

Isolierung und röntgenstrukturanalytische Charakterisierung einer stabilen Selenensäure**

Toshiyuki Saiki, Kei Goto und Renji Okazaki*

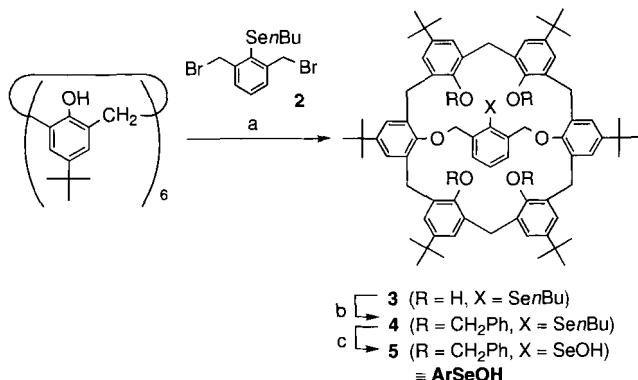
Selenensäuren (RSeOH) spielen bei Oxidationen und Reduktionen von Organoselenverbindungen eine zentrale Rolle, etwa bei der *syn*-Eliminierung von Selenoxiden, der Reduktion von Seleninsäuren und der Oxidation von Selenolen und Diseleniden.^[1] Auch aus biologischer Sicht sind sie von großem Interesse, wie aus den vielen Berichten hervorgeht, nach denen eine Selenensäure ein Intermediat im Katalysezyklus von Glutathion-Peroxidase^[2] und deren synthetischen Modellverbindungen^[3] ist. Trotz ihrer Bedeutung ist viel vom vorhandenen Wissen auf indirekte und spekulative Weise zusammengetragen worden, was an der extremen Instabilität liegt: So ist bekannt, daß Selenensäuren schnell zu den entsprechenden Diseleniden und Seleninsäuren disproportionieren. Mehrere Arenselenensäuren konnten durch Koordination an *ortho*-Nitro-,^[4] -Carbonyl-,^[5] oder -Aminogruppen^[3c] so stabilisiert werden, daß der Nachweis in Lösung gelang.^[6] Sogar die 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylgruppe, eine der sterisch anspruchsvollsten Schutzgruppen, konnte die Disproportionierung einer Selenensäure nicht verhindern.^[7] So ließ sich bisher keine Selenensäure rein isolieren,^[8] und auf die Entwicklung einer neuen Methode zur Stabilisierung dieser wichtigen, aber schwer faßbaren Spezies ist lange gewartet worden.

Wir berichten hier über Synthese und Struktur der ersten isolierbaren Selenensäure, wobei wir das kürzlich entwickelte 1,4-verbrückte Calix[6]aren 1^[9, 10] als Reaktionsplattform nutzten; beispielhaft konnten wir die Nützlichkeit zur Stabilisierung einer reaktiven Spezies am Einbau einer Sulfensäuregruppe ($X = \text{SOH}$) in das Calixaren 1 zeigen.^[9b]

Die Reaktion von *p*-*tert*-Butylcalix[6]aren mit dem Selenid 2 unter basischen Bedingungen lieferte das verbrückte Calix[6]aren 3, das eine Butylselenylgruppe an der Brücke aufweist (Schema 1). Nach der Umsetzung von 3 mit Benzylbromid

in Gegenwart von NaH wurde der Tetrabenzylether 4 als Hauptprodukt erhalten. Oxidation von 4 mit *m*-Chlorperbenzoësäure (*m*CPBA) und Thermolyse in Toluol (80°C , 2 h) führten zur Selenensäure 5, die nach chromatographischer Reinigung an Silicagel in Form farbloser Kristalle isoliert wurde (Ausb. 74%).

