-C-Bindungen in *trans*-Position zu Brücken-O-Atomen nur die des 2-Biphenyl-Substituenten merklich aufgeweitet (215.9 pm). Die schrittweise Aufweitung der Te-O-Abstände in der Reihe der Aryloxytellurverbindungen **9a–c** zeigt den graduellen Übergang vom hypervalenten Bindungstyp (**9a**) zum Oniumsalz (**9c**) an<sup>[10]</sup>. Die beiden Te-Te- und Te-Se-Kontakte



- 9a**,  $R^1 = R^2 = R^3 = H$   
**9b**,  $R^1 = R^2 = H$ ,  $R^3 = NO_2$   
**9c**,  $R^1 = R^2 = R^3 = Cl$  (als  $Te_2O_2$ -Dimer)

in **5a, b** bzw. **7** sind 65–70 pm länger als entsprechende kovalente Bindungen bei  $Te^{II}$  bzw.  $Se^{II}$ , was auf einen geringeren Beitrag von Kovalenz an den Te-Te- und Te-Se-Wechselwirkungen, verglichen mit der Te-O-Bindung in **9a**, hindeutet.

Rechnungen (EHT, PM3) an Modellverbindungen auf Grundlage der vorgegebenen Strukturen von **5a, b** und **7** liefern keinen Hinweis auf explizit bindende Beiträge aus Orbitalüberlappung in den  $Te_4$ - bzw.  $Te_2Se_2$ -Ringen<sup>[16]</sup>. Die Verbindungen sind danach als Paare von Ionenpaaren zu formulieren. Gleichwohl ist die Existenzfähigkeit der Verbindungen, also die Hemmung des Zerfalls von **5a, b** in die thermodynamisch begünstigten Diaryltellurverbindungen **3** und **4** offenbar eng mit den Chalkogen-Chalkogen-Wechselwirkungen im festen Zustand verbunden, auf welche auch ihre Farbigkeit (**1** und **2** sind farblos) und die VSEPR-konforme Struktur hinweisen.

## Experimentelles

**5a, 5b** und **7**: Eine Lösung von 1.0 mmol Natriumaryltellurolat bzw. -selenat (frisch hergestellt aus Diarylditellurid bzw. -diselenid und Natriumboranat in Ethanol, 20 mL) wurde mit Triphenyltelluroniumchlorid (0.39 g, 1.0 mmol) in Methanol (20 mL) bei –60 °C vermischt. Der sofort entstandene, mikrokristalline Niederschlag wurde bei –60 °C filtriert, mit wenig kaltem Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Diffusion der gelösten Edukte bei –30 °C gewonnen werden.

**5a**: Triphenyltelluronium-4-methylphenyltellurolat: Ausbeute 0.51 g (89%).  $C_{25}H_{22}Te_2$ : ber.: C 51.98, H 3.84; gef.: C 52.75, H 4.00.

**5b**: Triphenyltelluronium-4-methoxyphenyltellurolat: Ausbeute 0.47 g (80%).  $C_{25}H_{22}OTe_2$ : ber.: C 50.58, H 3.74; gef.: C 50.48, H 3.75.

**7**: Triphenyltelluronium-4-methylphenylselenolat: Ausbeute 0.35 g (67%).  $C_{25}H_{22}SeTe$ : ber.: C 56.76, H 4.19; gef.: C 56.03, H 3.96.

Eingegangen am 21. März, veränderte Fassung am 14. Juni 1996 [Z 8955]

**Stichworte:** Chalkogenverbindungen · Kationen · Tellurverbindungen

- [1] F. Seel, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1974**, *16*, 297.
- [2] P. Böttcher, U. Kretschmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *523*, 145.
- [3] P. Böttcher, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 781; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 759.
- [4] M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2281–2283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2109–2111.
- [5] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th Ed., Clarendon Press, Oxford, 1984.
- [6] G. Becker, O. Mundt in *Unkonventionelle Wechselwirkungen in der Chemie metallischer Elemente* (Hrsg.: B. Krebs), VCH, Weinheim, 1992, S. 199–217.
- [7] H. J. Breunig, S. Güler in *Unkonventionelle Wechselwirkungen in der Chemie metallischer Elemente* (Hrsg.: B. Krebs), VCH, Weinheim, 1992, S. 218–230.
- [8] A. J. Ashe, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *30*, 77.
- [9] W.-W. du Mont in *Unkonventionelle Wechselwirkungen in der Chemie metallischer Elemente* (Hrsg.: B. Krebs), VCH, Weinheim, 1992, S. 231–244.
- [10] S. Sato, N. Kondo, N. Furukawa, *Organometallics* **1994**, *13*, 3393–3395; *ibid.* **1995**, *14*, 5393–5398.

