

Reaktivitätsuntersuchungen zugänglich zu machen, b) die Dimere 3 und 4 als Bausteine für supramolekulare Aggregate einzusetzen^[15] und c) die Fähigkeit zur Komplexbildung von Alkalimetall-Kationen durch Metallocalix[4]arene, wie sie bei den Komplexen 3 und 4 deutlich wurde, weiter zu nutzen. In diesem Zusammenhang werden wir eine Strategie zur genaueren Formulierung des Calix[4]aren-Hohlraums ausarbeiten, um dort organische und anorganische Kationen zu binden und die sehr hydrophobe Umgebung des Calix[4]aren-Hohlraums dieser Verbindungen als Alkalimetall-Kationen-Träger in Kohlenwasserstoffen nutzen.

Experimentelles

3: Eine Lösung von $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$ (45 + 6.5 + 3 mL, 0.315 M, insgesamt 17.2 mmol) in THF wurde zwischen -60°C und Raumtemperatur zu einer Suspension von $1 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6$ (7.95 g, 7.01 mmol) in THF (100 mL) zugegeben. Man erhielt eine Suspension eines gelben Feststoffes in einer grünen Lösung. Die Mischung wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt und dann 12 h bei Raumtemperatur belassen. Der Feststoff wurde 2 d mit frisch destilliertem THF (100 mL) extrahiert. Es entstand eine gelbe Suspension. Der Feststoff wurde gesammelt und im Vakuum getrocknet (2.91 g, 37.5%). Elementaranalyse für $3 \cdot 2\text{THF} \cdot \text{C}_{112}\text{H}_{152}\text{Cl}_2\text{Na}_2\text{O}_{14}\text{W}_2$, ber. (gef.): C 60.95 (61.04), H 6.94 (7.20). $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_5]\text{Pyridin}$, 323 K): δ = 7.22 (s, ArH), überlappend mit $[\text{D}_5]\text{Pyridin}$ -Signal 7.03 (s, 4H, ArH), 4.93 (d, J = 13.7 Hz, 4H, *endo-CH*), 3.65 (m, 12H, THF), 3.46 (d, J = 13.7 Hz, 4H, *exo-CH*), 1.64 (m, 12H, THF), 1.29 (s, 18H, *t*Bu), 0.98 (s, 18H, *t*Bu). Der aus Py/THF umkristallisierte Feststoff ergab Kristalle der Formel $3 \cdot 1.6\text{Py} \cdot 0.2\text{THF}$ (einer andersartig solvatisierten Spezies), die für Röntgenstrukturanalysen geeignet waren.

4: Eine Lösung von $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$ (50.5 mL, 0.315 M, 15.9 mmol) in THF wurde bei -30°C zu einer Suspension von $1 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6$ (6.00 g, 5.29 mmol) in THF (200 mL) zugegeben. Die resultierende grüne Mischung wurde innerhalb von 12 h auf Raumtemperatur erwärmt und dann 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abfiltrieren von NaCl wurde eine grüne Lösung erhalten, die im Vakuum auf ca. 80 mL eingedunstet wurde. Schließlich wurde Pyridin (80 mL) zugesetzt und die Suspension 1 h unter Rückfluß erhitzt. 6 h Stehenlassen bei Raumtemperatur ergab grüne Kristalle von 4, die gesammelt und im Vakuum getrocknet wurden (3.94 g, 68.8%). Beim Trocknen im Vakuum wurde ein Solvensmolekül Pyridin entfernt. Elementaranalyse für $4 \cdot \text{C}_{116}\text{H}_{140}\text{N}_4\text{Na}_2\text{O}_{10}\text{W}_2$, ber. (gef.): C 64.38 (64.40), H 6.52 (6.65), N 2.59 (2.70). $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_3]\text{Acetonitril}$, 298 K): δ = 8.48 (m, 4H, Py), 7.64 (m, 2H, Py), 7.23 (m, 4H, Py), 6.97 (s, 8H, ArH), 4.77 (d, J = 11.2 Hz, 4H, *endo-CH*), 3.55 (m, 4H, THF), 3.05 (d, J = 11.2 Hz, 4H, *exo-CH*), 1.71 (m, 4H, THF), 1.06 (s, 36H, *t*Bu).