Die Verbindung 5 wurde vollständig durch NMR- und IR-Spektroskopie sowie massenspektrometrisch (FAB-MS) und elementaranalytisch charakterisiert. Das ^{77}Se -NMR-Spektrum (CDCl_3) wies ein Signal bei $\delta = 1134$ auf, und im ^1H -NMR-Spektrum lag das Signal des Hydroxylprotons bei $\delta = -0.05$ (schneller Austausch mit D_2O), was darauf hinweist, daß es durch den Calix[6]aren-Makrocyclus stark abgeschirmt ist. Das



Schema 1. Synthese der Selenensäure 5. a) KOH, THF/DMF (80%); b) NaH, PhCH_2Br , THF/DMF (59%); c) *m*CPBA, CH_2Cl_2 , dann Toluol, 80°C , 2 h (74%).

^1H -NMR-Spektrum von 5 ist vollständig mit der *cone*-Konformation in Einklang und verändert sich bis 130°C kaum; es hat im wesentlichen dieselben Merkmale wie das Spektrum des Bromid-Analogons in der *cone*-Konformation ($\text{X} = \text{Br}$ anstatt SeOH), über das wir kürzlich berichtet haben.^[9d] Die Bande der OH-Schwingung im IR-Spektrum (CH_2Cl_2) bei 3523 cm^{-1} weist auf das Fehlen stärkerer intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen hin.

Die Struktur von 5 wurde röntgenographisch bestimmt (Abb. 1).^[11] Dies ist die erste Röntgenstrukturanalyse einer Selenensäure. Die SeOH-Gruppe befindet sich tief im Hohlraum

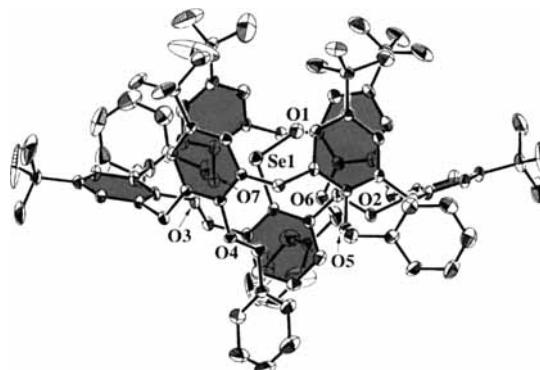


Abb. 1. ORTEP-Ansicht der Struktur von 5 im Kristall (Schwingungsellipsoide für 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die aromatischen Ringe des Calix[6]aren-Makrocyclus und der verbrückenden Einheit sind dunkelgrau unterlegt.

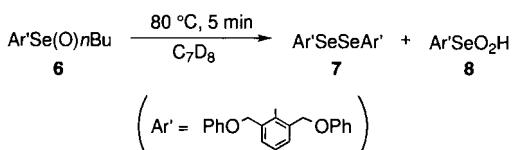
des in der *cone*-Konformation vorliegenden *p*-*tert*-Butylcalix[6]aren-Makrocyclus, wodurch intermolekulare Reaktionen, die zur Zersetzung führen würden, offensichtlich sehr erschwert sind. Der Abstand zwischen den Selenatomen benachbarter Moleküle beträgt mehr als 10 \AA , es gibt also zwischen den SeOH-Gruppen keine Wechselwirkungen. Die Se1–O1-Bindungsänge beträgt $1.763(7) \text{ \AA}$ und ist damit nahezu so lang wie die Se–O-Einfachbindung in Benzolseleninsäure.^[12] Die Abstände zwischen O1 und O2–O7 liegen zwischen 3.88 und 6.21 \AA und sind somit viel größer als der Durchschnittswert wasserstoffverbrückter O–O-Kontakte (2.72 \AA).^[13] Dies verdeutlicht, daß auch im Feststoff zwischen der OH-Gruppe und den Atomen O2–O7 keine Wasserstoffbrückenbindungen vorhanden sind. Der Se1–O3-Abstand beträgt 2.64 \AA und ist damit bedeutend kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien (3.42 \AA).^[14] Die Atome O3, Se und O1 sind fast linear angeordnet (Bindungswinkel 168°). Dies weist auf nichtbindende Wechselwirkungen hin.