- [11] M. Wieber, E. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *556*, 189–193.
- [12] M. Wieber, S. Rohse, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *592*, 202–206.
- [13] **Röntgenstrukturanalysen:** **5a**: Empirische Formel:  $C_{50}H_{44}Te_4$ ,  $M = 1155.25$ ; triklin, Raumgruppe  $\overline{P}\bar{1}$ :  $a = 1239.0(4)$ ,  $b = 1395.5(4)$ ,  $c = 1422.1(4)$  pm,  $\alpha = 93.28(2)$ ,  $\beta = 99.96(2)$ ,  $\gamma = 114.25(2)$ ;  $V = 2.1855(11)$  nm $^3$ ;  $Z = 2$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.756$  Mg m $^{-3}$ ;  $\lambda = 0.71073$  pm,  $T = 173$  K; der Kristall (0.60 × 0.42 × 0.06 mm) wurde in einem Inertöl bei –100 °C auf einem Siemens-R 3-Diffraktometer montiert. Die Intensitäten wurden nach der  $\omega$ -Methode im 2θ-Bereich 6–50 °C gesammelt. Von insgesamt 7755 Reflexen waren 7383 unabhängig ( $R_{\text{int.}} = 0.0181$ ). Nach einer semi-empirischen Absorptionskorrektur (Psi-scans) wurde die Struktur mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS90) und mit voller Matrix nach dem Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren gegen  $F^2$  verfeinert (SHELXL93). Die Wasserstoffatome-Positionen wurden mit einem Riding Modell mit frei drehbaren Methylgruppen um ihre lokalen dreizähligen Achsen verfeinert.  $wR2$ -Wert = 0.0959 basierend auf  $F^2$  für alle Daten, konventioneller  $R(F)$ -Wert  $R = 0.0359$ , 489 Parameter und 468 Restraints; max.  $\Delta\rho = 1262$  e nm $^{-3}$ . **5b**: Empirische Formel:  $C_{50}H_{44}O_2Te_4$ ,  $M = 1187.25$ ; triklin, Raumgruppe  $\overline{P}\bar{1}$ :  $\alpha = 1234.4(5)$ ,  $b = 1350.3(6)$ ,  $c = 1526.2(6)$  pm,  $\alpha = 93.51(4)$ ,  $\beta = 98.99(4)$ ,  $\gamma = 115.30(4)$ ;  $V = 2.2482(16)$  nm $^3$ ;  $Z = 2$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.754$  Mg m $^{-3}$ ,  $\lambda = 0.71073$  pm,  $T = 173$  K; Kristallgröße 0.80 × 0.54 × 0.03 mm, 2θ-Bereich 6–55°, Absorptionskorrektur (SHELXA), 8818 gesammelte Reflexe, davon 8817 unabhängig; Strukturlösung und -verfeinerung wie zuvor,  $wR2 = 0.1803$ ,  $R = 0.0542$ , 507 Parameter und 474 Restraints; max.  $\Delta\rho = 1496$  e nm $^{-3}$ . **7**: Empirische Formel:  $C_{50}H_{44}Se_2Te_2$ ,  $M = 1057.97$ ; triklin, Raumgruppe  $\overline{P}\bar{1}$ :  $\alpha = 1210.8(3)$ ,  $b = 1396.8(3)$ ,  $c = 1416.9(3)$  pm,  $\alpha = 93.751(10)$ ,  $\beta = 100.64(1)$ ,  $\gamma = 114.04(1)$ ;  $V = 2.1242(8)$  nm $^3$ ;  $Z = 2$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.654$  Mg m $^{-3}$ ,  $\lambda = 0.71073$  pm,  $T = 143$  K; Kristallgröße 0.50 × 0.50 × 0.35 mm, 2θ-Bereich 6–50°, semiempirische Absorptionskorrektur (Psi-scans), 7969 gesammelte Reflexe, davon 7589 unabhängig, gemessen auf einem STOE-Stadi-4-Diffraktometer; Strukturlösung durch Einsetzen der Atompositionen der Nichtwasserstoffatome von **5a**, Strukturverfeinerung wie zuvor,  $wR2 = 0.0763$ ,  $R = 0.0267$ , 489 Parameter und 468 Restraints; max.  $\Delta\rho = 948$  e nm $^{-3}$ . Die Kristallstrukturen der drei Verbindungen können aufgrund ähnlicher Zeldimensionen und Atompositionen als isostruktuell bezeichnet werden. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-113“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1 EZ (Telefax Int. +1223/336 033; E-mail: teched@chemcrys.cam.ac.uk).
- [14] (12-Te-5) bedeutet: Zwölf Valenzelektronen um das zentrale Atom Te, an das fünf Substituenten gebunden sind: C. W. Perkins, J. C. Martin, A. J. Arduengo III, W. Lau, A. Alegria, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7753.
- [15] I. Haiduc, R. B. King, M. G. Newton, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 301–326.
- [16] C. Janiak, persönliche Mitteilung.