Eingegangen am 4. Oktober 1996 [Z 9616]

Stichworte: Calixarene · Metall-Metall-Bindungen · Wolfram

- [9] A. Zanotti-Gerosa, E. Solari, L. Giannini, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Chem. Commun.* **1997**, 183–184.
- [10] Kristallstrukturanalyse von 3: $\text{C}_{106}\text{H}_{130}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_{10}\text{W}_2 \cdot 1.6\text{C}_4\text{H}_8\text{N} \cdot 0.2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, $M = 2217.8$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 14.177(3)$, $b = 19.803(4)$, $c = 20.896(4)$ Å, $\beta = 97.97(2)^\circ$, $V = 5810(2)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.268 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 2278.4$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å), $\mu(\text{MoK}\alpha) = 21.26 \text{ cm}^{-1}$, Kristallgröße $0.17 \times 0.24 \times 0.38$ mm. Die Struktur wurde nach der Schweratommethode gelöst und für alle Nichtwasserstoffe mit Ausnahme der fehlgeordneten anisotrop verfeinert. 6285 unabhängige Reflexe [$F_o^2 > 4\sigma(F_o^2)$] wurden bei $T = 135$ K auf einem Rigaku-AFC6S-Diffraktometer ($6 < 2\theta < 50^\circ$) gesammelt und bezüglich der Absorption korrigiert; $R = 0.072$ ($wR = 0.181$). Weitere Einzelheiten siehe Lit. [13] sowie hinterlegtes Material.
- [11] Alkalimetall-Kation-Aren-Wechselwirkungen: E. Weiss, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1565–1587; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1501–1523.
- [12] a) A. Bino, F. A. Cotton, Z. Dori, J. C. Sekutowski, *Inorg. Chem.* **1987**, *17*, 2946–2950; b) L. B. Anderson, F. A. Cotton, D. DeMarco, A. Fang, W. H. Ilsey, B. W. S. Kolthammer, R. A. Walton, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5078–5086; c) F. A. Cotton, L. R. Falvello, M. F. Fredrich, D. DeMarco, R. A. Walton, *ibid.* **1983**, *105*, 3088–3097; d) M. H. Chisholm, D. M. Ho, J. C. Huffman, W. G. van der Sluys, *Polyhedron* **1987**, *6*, 1115–1123.
- [13] Kristallstrukturanalyse von 4: $\text{C}_{113}\text{H}_{129}\text{N}_5\text{Na}_2\text{O}_8\text{W}_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, $M = 2243.2$, orthorhombisch, Raumgruppe $Pnma$, $a = 24.962(3)$, $b = 34.877(4)$, $c = 12.869(2)$ Å, $V = 11204(3)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.330 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 4624$, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1.54178$ Å), $\mu(\text{CuK}\alpha) = 43.02 \text{ cm}^{-1}$, Kristallgröße $0.11 \times 0.13 \times 0.58$ mm. Die Struktur wurde nach der Schweratommethode gelöst und für alle Nichtwasserstoffe mit Ausnahme der fehlgeordneten anisotrop verfeinert. 8437 unabhängige Reflexe [$F_o^2 > 0$] wurden bei $T = 295$ K auf einem Rigaku-AFC6S-Diffraktometer ($6 < 2\theta < 140^\circ$) gesammelt und bezüglich der Absorption korrigiert; $R = 0.045$ ($wR = 0.137$). Alle Rechnungen wurden auf einem Quansan Personal Computer mit einem Intel Pentium Prozessor durchgeführt. Die kristallographischen Daten (mit Ausnahme der Strukturdaten) der hier veröffentlichten Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-163“ 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 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).
- [14] Kap. 5 in Lit. [1].
- [15] A. Zanotti-Gerosa, E. Solari, L. Giannini, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Chem. Commun.* **1996**, 119–120.

Voraussagen zur Struktur von [18]Annulenen mit ab-initio-Dichtefunktional- und Hartree-Fock-Rechnungen im Vergleich: Belege für Bindungslokalisierung und verringerte Ringströme in bicycloannulierten [18]Annulenen**

Kim K. Baldrige und Jay S. Siegel*

Aus sterischen Gründen sollten nach Mislow höhere Annulene nicht planar sein und daher auch keine „aromatische“ Stabilisierung aufweisen^[1] (Abb. 1). Diese plausible Voraussage ergab sich aus einem Abwägen des bekanntermaßen hohen Energieaufwandes für Kontakte unterhalb des van-der-Waals-Abstandes und ungewöhnliche Winkel gegenüber der zur damaligen Zeit eher vage geschätzten Energie der aromatischen Stabilisierung. Tatsächlich erhielt man erst durch geschickte Tricks wie bei den Methano[10]- und -[14]annulenen von Vogel et al.^[2] und den Dimethyldihydropyrenen von Boeckelheide und Mitchell^[3]