[*] Prof. Dr. R. Okazaki, Dr. T. Saiki, Dr. K. Goto
Department of Chemistry, Graduate School of Science
The University of Tokyo
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113 (Japan)
Telefax: Int. + 3/5800-6899
E-mail: okazaki@chem.s.u-tokyo.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde teilweise durch das japanische Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur (Fördernummern 08454197 und 08740487) gefördert. Wir danken der Tosoh Akzo, Tokio, für die großzügigen Spenden an Alkyllithiumverbindungen.

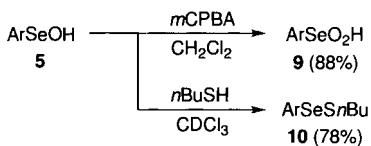
kungen zwischen dem Se1- und dem O3-Atom in festem **5** hin.^[15]

Die Selenensäure **5** ist sowohl im Kristall als auch in Lösung bemerkenswert stabil: Nicht einmal nach fünfständigem Erhitzen auf 120 °C hatte sich in CDCl₂/CDCl₂ gelöstes **5** zersetzt. In Anbetracht der Tatsache, daß sogar 2,4,6-*tert*-Butylbenzolselenensäure innerhalb von zwei Stunden in vierproz. D₂O/CD₃CN bei 25 °C vollständig disproportioniert, ist die Stabilität von **5** bemerkenswert. Um die Ursache dieser Stabilität zu klären, wurde mit dem nicht makrocyclischen Selenoxid **6** ein Kontrollexperiment durchgeführt (Schema 2). Nach fünfminütigem Erhitzen auf 80 °C in [D₈]Toluol zersterte sich **6** unter Bildung des Diselenids **7** und der Seleninsäure **8**, wobei intermediäre Selenensäure Ar'SeOH nicht nachgewiesen werden konnte. Nach dem Trennen ließen sich **7** und **8** in 59% bzw. 28% Ausbeute



Schema 2. Kontrollexperiment mit dem Selenoxid **6**.

isolieren. Diese Ergebnisse machen klar, daß die hohe Stabilität von **5** durch die sterische Abschirmung und nicht durch die Koordination durch den *ortho*-Substituenten bedingt ist. Die Reaktion von **5** mit *m*CPBA (1.2 Äquiv.) und 1-Butanthiol (10 Äquiv.) lieferte, wie in Schema 3 gezeigt ist, die Seleninsäure **9** (88%) bzw. das Selanylulfid **10** (78%). **5** behält seine typische Reaktivität also, obwohl es so beispiellos stabil ist.



Schema 3. Reaktionen von **5**.

Durch Verwendung des verbrückten Calix[6]arengerüsts konnte erstmals eine isolierbare Selenensäure synthetisiert werden. Ebenso konnte erstmals die Struktur einer Selenensäure röntgenographisch bestimmt werden. Diese stabile Verbindung sollte es ermöglichen, die Chemie von Selenensäuren direkt aufzuklären.