## Haben die stabilsten anellierten Heterobicyclen auch den stärksten aromatischen Charakter?\*\*

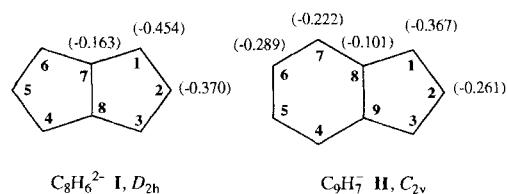
Govindan Subramanian, Paul von Ragué Schleyer\* und Haijun Jiao

Kürzlich haben wir für einen umfangreichen Satz fünfgliedriger Heterocyclen bewiesen, daß zwischen den magnetischen, energetischen und geometrischen Aromatizitätskriterien eine quantitative Beziehung besteht<sup>[11]</sup>. Daß diese drei Kriterien auch stark voneinander abweichen können<sup>[2]</sup>, wenn andere Einflüsse wichtig sind, zeigen wir hier anhand theoretischer Untersuchungen an den Positionsisomeren von Furanofuran (**1a–1d**), Thienothiophen (**2a–2d**), Benzofuran (**3a, 3b**) und Benzothiophen (**4a, 4b**). Gemäß der Regel der topologischen Ladungsstabilisierung

[\*] Prof. P. von R. Schleyer, Dr. G. Subramanian, Dr. H. Jiao  
Computer-Chemie-Centrum  
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen  
Telefax: Int. +9131/85-9132  
E-mail: pvsr@organik.uni-erlangen.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie sowie von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Volkswagen-Stiftung und der Convex Computer Corporation gefördert. GS dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Postdoktoranden-Stipendium. Wir danken außerdem Dr. M. Hofmann (Erlangen) und Professor A. R. Katritzky (Gainesville, FL, USA) für hilfreiche Diskussionen.

rung<sup>[3]</sup> sind elektronegative Heteroatome in solchen kondensierten Heterocyclen bevorzugt an den Positionen mit der größten Ladung in den isovalenzelektronischen und isostrukturellen Kohlenwasserstoffen, also z. B. im Pentalendianion I und im Indenylanion II (Schema 1), zu finden. Solche Stellungen kön-



Schema 1. Die Kohlenwasserstoffanaloga I und II zu den hier untersuchten anelisierten Heterobicyclen. In Klammern sind die Ladungen gemäß einer natürlichen Populationsanalyse[4] aufgeführt.

nen niedrigere Energien ergeben, aber auch zu weniger symmetrischen Strukturen und geringerer Aromatizität führen. So werden die Stabilitätsfolgen der Furanofuran- und der Thienothiophen-Positionsisomere, die sich aus der topologischen Regel<sup>[3]</sup> ergeben (**1a**>**1b**>**1c**>**1d**, **2a**>**2b**>**2c**>**2d**), durch die relativen Energien auf dem Becke3LYP/6-311+G\*\*-Niveau (Tabelle 1 und Abb. 1) bestätigt<sup>[5]</sup>. In ähnlicher Weise folgen die relativen Energien der Benzofuran- (**3a**, **3b**) und Benzothiophenisomere (**4a**, **4b**) dem Ladungsdichtemuster des Indenylanions.

Während für **1a**–**1d** weder experimentelle noch theoretische Daten verfügbar sind, wurde mit mehreren frühen Methoden zur Behandlung von  $\pi$ -Elektronen versucht, die Aromatizität in **2**–**4** zu beurteilen. Die von Dewar und Trinajstic<sup>[6]</sup> ermittelten Resonanzenergien (DREs) für die Thienothiophen- und Benzothiophenisomere (Tabelle 1) legten nahe, daß **2d** eine sehr instabile, antiaromatische Verbindung sei. Weiterhin sagten sie voraus, daß der Thiophenring in **4b** die Aromatizität der Ben-