[*] Prof. J. S. Siegel
Department of Chemistry, University of California – San Diego
La Jolla, CA 92093-0358 (USA)
Telefax: Int. + 619/534-5383
E-mail: jss@chem.ucsd.edu
Dr. K. K. Baldrige
San Diego Supercomputer Center
P.O. Box 85608, San Diego, CA 92186-9784 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der US National Science Foundation und dem San Diego Supercomputer Center gefördert.

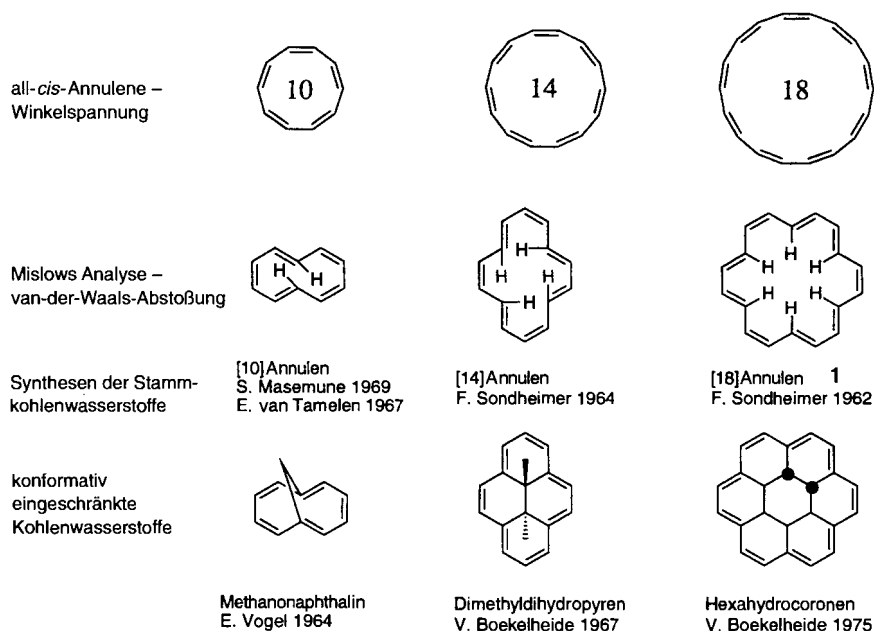


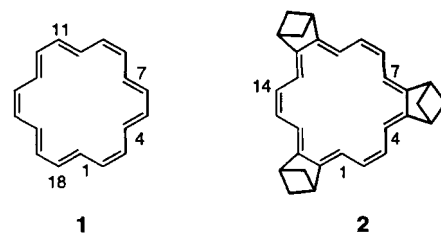
Abb. 1. Strukturen und Geschichte höherer Annulene [1–7].

einen Zugang zu stabilen Hückelschen ($4n + 2$)-Kohlenwasserstoffen mit $n = 2$ und 3. Obwohl später auch die unverbrückten, sehr reaktiven [10]- und [14]Annulene hergestellt werden konnten,^[4–6] lieferte erst die Synthese und Charakterisierung des verhältnismäßig stabilen [18]Annulens **1** (Abb. 1) durch Sondheimer^[7] einen eindeutigen Beleg dafür, daß der „aromatische“ Charakter in einfachen Annulenen sterische Effekte aufwiegen kann.

Als diese neuartigen höheren Annulene synthetisiert und charakterisiert wurden, gab es keine ab-initio-Rechnungen, die ihre Struktur korrekt voraussagten. Baumann und Haddon hatten früh vorgeschlagen, daß die dynamische Elektronenkorrelation berücksichtigt werden müsse, um höhere Annulene sinnvoll berechnen zu können, doch nahm niemand die dafür notwendigen Anstrengungen auf sich.^[8–10] In den letzten Jahren wurden Rechnungen unter Berücksichtigung der Elektronenkorrelation am all-*cis*-[10]Annulen durchgeführt,^[11–13] aber der Vergleich mit experimentellen Befunden ist bei diesem System nur beschränkt möglich. Erst kürzlich wurde gezeigt, daß mit Dichte-