Experimentelles

Zu einer Lösung aus 282 mg **4** (0.18 mmol) in 5 mL CH₂Cl₂ wurde eine Lösung aus *m*CPBA (80%, 47 mg, 0.22 mmol) in 4 mL CH₂Cl₂ bei 0 °C gegeben. Nach zweistündigem Röhren bei dieser Temperatur wurde die Mischung mit fünfsproz. wäßriger NaHCO₃-Lösung gewaschen und über wasserfreiem MgSO₄ getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in 9 mL Toluol 2 h auf 80 °C erhitzt. Nach dem Entfernen des Solvens wurde der Rückstand chromatographisch (SiO₂, CHCl₃:Hexan 1:1) gereinigt, wobei 204 mg **5** (74%) in Form farbloser Kristalle erhalten wurden. Schmp. 168 °C (Zers.); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = -0.05 (s, 1 H; SeOH), 1.04 (s, 36 H; *t*Bu), 1.44 (s, 18 H; *t*Bu), 3.24 (d, ²J = 14.3 Hz, 2 H; ArCH₂Ar), 3.34 (d, ²J = 15.3 Hz, 4 H; ArCH₂Ar), 4.21 (s, 4 H; ArCH₂OAr), 4.47 (d, ²J = 11.9 Hz, 4 H; PhCH₂O), 4.500 (d, ²J = 14.3 Hz, 2 H; ArCH₂Ar), 4.501 (d, ²J = 15.3 Hz, 4 H; ArCH₂Ar), 4.58 (d, ²J = 11.9 Hz, 4 H; PhCH₂O), 6.44 (t, ³J = 7.3 Hz, 1 H), 6.81 (d, ⁴J = 2.3 Hz, 4 H), 6.99–7.007 (m, 8 H), 7.012 (d, ³J = 7.3 Hz, 2 H), 7.08–7.11 (m, 8 H), 7.13–7.17 (m, 4 H), 7.20 (d, ⁴J = 2.3 Hz, 4 H), 7.29 (s, 4 H); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 26.9 (t, 31.3 (t), 31.5 (q), 31.7 (q), 34.17 (s), 34.19 (s), 72.7 (t), 74.7 (t), 124.2 (d), 124.7 (d), 125.9 (d), 126.0 (d), 127.0 (d), 127.5 (d), 127.9 (d), 128.5 (d), 131.9 (s), 132.1 (s), 133.8 (s), 135.1 (s), 137.7 (s), 137.9 (s), 144.4 (s), 145.6 (s), 152.2 (s), 152.6 (s); ⁷⁷Se-NMR

(95 MHz, CDCl₃): δ = 1134; IR (CH₂Cl₂): ν = 3523 cm⁻¹ (OH); HR-MS (FAB): ber. für C₁₀₂H₁₁₄O₇⁸⁰Se: 1530.7730, gef.: 1530.7737; Elementaranalyse (%): ber. für C₁₀₂H₁₁₄O₇Se · H₂O: C 79.09, H 7.55, Se 5.10, gef.: C 79.31, H 7.53, Se, 4.72. Die NMR-Signale wurden anhand von HH-COSY- und CH-COSY-Spektren sowie NOE-Differenzspektren zugeordnet.

Eingegangen am 5. Mai 1997 [Z 10412]