zoleinheit zerstören sollte, wohingegen in **4a** beide Ringe ihre Aromatizität behalten sollten<sup>[6]</sup>. Später zeigte Gimarc<sup>[3]</sup>, daß die qualitative Stabilitätsreihenfolge der Isomere von **2**–**4** demselben Trend folgt wie die Hess-Schaad-Resonanzenergien (HSREs)<sup>[7]</sup>, die topologischen Resonanzenergien (TREs) von Gutman et al.<sup>[8]</sup> und die DREs<sup>[6]</sup>. Hess et al.<sup>[7]</sup> waren der Ansicht, daß der Furanring in **3a** nicht aromatisch sei, da sich die gesamte HSRE von **3a** (0.360  $\beta$ ) als ähnlich der von Benzol (0.390  $\beta$ ) erwies. Analog wurde behauptet, daß **2d** und **3b** wegen sehr niedriger Resonanzenergien nicht aromatisch seien (Tabelle 1)<sup>[7, 8]</sup>. Kürzlich rechtfertigten Zhou und Parr<sup>[9]</sup> die Anwendung der „absoluten Härte“  $\eta$  als Indikator für Aromatizität, indem sie deren Korrelation mit den TRE- und HSRE-Werten zeigten (Tabelle 1). Die Zuverlässigkeit der semiempirischen DRE-, HSRE- und TRE-Werte wurde allerdings nie bewiesen. Zum Beispiel kam Warrenre<sup>[10]</sup> aufgrund von experimentellen  $^1H$ -NMR-Verschiebungen im Gegensatz zur HSRE-Analyse<sup>[7]</sup> zu dem Schluß, daß **3b** einen starken diamagnetischen Ringstrom aufweist, der typisch für planare  $10\pi$ -Elektronen-Hückel-Arene ist. Ebenso weist Birds Aromatizitätsindex (BAI)<sup>[11]</sup>, der aus den Bindungslängen abgeleitet wird, darauf hin, daß **2d** stärker aromatisch ist als **2a**<sup>[12]</sup>, was im Widerspruch zu den DRE<sup>[6]</sup>, TRE<sup>[8]</sup> und  $\eta$ -Werten steht<sup>[9]</sup>.

Wir haben die BAI-Werte<sup>[13]</sup> neu ermittelt (Tabelle 1) und dazu einheitlich Becke3LYP/6-311+G\*\*-Geometrien (Abb. 1) verwendet. In Übereinstimmung mit Birds früheren Ergebnissen<sup>[12]</sup> haben **1d** und **2d** die größten BAIs in ihrer jeweiligen Isomerreihe, gefolgt von **1a**, **1b**, **1c** bzw. **2a**, **2b**, **2c**. Des weiteren gilt: **3b**>**3a**<sup>[2b, 11]</sup> und **4b**>**4a**. Folglich sind die am wenigsten stabilen Positionsisomere **1d**, **2d**, **3b** und **4b** nach dem geometrischen Kriterium am stärksten aromatisch.

Anisotropie und Erhöhung der magnetischen Suszeptibilität sind ebenso wie ungewöhnliche  $^1H$ -NMR-chemische Verschiebungen effektive Aromatizitätskriterien für eine große Zahl von Molekülen<sup>[14–17]</sup>. Die für die Positionsisomere von **1**–**4** berechneten chemischen Verschiebungen (kursive Werte in Abb. 1)