funktional(DF)-Methoden die Strukturen und Energien von Dimethyldihydropyren und Derivaten davon,^[14] Kekulen^[15] und *syn*- und *anti*-Bismethano[14]annulen^[16] sehr genau vorausgesagt werden können. Schulman und Disch zeigten, daß eine MP2-Einzelpunktanalyse der Energien von Geometrien von **1**, die unter Symmetrieeinschränkungen in Restricted-Hartree-Fock(RHF)-Rechnungen optimiert worden waren, eine D_{6h} -Struktur begünstigt,^[17] aber bislang gab es noch keine Möglichkeiten zur Strukturvoraussage mit ab-initio-Rechnungen unter Berücksichtigung der Elektronenkorrelation, und ein zuverlässiges Theorieniveau für die Berechnung von Arenen höherer Ordnung wurde noch nicht definiert. Hier und in der folgenden Arbeit^[16] wird die Eignung von RHF/DF-Hybridmethoden zur Voraussage der Struktur von **1** gezeigt und ein bicycloannelliertes Derivat von **1** mit einer bindungslokalisierten Geometrie als attraktive Zielverbindung vorgeschlagen.

Ohne die Berücksichtigung dynamischer Elektronenkorrelation wird für **1** (RHF/dzv(2d,p)) D_3 -Symmetrie mit lokalisierten Doppel- und Einfachbindungen von 1.335 bzw. 1.472 Å vorausgesagt (Tabelle 1).^[18] Somit sollte die Potentialhyperfläche ent-



lang der Koordinate der Bindungslokalisierung durch eine Barriere und zwei Täler charakterisiert sein. Die Berücksichtigung dynamischer Elektronenkorrelation (MP2- und DF-Methoden) senkt die Energie der D_{6h} -Struktur erheblich ab, so daß man

Tabelle 1. Berechnete und experimentelle Strukturparameter von **1**.

Parameter [e]	BPW91/dZ(d)	B3PW91/dZ(d,p)	B3PW91/dZ(2df,2p)	MP2/dZ(d)	D_{6h} RHF/dzv(2d,p) [a]	D_{3h} RHF/dzv(2d,p) [b]	D_3 RHF/dzv(2d,p) [c]	exp. [d]
C1-C2	1.407	1.400	1.391	1.403	1.388	1.479	1.476	1.385
C2-C3	1.424	1.417	1.409	1.419	1.404	1.336	1.335	1.405
C1-C18						1.345	1.341	
C17-C18						1.458	1.463	
C1-C2-C3	124.2	124.1	124.2	123.9	124.0	124.0	123.8	
C18-C1-C2	128.5	128.2	128.4	127.8	128.1	127.9	126.9	123.9
C17-C18-C1						123.8	123.4	127.9
\bar{d}	1.413	1.406	1.397	1.408	1.393	1.407	1.405	1.395
[g]	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	13.0	13.3	0.0
E_{rel}	–	–	–	–	23.4	1.7	0.0	–
$\delta(H(exo))$ [f]	9.8		9.7				5.8	9.3
$\delta(H(endo))$ [f]	–13.8		–15.3				–2.3	–3

[a] Stationärer Punkt mit einer imaginären Schwingungsfrequenz (8782 i). [b] Stationärer Punkt mit drei imaginären Schwingungsfrequenzen (177.7 i, 177.7 i, 172.8 i). [c] Stationärer Punkt mit einer positiven, definiten Kraftkonstantenmatrix. [d] Geometrie aus Lit. [43], NMR-Werte aus Lit. [46]. [e] Die angegebenen Werte sind über symmetrieäquivalente Strukturen gemittelt; Abstände in Å, Winkel in °, Energien in kcal mol^{–1}, chemische Verschiebungen relativ zu TMS (für die Rechnung basiert dies auf einer Extrapolation aus den Abschirmungssensoren von Referenzverbindungen, die den experimentellen Verschiebungen angepaßt wurden). [f] Theorieniveaus für die Rechnungen: BPW91/6-311G(df,p) [38, 39] bei den RHF- und NLDFT-Methoden, B3PW91/6-311G(df,p) bei den Hybridmethoden [18]. [g] Bindungslängenalternanz in pm als [Mittelwert von $d(1-2)$, $d(3-4)$, ..., $d(17-18)$] – [Mittelwert von $d(2-3)$, $d(4-5)$, ..., $d(18-1)$]; bei sechszähliger Symmetrie ist die Bindungslängenalternanz symmetriebedingt null.