Stichwörter: Calixarene · Selen · Sterische Abschirmung · Strukturaufklärung

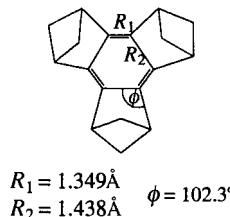
- [1] Übersichtsartikel: a) *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds, Vol. 1 und 2* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, 1986 bzw. 1987; b) *Organoselenium Chemistry* (Hrsg.: D. Liotta), Wiley, New York, 1987; c) P. D. Magnus in *Comprehensive Organic Chemistry, Vol. 3* (Hrsg.: D. N. Jones), Pergamon, Oxford, 1979, S. 491–538.
- [2] a) L. Flohé in *Free Radicals in Biology, Vol. V* (Hrsg.: W. A. Pryor), Academic Press, New York, 1982, S. 223–254; b) H. E. Ganter, R. J. Kraus, *Methods Enzymol.* **1984**, *107*, 593–602.
- [3] a) T. G. Back, B. P. Dyck, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2079–2083; b) L. Engman, C. Andersson, R. Morgenstern, I. A. Cotgreave, C. M. Andersson, A. Hallberg, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 2929–2938; c) M. Iwaoka, S. Tomoda, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2557–2561, zit. Lit.
- [4] a) O. Behaghel, W. Müller, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1935**, *68*, 1540–1549; b) H. Rheinboldt, E. Giesbrecht, *Chem. Ber.* **1955**, *88*, 666–678; c) 1037–1042; d) 1974–1978.
- [5] a) O. Behaghel, W. Müller, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1934**, *67*, 105–108; b) W. Jenny, *Helv. Chim. Acta* **1958**, *41*, 317–326; c) H. Rheinboldt, E. Giesbrecht, *Chem. Ber.* **1956**, *89*, 631–636; d) H. J. Reich, C. A. Hoeger, W. W. Willis, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2936–2937.
- [6] Obwohl vor einigen recht stabilen Selenensäuren behauptet wurde [4, 5c], daß sie isolierbar seien, ergaben Neuuntersuchungen der Strukturen der isolierten Produkte, daß es sich nicht um Selenensäuren, sondern um die entsprechenden Selenensäureanhydride handele: a) H. J. Reich, W. W. Willis, Jr., S. Wollowitz, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 3319–3322; b) J. L. Kice, F. McAfee, H. Slebocka-Tilk, *ibid.* **1982**, *23*, 3323–3326.
- [7] H. J. Reich, C. P. Jasperse, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2389–2390.
- [8] Mögliche Ausnahmen sind Anthrachinonselenensäuren [5a, b], deren Strukturaufklärungen nur auf Elementaranalysen und UV/Vis-Spektren beruhen.
- [9] a) N. Tokitoh, T. Saiki, R. Okazaki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1899–1900; b) T. Saiki, K. Goto, N. Tokitoh, R. Okazaki, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2924–2925; c) T. Saiki, K. Goto, N. Tokitoh, M. Goto, R. Okazaki, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4039–4042; d) T. Saiki, K. Goto, R. Okazaki, *Chem. Lett.* **1996**, 993–994. Ähnliche Verbindungen: e) K. Goto, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1202–1203; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1124–1126; f) K. Goto, M. Holler, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1460–1461.
- [10] Kürzlich wurden auch verbrückte Calix[6]arene von Lüning et al. beschrieben, die eine funktionelle Gruppe an der Brücke enthalten: a) H. Ross, U. Lüning, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2723–2725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2555–2557; b) *Liebigs Ann.* **1996**, *1367*–1373; c) *Tetrahedron* **1996**, *52*, 10879–10882.
- [11] Kristallstrukturanalyse von **5**: C₁₀₂H₁₁₄O₇Se, *M*_r = 1530.98, Kristallabmessungen 0.80 × 0.30 × 0.20 mm³, triklin, Raumgruppe *P*₁, *a* = 12.949(4), *b* = 28.743(8), *c* = 12.230(2) Å, *α* = 96.90(2), *β* = 101.55(2), *γ* = 78.70(2)°, *V* = 4357(1) Å³, *Z* = 2, *p*_{ber.} = 1.167 g cm⁻³, *θ*_{max} = 55.2°. Die Intensitätsdaten wurden bei 296 K auf einem Rigaku-AFC5R-Diffraktometer mit MoK_α-Strahlung (*λ* = 0.71069 Å) im ω-Scan-Modus gesammelt. Von den 20951 Reflexen waren 20064 unabhängig. Der lineare Absorptionskoeffizient *μ* für MoK_α-Strahlung beträgt 4.9 cm⁻¹. Eine empirische Absorptionskorrektur wurde mit dem DIFABS-Programm [16] durchgeführt und lieferte Transmissionsfaktoren zwischen 0.81 und 1.00. Lorentz- und Polarisationskorrekturen wurden durchgeführt. Die Struktur wurde mit Schweratom-Patterson-Methoden (PATTY [17]) gelöst und unter Verwendung von Fourier-Techniken weiter bearbeitet (DIRDIF94 [18]). Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome, ausgenommen das der SeOH-Gruppe, wurden in die Berechnung eingeschlossen, aber nicht verfeinert. Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Verfeinerungen gegen *F*, gewichtet mit 1/σ²(*F*), lieferte *R* = 0.063 und *wR* = 0.066 für 5001 beobachtete Reflexe [*I*>3.00σ(*I*)] und 991 variable Parameter. Die max./min. Restelektronendichte betrug 0.81/−0.55 e Å⁻³. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100401“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).
- [12] J. H. Bryden, J. D. McCullough, *Acta Crystallogr.* **1954**, *7*, 833–838.
- [13] L. N. Kuleshova, P. M. Zorkii, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1981**, *37*, 1363–1366.
- [14] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.