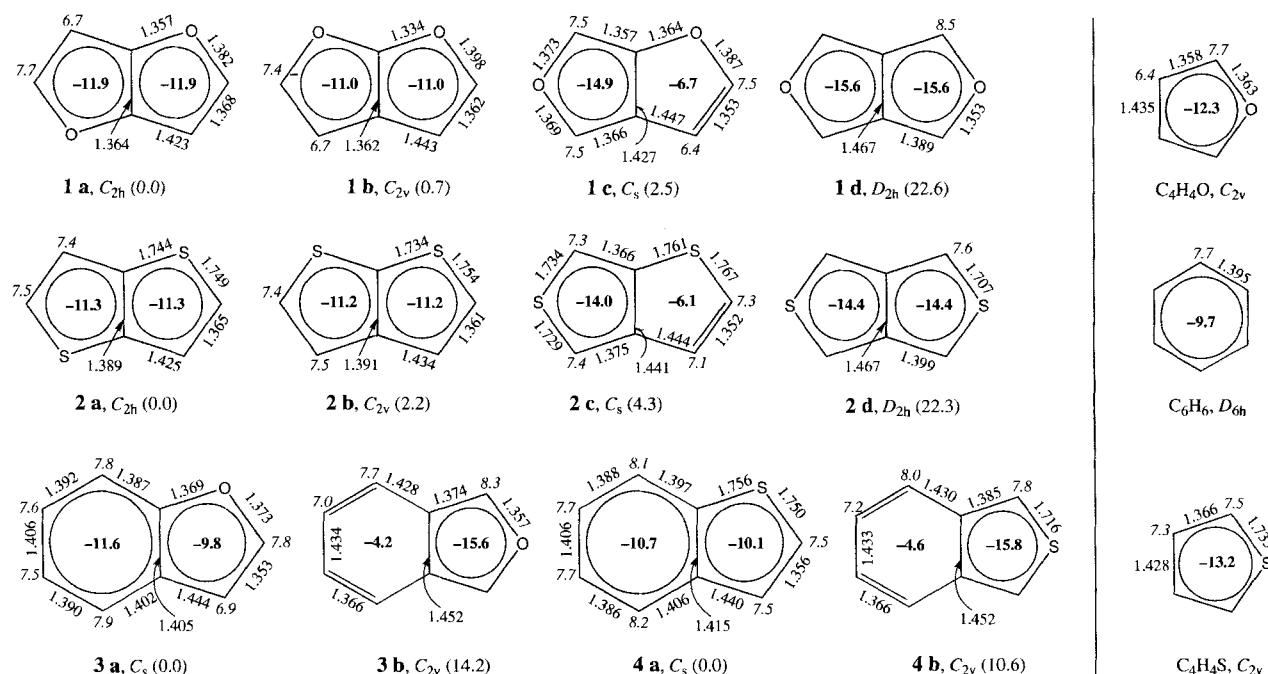


Abb. 1. Relative Energien [kcal mol<sup>-1</sup>] in Klammern (Becke3LYP/6-311+G\*\*//Becke3LYP/6-311+G\*\*-Niveau), Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] (Becke3LYP/6-311+G\*\*-Niveau), berechnete  $^1H$ -NMR-chemische Verschiebungen kursiv (GIAO-HF/6-31+G\*/Becke3LYP/6-311+G\*\*-Niveau) und NICS-Werte im geometrischen Mittelpunkt der individuellen Ringe fett (GIAO-HF/6-31+G\*-Niveau) für **1**–**4** sowie für die Referenzmonocyclen Furan, Benzol und Thiophen (rechts).

Tabelle 1. Aromatizitätskriterien und -indices für die kondensierten Heterobicyclen **1–4** und die zugrundeliegenden Monocyclen.

Molekül	$\Delta E$ [a]	$\chi$ [b]	$\chi_{\text{anis}}$ [c]	DRE[d]	HSRE[e]	TRE[f]	$\eta$ [g]	$\Delta\chi$ [h]	$\chi_r$ [i]	BAI[j]	$\Sigma$ NICS[k]
Furan	–37.9			4.3	0.042	0.042	0.650			41.8	–12.3
Thiophen	–50.5			6.5	0.192	0.198	0.796			56.4	–13.2
Benzol	–51.3			22.6	0.390	0.276	1.000			100.0	–9.7
<b>I</b>	–73.6	–98.5				0.460				94.0	–24.2
<b>II</b>	–82.3	–115.9				0.400				84.7	–25.6
<b>1a</b>	0.0	–57.4	–59.6					3.6	0.76	41.4	–23.8
<b>1b</b>	0.7	–57.7	–56.3					3.3	0.76	39.4	–22.0
<b>1c</b>	2.5	–56.1	–53.0					4.9	0.74	37.7	–21.6
<b>1d</b>	22.6	–61.0	–84.1					0.0	0.80	53.9	–31.2
<b>2a</b>	0.0	–81.9	–77.2	11.3	0.240	0.310	0.644	6.5	0.81	52.9	–22.6
<b>2b</b>	2.2	–80.7	–75.3	10.5	0.220	0.310	0.778	7.7	0.80	52.7	–22.4
<b>2c</b>	4.3	–79.7	–67.4	5.9	0.150	0.260	0.564	8.7	0.79	48.5	–20.1
<b>2d</b>	22.3	–88.4	–97.3	–33.9		0.040	0.292	0.0	0.88	75.3	–28.8
<b>3a</b>	0.0	–72.6	–97.6		0.360	0.270	0.676	0.0	0.81	57.0	–21.4
<b>3b</b>	14.2	–67.6	–87.0		0.020	0.110	0.324	5.0	0.76	58.2	–19.8
<b>4a</b>	0.0	–83.3	–104.9	24.8	0.440	0.350	0.695	0.0	0.82	62.6	–20.8
<b>4b</b>	10.6	–82.3	–100.5	9.3	0.250	0.290	0.448	1.0	0.81	69.4	–20.4

[a] Relative Energien der Isomere [ $\text{kcal mol}^{-1}$ ] (Becke3LYP/6-311+G\*\*+ZPE (Becke3LYP/6-311+G\*\* – alle Strukturen entsprechen Minima)). [b] Magnetische Suszeptibilitäten [ppm cgs] auf CSGT-HF/6-31+G\*/Becke3LYP/6-311+G\*\*-Niveau. [c] Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität [ppm cgs] auf CSGT-HF/6-31+G\*/Becke3LYP/6-311+G\*\*-Niveau. [d] In  $\text{kcal mol}^{-1}$ , aus Lit. [6]. [e] In Einheiten von  $\beta$ , aus Lit. [7]. [f] In Einheiten von  $\beta$ , aus Lit. [8]. [g] In Einheiten von  $-\beta$ , aus Lit. [9]. [h] Relative magnetische Suszeptibilitäten [ppm cgs]. [i]  $\chi_r = \chi_{\text{bicyclisch}} / \sum \chi_{\text{monocyclisch}}$ . [j] Berechnet für auf dem Becke3LYP/6-311+G\*\*-Niveau optimierte Geometrien. [k] Auf dem GIAO-HF/6-31+G\*/Becke3LYP/6-311+G\*\*-Niveau. NICS ist das Negative der absoluten magnetischen Abschirmkonstante, die im Ringmittelpunkt auf einfache Weise berechnet werden kann.

liegen nahe den Werten für Furan, Thiophen und Benzol. Das ist ein starker Hinweis darauf, daß alle diese bicyclischen Systeme signifikante Aromatizität aufweisen.