eine Potentialhyperfläche mit nur einem Tal erhält. Auf diesen Theorieniveaus werden keine stationären Punkte mit D_{3h} - oder D_3 -Symmetrie gefunden. Die Korrelation berücksichtigende Rechnungen (B3PW91/dZ (2df,2p)) sagen eine Molekülgeometrie voraus, die gut mit der kürzlich von Cruickshank et al. unter der Annahme von Fehlordnung bestimmten Struktur von **1** im Kristall bei 110 K^[43] übereinstimmt. Daraus folgt, daß zur Voraussage der Molekülgeometrie mit experimenteller Genauigkeit die Korrelation berücksichtigende Methoden und komplexe Polarisationsfunktionen zwingend erforderlich sind.

Bicycloanellierungen bewirken bei Benzol und Dimethyldihydropyren eine Bindungslökalisierung.^[14,44] **1** ist ein Molekül an der Grenze des Bereichs, in dem die $(4n+2)$ -Regel von Hückel gültig ist. Dies macht es zum natürlichen Objekt weiterer Untersuchungen zur Bindungslökalisierung durch Bicycloanellierung. Symmetrieaspekte sprachen für 2,8,14-Tris(bicyclo[2.1.1]hexeno)[18]annulen **2** als zu untersuchendes Derivat von **1**.

HF/6-31G(2d,p)-Rechnungen an **2** ergeben entlang der Koordinate der Bindungslökalisierung eine Potentialhyperfläche mit zwei Tälern, wobei die exo-Stellung der Doppelbindungen 30.4 kcal mol⁻¹ günstiger ist (Tabelle 2).^[18] Dagegen sagen Me-

Tabelle 2. Berechnete Strukturparameter von **2**.

Parameter [a]	BPW91/ dZ(d)	B3PW91/ dZ(d,p)	RHF/ 6-31G(2d,p) "endo"	RHF/ 6-31G(2d,p) "exo"
C1-C2	1.426	1.429	1.334	1.460
C2-C3	1.405	1.385	1.473	1.339
C1-C18	1.383	1.365	1.443	1.326
C17-C18	1.459	1.462	1.348	1.496
C1-C2-C3	124.3	124.0	123.9	124.1
C18-C1-C2	130.5	130.1	130.4	130.0
C17-C18-C1	126.2	126.0	126.5	125.8
d	1.414	1.406	1.396	1.401
[b]	4.7	6.8	11.4	14.2
$E_{rel.}$	—	—	30.4	0.0
$\delta(H(exo))$ [c]	8.8			
$\delta(H(endo))$ [c]	-6.0			

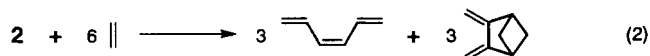
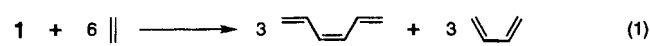
[a] Siehe [e] von Tabelle 1. [b] Siehe [g] von Tabelle 1. [c] Rechnung auf dem BPW91/6-311G(df,p)-Niveau [18].

thoden, die die dynamische Elektronenkorrelation berücksichtigen (B3PW91/dZ(d,p)), eine Potentialhyperfläche mit nur einem Tal voraus, das um eine regelmäßige, alternierende Struktur mit den Doppelbindungen in den exo-Positionen der Bicycloanellierungsstellen zentriert ist. Das Ausmaß der Bindungslökalisierung kann aus der Differenz der durchschnittlichen Bindungslängen der Doppel- und Einfachbindungen (0 pm bei **1**, 6.8 pm bei **2**) abgeleitet werden. Die Bevorzugung exo-ständiger Doppelbindungen und das Ausmaß der Bindungslökalisierung entsprechen den Resultaten, die für von Benzol und Dimethyldihydropyren abgeleitete anellierte Verbindungen erhalten wurden.^[14,44,45]