- [15] Die Wechselwirkungen zwischen einem zweiwertigen Selenatom und einer Aminogruppe sind detailliert untersucht worden: a) M. Iwaoka, S. Tomoda, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1992**, *67*, 125–130; b) *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8077–8084. Siehe auch Lit. [3c].
 [16] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 158–166.
 [17] P. T. Beurskens, G. Admiraal, G. Beurskens, W. P. Bosman, S. Garcia-Granda, R. O. Gould, J. M. M. Smits, C. Smykalla, *The DIRIDIF program system, Technical Report of the Crystallography Laboratory*, Universität Nijmegen, Niederlande, **1992**.
 [18] P. T. Beurskens, G. Admiraal, G. Beurskens, W. P. Bosman, R. de Gelder, R. Israel, J. M. M. Smits, *The DIRIDIF program system, Technical Report of the Crystallography Laboratory*, Universität Nijmegen, Niederlande, **1994**.

Läßt sich die Frage nach der Tendenz des π -Elektronensystems von Benzol zur Abweichung von der D_{6h} -Symmetrie mit Hilfe von Strukturobservablen beantworten?**

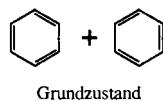
Avital Shurki und Sason Shaik*

Bisher wurden viele Berechnungen durchgeführt, die beweisen sollten, daß die endgültige D_{6h} -Symmetrie von Benzol vom σ -Gerüst bestimmt wird, während die π -Elektronen eine davon abweichende, D_{3h} -symmetrische Struktur bilden.^[1] Doch ohne experimentelle Größen, die die Vorstellung einer solchen π -Elektronendichteverzerrung stützen, sind diese Aussagen nur von begrenztem Wert. Wie vor kurzem gezeigt werden konnte, ist die Frequenz der b_{2u} -symmetrischen Schwingung im angeregten $^1B_{2u}$ -Zustand eine für diesen Zweck geeignete Observable,^[1b, 2] aber zusätzlich wäre eine eher „chemische“ Observable wie die Molekülstruktur wünschenswert. Die faszinierenden Synthesen von Cyclohexatrienomotiven^[3, 4] wie **1**,^[3b] bei denen starke Bindungslängenalternanz auftritt, schufen nun die Voraussetzung dafür, eine Beziehung zwischen Molekülstruktur und π -Elektronendichteverzerrung herzustellen und daraus wiederum Strukturvorhersagen abzuleiten.

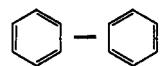


$R_1 = 1.349 \text{ \AA}$ $\phi = 102.3^\circ$
 $R_2 = 1.438 \text{ \AA}$

Unser Ansatz, die erforderliche Beziehung zwischen π -Elektronendichteverzerrung und Strukturcharakteristika zu knüpfen, beruht auf den Strukturmerkmalen des Grundzustands und des angeregten $^1B_{2u}$ -Zustands von Benzol. Diese beiden Zustände eines Benzolderivats werden als bindende bzw. antibindende Kombination der Kekulé-Strukturen beschrieben (Schema 1).^[1b, 5] Sie sind also das Ergebnis einer vermiedenen Kreuzung, d.h. sie folgen aus einem resonanten Mischen entlang der zu Bindungslängenalternanz führenden Schwingungsmoden (b_{2u} für Benzol^[1b]). Als Zwillingszustände sollten sie sich entlang dieser Schwingungsmoden wie Bild und Spiegelbild verhalten. Wir haben deshalb die Eigenschaften dieser beiden Zustände für



Grundzustand



angeregter Zustand vom $^1B_{2u}$ -Typ

Schema 1. Beschreibung des Grundzustands und des $^1B_{2u}$ -Zustands von Benzol als Linearkombination von Kekulé-Strukturen.

die Zielmoleküle **1**^[3b] und **2**^[8] berechnet.^[6] Die Grundzustände ($^1A'_1$ bzw. $^1A'$) wurden auf dem Restricted-Hartree-Fock(RHF)-Niveau, dem Møller-Plesset-Niveau MP2 und dem Hybrid-Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Niveau B3LYP berechnet.^[9] Die Berechnungen mit den beiden letzten Methoden sollten sicherstellen, daß die Lokalisierung der Bindungen nicht auf Unzulänglichkeiten der RHF-Methode zurückzuführen ist. Die $^1B_{2u}$ -ähnlichen angeregten Zustände ($^1A'_1$ bzw. $^1A'$) wurden mit Konfigurationswechselwirkungsmethoden unter Berücksichtigung von Einfachanregungen (CIS) berechnet, was sich für derartige Zustände bereits als nützlich erwiesen hatte.^[10] Die Ergebnisse für **1** sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