Aus den relativen Aromatizitäten von **1–4**, die sich aus dem Vergleich der auf dem CSGT-HF/6-31+G\*-Niveau<sup>[19]</sup> berechneten magnetischen Suszeptibilitäten  $\Delta\chi$  und Anisotropien  $\chi_{\text{anis}}$  ergeben, folgt, daß die instabilsten Formen, **1d** und **2d**, die am stärksten aromatischen sind (Tabelle 1), was in deutlichem Gegensatz zu den früheren Schlüsselerlungen steht, die auf DRE-[6], TRE-[8] und  $\eta$ -Werten<sup>[9]</sup> basierten. Die Reihenfolgen aus den relativen Energien  $\Delta E$  und den  $\Delta\chi$ -Werten von **2a–2c**, **3a/3b** und **4a/4b** stimmen grob mit denen aus den DRE-, HSRE- und TRE-Werten, nicht jedoch mit denen aus den BAI-Werten für die benzokondensierten Moleküle überein (Tabelle 1).

Die stabilsten Positionsisomere (z. B. **1a**, **2a**) müssen nicht die größte aromatische oder Resonanzstabilisierung aufweisen. Die thermodynamische Stabilität wird nämlich durch Spannungs- und viele andere Effekte außer der Aromatizität beeinflußt. Aromatizität wird am besten mit cyclischer Elektronendelokalisierung verbunden und kann direkt anhand der magnetischen Kriterien ermittelt werden<sup>[11, 15–17]</sup>. Das Aromatizitätsverhältnis  $\chi_r$  von **1–4**, das sich aus den Quotienten von  $\chi$  und der Summe über die  $\chi$ -Werte der Monocyclen errechnet, ist in Tabelle 1 angegeben. Die beträchtlichen Werte für **1–4**, die zwischen 0.74 (**1c**) und 0.88 (**2d**) liegen, beweisen, daß beide Ringe in **1–4** zur Aromatizität beitragen. Das widerspricht vielen der früheren Schlüsselerlungen bezüglich der Aromatizität von **2d**, **3a**/**3b** und **4a/4b** (Tabelle 1)<sup>[6–9]</sup>.

Resonanzenergien und magnetische Suszeptibilitäten sind ein Maß für die Gesamtaromatizität eines Polycyclus, liefern aber keine Information über die Aromatizität der individuellen Ringe. Die beiden Ringe in **1–4** tragen jedoch, solange sie nicht symmetrieäquivalent sind, nicht gleich zur Gesamtaromatizität bei. Außerdem entsprechen die Resonanzenergien von polycyclischen Arenen nicht der Summe der Resonanzenergien ihrer Ringkomponenten<sup>[20]</sup>. Unser neues magnetisches Kriterium, NICS (Nucleus Independent Chemical Shift, kernunabhängige chemische Verschiebung)<sup>[1c, 17]</sup>, bietet eine effektive und einfache

Möglichkeit, die Aromatizität der einzelnen Ringe in polycyclischen Systemen zu beurteilen (fettgedruckte Werte in Abb. 1).

Für die fünfgliedrigen Ringe von **1d**, **2d**, **3b** und **4b** und die sechsgliedrigen Ringe von **3a** und **4a** sind die NICS-Werte betragsmäßig größer als für die entsprechenden Monocyclen (größere Aromatizität). Wie in der schematischen Darstellung in Abbildung 1 angedeutet, ist jeweils einer der Ringe von **1c**, **2c**, **3b** und **4b** nur schwach aromatisch (der NICS-Wert ist weniger als halb so groß wie der des entsprechenden Monocyclus), wohingegen der zweite Ring immer einen etwas größeren NICS-Wert aufweist. Weiterhin ist die Summe der NICS-Werte der beiden Ringe in den Serien **1a–1c** und **2a–2c** kleiner als zweimal der NICS-Wert von Furan bzw. Thiophen (Tabelle 1). Die NICS-Trends der Positionsisomere stimmen qualitativ mit denen der magnetischen Suszeptibilitäten ( $\Delta\chi$  und  $\chi_r$  sowie  $\chi_{\text{anis}}$ ) und mit denen der BAI-Werte (außer für die benzokondensierten Isomere) überein und widersprechen vielen der früheren Schlüsselerlungen, die auf einer Behandlung der  $\pi$ -Elektronen und ähnlichem basierten<sup>[6–9]</sup>.