Die Bindungslökalisierung in **2** legt einen bedeutenden Verlust am Ringstrom nahe. Aus diesem Grund sollte die Anisotropie, die sich bei **1** in stark unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der inneren und äußeren Protonen widerspiegelt, bei **2** wesentlich geringer sein. DF-GIAO-Rechnungen bestätigen diese qualitativen Voraussagen (Tabelle 1 und 2): Bei **1** stimmen das für die äußeren Protonen vorausgesagte und das experimentell bestimmte Signal innerhalb von 0.4 ppm überein, dagegen mißlingt die Voraussage für die inneren Protonen auf allen angewendeten Theorieniveaus um mehrere ppm. Sondhei-

mer et al. berichteten von einer starken Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung der inneren Protonen.^[46] Die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment könnte teilweise von temperaturabhängigen Faktoren oder von einer Überbewertung des Ringstromes auf diesen Theorieniveaus herrühren. Eine Neubestimmung des Tieftemperatur-Hochfeld-NMR-Spektrums von **1** und eine Berechnung des Spektrums von Hexahydrocoronen sollten zu einer Klärung beitragen können. Unabhängig davon belegen die Rechnungen in **2** einen deutlich geringeren Ringstrom als in **1**: Der berechnete Unterschied in den chemischen Verschiebungen von exo- und endo-Protonen verringert sich von 23.6 ppm bei **1** auf 14.8 ppm bei **2** (BPW91/6-311G(df,p//BPW91/dZ(d)). Folglich ist die Bicycloanellierung direkt mit einer Bindungslökalisierung und einem Verlust an Ringstrom verknüpft.

Die aromatische Stabilisierung ist ein weiterer Faktor, der bei bindungslökalisierten Annulenen diskutiert werden muß.^[12] Die mit DF-Methoden berechnete Energie der homodesmotischen Reaktion (1) ($\Delta H = 17.95$ kcal mol⁻¹ [22.9 kcal mol⁻¹]^[47]) stimmt gut mit der experimentell ermittelten (19.0 kcal mol⁻¹) überein.^[18,31,32] Ein Vergleich der berechneten Energien der homodesmotischen Reaktionen (1) und (2) ($\Delta H = 0.8$ kcal mol⁻¹) zeigt, daß **2** bei einer ähnlichen Fragmentierungsanalyse nicht die Stabilität von **1** aufweist.



Zusammenfassend läßt sich sagen, daß der aromatische Charakter der höheren Annulene durch starke sterische Wechselwirkungen gegenüber dem von Benzol abgeschwächt wird. Eine Bicycloanellierung wie in **2** verringert darüber hinaus die geometrische Bindungslökalisierung, den Ringstrom und die Stabilisierungsenergie erheblich. Diese ungewöhnlichen strukturellen, energetischen und spektroskopischen Voraussagen sollten eine Motivation für die Synthese und Charakterisierung von **2** sein.

Eingegangen am 2. April,
veränderte Fassung am 23. Dezember 1996 [Z 8992]

Stichworte: Ab-initio-Rechnungen • Annulene • Aromatizität • Bindungslängenalternanz • Dichtefunktionalrechnungen

- [1] K. Mislow, *J. Chem. Phys.* **1952**, *20*, 1489.
- [2] E. Vogel, H. D. Roth, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 145; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 228.
- [3] R. Mitchell, *Adv. Theor. Interesting Mol.* **1983**, *1*, 135.
- [4] S. Masemune, R. T. Seidner, *Chem. Commun.* **1969**, 542.
- [5] E. E. van Tamelen, T. L. Burkoth, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 151.
- [6] E. E. van Tamelen, T. L. Burkoth, R. H. Greeley, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 6120.
- [7] F. Sondheimer, *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 81.
- [8] H. Baumann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7196.
- [9] R. C. Haddon, K. Raghavachari, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 289.
- [10] E. R. Davidson, W. T. Borden, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 67.
- [11] Y. Xie, H. F. Schaefer III, G. Liang, J. P. Bowen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1442.
- [12] H. M. Sulzbach, P. von R. Schleyer, H. Jiao, Y. Xie, H. F. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1369.
- [13] P. von R. Schleyer, H. Jiao, H. M. Sulzbach, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2093.
- [14] R. H. Mitchell, Y. Chen, V. S. Iver, D. Y. K. Lau, K. K. Baldrige, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2907.
- [15] H. Jiao, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2548; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2383.
- [16] M. Nendel, K. N. Houk, L. M. Tolbert, E. Vogel, H. Jiao, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 768; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, Nr. 7.