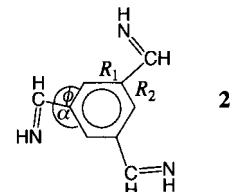


Tabelle 1. Experimentell bestimmte und berechnete Winkel ϕ [$^\circ$], Bindungslängen R_1 und R_2 [\AA] und Bindungslängenalternanzen ΔR von **1** in Grund- und angeregtem Zustand[a].

Nr.	Methode	ϕ	R_1	R_2	ΔR
<i>Grundzustand ($^1A'_1$)</i>					
1	Röntgenbeugung[3b]	102.3	1.349	1.438	0.089
2	HF/STO-3G	101.6	1.339	1.448	0.109
3	HF/6-31G	102.0	1.346	1.443	0.097
4	HF/6-31G(d)[3b]	101.8	1.344	1.440	0.096
5	HF/6-31G(dp)	101.8	1.342	1.441	0.099
6	MP2/6-311G(dp)[b]	102.2	1.377	1.431	0.054
7	B3LYP/6-311G(dp)[b]	102.0	1.361	1.440	0.079
<i>angeregter Zustand ($^1A'_1$)</i>					
8	CIS/STO-3G	102.1	1.411	1.428	0.017
9	CIS/6-31G	102.4	1.406	1.426	0.020
10	CIS/6-31G(d)	102.3	1.407	1.419	0.012
11	CIS/6-31G(dp)	102.3	1.407	1.419	0.012

[a] Zur Definition von R_1 , R_2 und ϕ siehe die Formel von **1**; $\Delta R = R_2 - R_1$.

[b] Nahezu identisch mit den Ergebnissen der MP2- und DFT-Berechnungen in Lit. [3b]. [c] Dieser Zustand entspricht dem angeregten $^1B_{2u}$ -Zustand von Benzol (Schema 1).

In Einklang mit dem experimentellen Befund (Nr. 1) und den Ergebnissen früherer Berechnungen^[3b, c] belegen unsere Werte (Nr. 2–7), daß im Grundzustand von **1** signifikante Bindungslängenalternanz auftritt. Im angeregten $^1A'_1$ -Zustand dagegen weisen die Berechnungen auf eine sehr geringe Bindungslängenalternanz hin (Nr. 8–11); sie ist etwa eine Größenordnung kleiner als die im Grundzustand. Es ist daher offensichtlich, daß in **1** der $^1B_{2u}$ -ähnliche angeregte Zustand, der durch $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung entsteht, nahezu symmetrisch ist und nicht die Cyclohexatrienstruktur des Grundzustands hat. Was sind die Ursachen für diesen Strukturwechsel?

Schema 2 bietet eine mögliche Erklärung für das Verhalten der beiden Zustände. In Schema 2a ist das Verhalten der nur die π -Elektronen umfassenden Kekulé-Strukturen K_1 und K_2 von **1** entlang der Schwingungsmoden, die zu Bindungslängenalternanz führt, gezeigt.^[1b] Die gestrichelten Linien beschreiben die Situation für Benzol, bei dem sich die Kekulé-Strukturen bei $R_1 = R_2$ ($\Delta R = 0$) schneiden. In **1** liegen die C–H-Bindungen der bicycli-

[*] Prof. S. Shaik, A. Shurki
Department of Organic Chemistry
and

The Lise Meitner-Minerva Center for Computational Quantum Chemistry
The Hebrew University, 91904 Jerusalem (Israel)
Telefax: Int. + 972/6585345
E-mail: sason@shiva02.ch.huji.ac.il

[**] Diese Arbeit wurde von der Israel Science Foundation, gegründet von der Israel Academy of Sciences and Humanities, gefördert.