Wir haben also gezeigt, daß kein direkter Zusammenhang zwischen der thermodynamischen Stabilität von heterobicyclischen Isomeren und ihrer Aromatizität bestehen muß. Der aromatische Charakter von **1–4** wird durch die  $^1\text{H-NMR}$ -chemischen Verschiebungen, die relativen magnetischen Suszeptibilitäten und Anisotropien, die NICS-Werte und – weniger einheitlich – die geometrischen Parameter (BAI) beschrieben. Unsere Ergebnisse quantifizieren die Regel der topologischen Ladungsstabilisierung, weisen aber viele andere frühere Schlüsselerlungen zurück, so zum Beispiel, daß **2d** „antiaromatisch“ und der Furanring in **3a** „nichtaromatisch“ ist<sup>[6–9]</sup>. Die Verlässlichkeit von DRE-, TRE-, HSRE- und Härte-Konzept zur Identifizierung von Aromatizität in solchen kondensierten Bicyclen wird folglich stark in Frage gestellt. Im Gegensatz dazu scheint das NICS-Kriterium als ein generelles und quantitatives Maß für die Beschreibung der Aromatizität von individuellen Ringen in polycyclischen Gerüsten zu funktionieren.

Eingegangen am 5. Juli 1996 [Z9300]

**Stichworte:** Ab-initio-Rechnungen · Aromatizität · Heterobicyclen · Kondensierte Ringe

- [1] 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. I., Computational Chemistry* (Hrsg.: F. Bernardi, J.-L. Rivail), American Institut of Physics, Woodbury, NY, **1995**, S. 107–131 und Zitate 16, 17; c) P. von R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317–6318.
- [2] a) A. R. Katritzky, P. Barczynski, G. Musumarra, D. Pisano, M. Szafran, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7–15; b) A. R. Katritzky, V. Feygelman, G. Musumarra, P. Barczynski, M. Szafran, *J. Prakt. Chem.* **1990**, *332*, 870–884.
- [3] B. M. Gimarc, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1979–1984.
- [4] a) A. E. Reed, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926; b) A. E. Reed, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1434–1445.
- [5] a) Gaussian 94: M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, J. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. Y. 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**; b) W. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, **1986**; c) J. B. Foresman, A. E. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods: A Guide to using Gaussian*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1993**.
- [6] M. J. S. Dewar, N. J. Trinajstić, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1453–1459.
- [7] B. A. Hess, Jr., L. I. Schaad, C. W. Holyoke, Jr., *Tetrahedron* **1972**, *28*, 3657–3667, *ibid.* **1975**, *31*, 295–298.
- [8] I. Gutman, M. Milun, N. Trinajstić, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1692–1704.
- [9] Z. Zhou, R. G. Parr, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7371–7379.
- [10] R. N. Warrener, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2346–2348.
- [11] C. W. Bird, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 1409–1414; *ibid.* **1986**, *42*, 89–92; *ibid.* **1992**, *48*, 335–340.
- [12] C. W. Bird, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 4725–4730.
- [13] Definition von BAI:  $BAI = 100(1 - V/V_k)$ , wobei  $V_k = 35.0$  gewählt wird [11, 12] und  $V = 100/n[(\sum(N_n - n)/n)^{0.5}]^2$  ist.  $N$  ist dabei das arithmetische Mittel der  $n$  Ringbindungsordnungen  $N_n$ . Eine Bindungsordnung  $N$  wird hierfür aus der entsprechenden Bindungslänge  $R$  gemäß  $N = a/R^2 - b$  bestimmt, wobei  $a$  und  $b$  Konstanten sind [11].
- [14] V. I. Minkin, M. N. Glukhovtsev, B. Y. Simkin, *Aromaticity and Antiaromaticity*, Wiley-Interscience, New York, **1994**, zit. Lit.
- [15] a) J. A. Elvidge, L. M. Jackman, *J. Chem. Soc.* **1961**, 859–866; b) H. J. Dauben, Jr., J. D. Wilson, J. L. Laity in *Non-Benzenoid Aromatics*, Vol. 2 (Hrsg.: J. P. Snyder), Academic Press, New York, **1971**; c) U. Fleischer, W. Kutzelnigg, P. Lazzaretti, V. Mühlenkamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5298–5306.
- [16] a) P. von R. Schleyer, H. Jiao, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 209–218; b) H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, P. von R. Schleyer, A. de Meijere, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2826–2828.
- [17] H. Jiao, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2548–2551; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2383–2386.
- [18] K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8251–8260.
- [19] a) T. A. Keith, R. F. W. Bader, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *194*, 1–8; b) R. F. W. Bader, T. A. Keith, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 3683–3693.
- [20] a) E. Clar, *Polycyclic Hydrocarbons*, Academic Press, New York, **1964**; b) T. M. Krygowski, M. Cyranski, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 1713–1722.