- [17] J. M. Schulman, R. L. Disch, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1991**, 234, 213.
- [18] Die RHF-Rechnungen wurden mit analytisch bestimmten Gradienten und den in GAMESS enthaltenen Suchalgorithmen [19] unter Verwendung der 6-31G(2d,p)-[20, 21] und dzv(2d,p)-Basissätze [22] durchgeführt. Diese Basissätze enthalten zwei Sätze von sechs d-Polarisationsfunktionen für alle Schweratome und einen Satz von p-Polarisationsfunktionen für das Wasserstoffatom. Die DF-Rechnungen mit genügend nichtlokalen Potentialen wurden unter Verwendung des Formalismus von CADPAC [23] und G94 [24] und des d95(ndmf,qp)-Basissatzes [25] mit $n = 1, 2$, $m = 0, 1$ und $q = 0-2$ durchgeführt. Außerdem wurde eine Vielzahl von Funktionalen für die Geometrieoptimierung von **1** genutzt, darunter BPW91 [26, 27], B3PW91 [28] und B3PLYP [27, 28], um ein geeignetes Theorieniveau festzulegen, bevor mit den aufwendigeren Rechnungen für **2** fortgefahren wurde. Die DF-Resultate wurden mit den Ergebnissen des gängigen MP2-Verfahrens [29, 30], das ebenfalls die dynamische Korrelation berücksichtigt, verglichen. Dabei zeigte sich, daß sich DF- und MP2-Methoden gleichartig verhielten – die Genauigkeit hing mehr von der Qualität des Basissatzes ab. Aus den Ergebnissen für **1** folgerten wir, daß es unter ökonomischen Gesichtspunkten am sinnvollsten war, die Geometrieoptimierung für **2** auf dem BPW91/dZ(d)-Niveau durchzuführen. Berechnungen der Schwingungsfrequenzen wurden dort durchgeführt, wo sie für eine Feststellung der Eigenschaften der gefundenen Minima notwendig waren. Der quantitative Wert der aromatischen Stabilisierung wurde unter Verwendung eines von vielen möglichen Reaktionswegen für die Bindungstrennung [31, 32] abgeschätzt. Wir hatten früher schon festgestellt, daß das resultierende qualitative Bild weitgehend unabhängig vom gewählten Weg ist [33, 34]. Zusätzlich wurden die NMR-Abschirmungstensoren für die vollständig optimierten Strukturen auf ausgewählten Theorieniveaus mit der Gauge-Independent-Atomic-Orbital(GIAO)-Methode [35–37] berechnet. Wie für die Geometrieoptimierungen wurden für die NMR-Rechnungen an [18]Annulen **1** mehrere Basissätze verwendet, und wir stellten Selbstkonsistenz der Ergebnisse auf diesen Niveaus fest. Diese Basissätze sind notwendig, um die NMR-Eigenschaften von Molekülen mit derartig komplexen Wechselwirkungen richtig zu beschreiben [40–42].
- [19] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, S. T. Elbert, *J. Comput. Chem.* **1993**, 14, 1347.
- [20] R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1971**, 54, 724.
- [21] W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 2257.
- [22] T. H. Dunning, Jr., P. J. Hay, *Methods of Electronic Structure Theory*, Plenum, New York, **1977**, S. 1–17.
- [23] R. D. Amos, J. E. Rice, *The Cambridge Analytical Derivatives Package*, Cambridge, **1995**.
- [24] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. A. 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, **1994**.
- [25] T. H. Dunning, Jr., P. J. Hay, *Modern Theoretical Chemistry*, Plenum, New York, **1976**, S. 1–28.
- [26] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098.
- [27] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, 45, 13244.
- [28] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- [29] S. Saebø, J. Almlöf, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 154, 83.
- [30] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, 46, 618.
- [31] P. George, M. Trachman, C. W. Bock, A. M. Bret, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1976**, 1222.
- [32] B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 7500.
- [33] K. K. Baldridge, M. S. Gordon, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 271, 369.
- [34] K. K. Baldridge, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4204.
- [35] R. Ditchfield, *J. Mol. Phys.* **1974**, 27, 789.
- [36] R. McWeeny, *Phys. Rev.* **1962**, 126, 1028.
- [37] F. London, *J. Phys. Radium (Paris)* **1937**, 8, 397.
- [38] A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 5639.
- [39] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 650.
- [40] T. Onak, M. Diaz, M. Barfield, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 1403.
- [41] S. A. Perera, R. J. Bartlett, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 8476.
- [42] M. Barfield, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2862.
- [43] S. Gorter, R. Rutten-Keulemans, M. Krever, C. Romers, D. W. J. Cruickshank, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1995**, 51, 1036.
- [44] H.-B. Bürgi, K. K. Baldridge, K. Hardcastle, N. L. Frank, P. Gantzel, J. S. Siegel, J. Ziller, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1575; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1454.
- [45] S. Shaik, S. Zihlberg, Y. Haas, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 211.
- [46] Y. Gaoni, A. Melera, F. Sondheimer, R. Wolovsky, *Proc. Soc. London A* **1964**, 397.
- [47] Der Energiewert in eckigen Klammern schließt Korrekturen für die thermische Energie und die skalierte Nullpunktsenergie von **1** ein.