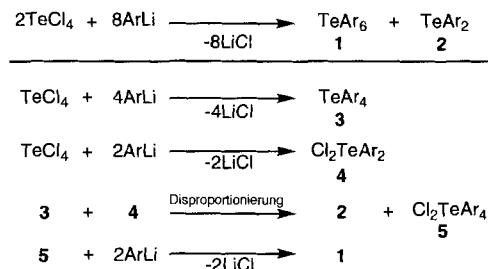
## TeAr<sub>6</sub>: Synthese und Struktur der ersten neutralen Hexaarylelementverbindungen\*\*

Mao Minoura, Takao Sagami, Kin-ya Akiba\*, Claudia Modrakowski, Alexander Sudau, Konrad Seppelt\* und Stephan Wallenhauer

Die Vielfalt und gute Verwendbarkeit der Organotellurchemie<sup>[1]</sup> sorgt nach wie vor für großes Interesse, z.B. in der organischen Synthese<sup>[2]</sup> sowie in der Chemie nieder-<sup>[3]</sup> und hypervalenter Verbindungen<sup>[4]</sup>. Obwohl den Tetraaryltellurderivaten (TeAr<sub>4</sub>) in den letzten vierzig Jahren große Aufmerksamkeit als hypervalente Moleküle zuteil geworden ist<sup>[5, 6]</sup>, gibt es keine Information über Hexaaryltellur (TeAr<sub>6</sub>) mit Tellur in der höchsten Oxidationsstufe<sup>[7]</sup>. Nur drei neutrale peralkylierte sechs-wertige Verbindungen sind bekannt<sup>[8]</sup>: W(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>[9, 10]</sup>, Re(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>[10, 11]</sup> und Te(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>[12, 13]</sup>. Hier berichten wir über die Synthesen und Strukturen der ersten neutralen hexaarylierten Tellurverbindungen TeAr<sub>6</sub> (Ar = Trifluormethylphenyl **1a**; Ar = Phenyl **1b**), die thermisch bis zu 300 °C stabil sind.

Zuerst gelang die Synthese von **1a** (13.5 % Ausbeute, bezogen auf Tellur) in einer Eintopfreaktion von 4-Trifluormethylphenyllithium (ArLi) mit TeCl<sub>4</sub> im Molverhältnis 4:1. TeAr<sub>2</sub> **2** entsteht dabei ebenfalls in 28.1 % Ausbeute. Die Reaktion von ArLi in stöchiometrischen Mengen (6:1) oder mit einem Überschuss ergab kein **1a**.

Der Reaktionsablauf ist offensichtlich mehrstufig (Schema 1) und noch nicht im Detail untersucht. Es scheint so, daß der



Schema 1. Vermutlicher Verlauf der Synthese von **1a**.

Schlüsselschritt eine Disproportionierung von TeAr<sub>4</sub> **3** und Cl<sub>2</sub>TeAr<sub>2</sub> **4** ist, die beide in situ gebildet werden, wobei Cl<sub>2</sub>TeAr<sub>4</sub> **5** und TeAr<sub>2</sub> **2** entstehen. TeAr<sub>6</sub> **1a** wird wahrscheinlich bei der nachfolgenden Reaktion von **5** mit ArLi beim Erwärmen auf Raumtemperatur gebildet.

Unglücklicherweise wurde **1b** nach der oben beschriebenen Eintopsynthese nur in geringer Ausbeute erhalten (ca. 0.5%). Wir konnten **1b** jedoch aus F<sub>2</sub>Te(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> **6** durch Reaktion mit Phenyllithium (PhLi) gewinnen. Nach den Erfahrungen mit **1a** konnte die Reaktion von **6** mit PhLi in mehreren Stunden bei Raumtemperatur erfolgreich durchgeführt werden<sup>[14]</sup> (Ausbeute 7%). **6** wurde nach Vorschrift<sup>[7a]</sup> aus XeF<sub>2</sub> und Te(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>[5a]</sup> synthetisiert, und die *cis*-Konfiguration der Fluoratome wurde durch eine Einkristallstrukturanalyse bestätigt<sup>[15]</sup>.

[\*] Prof. Dr. K.-y. Akiba, Dr. M. Minoura, T. Sagami  
Department of Chemistry, Faculty of Science, Hiroshima University  
1-3-1 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima 739 (Japan)  
Telefax: Int. +824/240723  
E-mail: akiba@sci.hiroshima-u.ac.jp

Prof. Dr. K. Seppelt, C. Modrakowski, A. Sudau, Dr. S. Wallenhauer  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität  
D-14195 Berlin  
Telefax: Int. +30/8382424  
E-mail: seppelt@chemie.fu-berlin.de