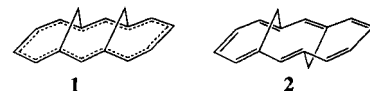
Die Bindungslokalisierungsenergien der aromatischen Bismethano[14]annulene**

Maja Nendel, Kendall N. Houk,* L. M. Tolbert, Emanuel Vogel, Haijun Jiao und Paul von Ragué Schleyer*

Neue Entwicklungen auf experimentellem wie auf theoretischem Gebiet haben das Konzept der Aromatizität wieder in den Mittelpunkt des Interesses gerückt.^[1] Während Substituenten gefunden wurden, durch die Benzol in Richtung einer cyclohexatrienartigen Struktur verzerrt wird,^[2] dauern Auseinandersetzungen über die eigentliche Ursache der Bindungslängenaquivalenz in aromatischen Verbindungen an.^[3] Zwar werden häufig elektronenkorrelierte ab-initio-Methoden benutzt, um Strukturen und Energien delokalisierte Systeme vorherzusagen,^[4, 5] doch sind auch Beispiele bekannt, bei denen sowohl MP2-Rechnungen als auch die Dichtefunktionaltheorie fehlerhafte Ergebnisse liefern.^[6, 7]

In dieser Arbeit wenden wir uns zwei grundlegenden Fragen zu: Wieviel Energie ist erforderlich, um aromatische Systeme mit gleichen Bindungslängen in Strukturen mit alternierenden Doppel- und Einfachbindungen zu verzerren? Ändert diese Lokalisierung der Bindungslängen auch die magnetischen Eigenschaften,^[1] wenn eine effektive Überlappung der cyclisch angeordneten π -Orbitale erhalten bleibt? Außerdem berichten wir darüber, daß qualitativ hochwertige Rechnungen, von denen üblicherweise verlässliche Voraussagen erwartet werden, zu unausgewogenen Beschreibungen lokalisierter Polyolefine führen können. Wird dieser Umstand vernachlässigt, sind fehlerhafte Interpretationen und Voraussagen die Folge.

Die erstmals von Vogel et al.^[8, 9] synthetisierten isomeren *syn*- und *anti*-Bismethano[14]annulene **1** bzw. **2** haben erstaunlich unterschiedliche Geometrien und magnetische Eigenschaften; der Bindungscharakter kann am besten durch die hier gezeigten Formeln wiedergegeben werden.



Das *syn*-Isomer **1** hat nahezu gleiche C-C-Doppelbindungslängen (Röntgenstrukturdaten: $r = 1.37-1.42 \text{ \AA}$ oder $1.39 \pm 0.03 \text{ \AA}$),^[10] während das 2-Methoxycarbonylderivat des *anti*-Isomers **2** alternierende Einfach- und Doppelbindungen längs des Perimeters aufweist ($r = 1.34-1.50 \text{ \AA}$ bzw. $1.42 \pm 0.08 \text{ \AA}$).^[11] Für das *syn*-Isomer **1** findet man einen starken diamagnetischen

[*] Prof. Dr. K. N. Houk, M. Nendel

Department of Chemistry and Biochemistry
University of California, Los Angeles
Los Angeles, CA 90095-1569 (USA)
Telefax: Int. + 310/206-1843
E-mail: houk@chem.ucla.edu

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. + 9131/85-9132

Prof. Dr. L. M. Tolbert

School of Chemistry and Biochemistry
Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA (USA)

Prof. Dr. E. Vogel

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

[**] An der UCLA wurde diese Arbeit von der National Science Foundation und dem San Diego Supercomputer Center, in Erlangen vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Volkswagen-Stiftung sowie von der Convex Computer Corporation gefördert. Unterstützung durch die Alexander-von-Humboldt-Stiftung hat die Zusammenarbeit ermöglicht.