

Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Sm-C1 2.625(5), Sm-C2 2.631(5), Sm-O1 2.367(3), Sm-O2 2.387(3), Sm-O3 2.093(3), C21-O3 1.346(6); C1-Sm-O1 66.10(13), C1-Sm-C2 142.33(15), C1-Sm-O3 105.81(14), O3-Sm-O1 107.93(13), C2-Sm-O3 111.67(14), O2-Sm-O3 99.12(12).

ist.^[7] Ähnlich verkürzt, um etwa 0.17 Å, sind in **2** auch der Sm-O1- und der Sm-O2-Abstand (2.367(3) bzw. 2.387(3) Å). Dies weist deutlich darauf hin, daß **2** ein Sm^{III}-Komplex eines Ketylradikalions ist. Auch die Bindungslängen und -winkel des Benzophenon-Liganden, die denen des Fluorenons in **3** sehr ähnlich sind,^[12] stützen dies. Das Fehlen von Benzophenon-Signalen im ¹H-NMR-Spektrum von **2** ist ebenfalls in Einklang mit dem Vorliegen eines Ketylradikalions mit delokalizierter Ladung.

Im Unterschied zu **3** wurden keine Veränderungen von **2** beim Lösen in nichtkoordinierenden Solventien wie Petrolether oder Methylcyclohexan beobachtet. Möglicherweise verhindern die sterisch anspruchsvollen Liganden in **2** weitere Reaktionen.

Experimentelles

1: In 30 mL THF gelöstes K[Si(Me)₃]₂(SiMe₂OMe)] (0.99 g, 3.45 mmol) wurde zu einer Lösung aus [SmI₃(thf)₂] (0.97 g, 1.77 mmol) und 20 mL THF gegeben. Die Mischung wurde drei Tage bei Raumtemperatur gerührt, dann wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 40 mL Methylcyclohexan extrahiert. Der Extrakt wurde filtriert, das Filtrat auf 10 mL eingeeignet und dann 12 h bei –30°C aufbewahrt; dabei bildeten sich dunkelgrüne Kristalle von **1**. Ausbeute 0.90 g (71%). Schmp. 120°C (Zers.); Elementaranalyse ber. für C₂₄H₄₂O₃Si₆Sm: C 40.14, H 8.71; gef: C 39.23, H 8.81; ¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 25°C): δ = –9.22 (s, 6 H, SiMe₃), –7.06 (s, 3 H, MeO), 4.28 (s, 18 H, SiMe₃), 6.94 (br. s, 2 H, THF), 19.29 (br. s, 2 H, THF); EI-MS (70 eV): *m/z* (%): 648(18) [M^+ – THF], 249(20) [C(SiMe₃)₂(SiMe₂OMe) (R)], 233(100) [RH – Me], 217(30) [RH – MeO], 73(90) [Me₂Si].

2: Eine Lösung aus Benzophenon (0.01 g, 0.2 mmol) und 5 mL Petrolether (Siedebereich 40–60°C) wurde zu einer Lösung von **1** (0.15 g, 0.21 mmol) im gleichen Lösungsmittel (15 mL) gegeben. Die Mischung wurde 1 h gerührt, dann wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde aus 2 mL kaltem (–30°C) Methylcyclohexan umkristallisiert; dabei fiel **2** in Form tiefpurpurfarbener Kristalle an. Ausbeute 0.08 g (69%). Schmp. 105°C (Zers.); ¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 25°C): δ = –1.81 (s, 3 H, OMe), –0.12 (br. s, 18 H, SiMe₃), 3.25 (br. s, 6 H, SiMe₂).

Eingegangen am 9. Juni 1997 [Z 10525]

Stichwörter: Alkylverbindungen · Ketone · Radikalationen · Samarium · Silicium

[1] a) W. J. Evans, *Polyhedron* **1987**, *6*, 803–835; b) F. T. Edelmann, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2647–2669; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2466–2488.

[2] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, K. Izod, J. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12071–12072.

[3] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, K. Izod, Z.-R. Lu, J. D. Smith, *Organometallics* **1996**, *15*, 4783–4790.

[4] Kristallstrukturanalyse von C₂₄H₄₂O₃Si₆Sm **1**: $M_r = 717.6$, Kristallabmessungen 0.28 × 0.16 × 0.12 mm³, monoklin, Raumgruppe P2₁, $a = 9.4931(9)$, $b = 16.5417(16)$, $c = 12.3227(12)$ Å, $\beta = 106.773(3)$ °, $V = 1852.7(3)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.286$ g cm^{–3}, Mo_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), $\mu = 1.80$ mm^{–1}, $T = 160$ K. 11 830 Reflexe (davon 6524 unabhängig, $R_{\text{int.}} = 0.0267$, $2\theta < 56.8^\circ$) wurden mit einem Siemens-SMART-CCD-Flächendetektor-Diffraktometer in 0.3°-Schritten von ω gemessen; semiempirische Absorptionskorrektur (Durchlässigkeit 0.621–0.789). Strukturlösung mit Schweratommethoden, Verfeinerung gegen F^2 für alle Daten (G. M. Sheldrick, SHELXTL-Handbuch, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, USA, 1994) bis zu $R_w = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)] / \sum w(F_o^2)^{1/2} = 0.0707$, konventioneller R -Wert $R = 0.0312$ für F -Werte aus 5928 Reflexen mit $F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$, $S = 1.007$ für 336 Parameter. Alle Nicht-H-Atome wurden anisotrop verfeinert, H-Atome wurden nach dem riding-model verfeinert. Eine zweifache Fehlordnung wurde für eine CH₂-Gruppe des THF-Moleküls aufgelöst. Max./min. Restelektronendichte +0.93/–0.67 e Å^{–3} [13b].

[5] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. G. Smith, R. A. Bartlett, P. P. Power, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1007–1009.

[6] D. L. Clark, J. C. Gordon, J. C. Huffman, J. G. Watkin, B. D. Zwick, *Organometallics* **1994**, *13*, 4266–4270.

[7] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32*, 751–767.

[8] W. J. Evans, D. K. Drummond, H. Zhang, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 575–579.

[9] W. J. Evans, T. S. Gummersheimer, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8999–9002.

[10] a) G. A. Molander, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 29–68; b) *ibid.* **1996**, *96*, 307–338; c) T. Imamoto, *Lanthanides in Organic Synthesis*, Academic Press, London, 1994.

[11] a) D. P. Curran, T. L. Fevig, M. J. Totleben, *Synlett* **1990**, 773–774; b) J. L. Namy, J. Collin, C. Bied, H. B. Kagan, *ibid.* **1992**, 733–734.

[12] Z. Hou, T. Miyano, H. Yamazaki, Y. Wakatsuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4421–4422.

[13] a) Kristallstrukturanalyse von C₃₃H₆₄O₃Si₆Sm **2**: $M_r = 827.7$, Kristallabmessungen 0.20 × 0.10 × 0.08 mm³, monoklin, $P2_1/c$, $a = 14.8555(2)$, $b = 12.5108(2)$, $c = 23.9352(3)$ Å, $\beta = 105.960(2)$ °, $V = 4276.99(10)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.285$ g cm^{–3}, $\mu(\text{Mo}_K) = 1.57$ mm^{–1}, 25 355 Reflexe (9695 unabhängig, $R_{\text{int.}} = 0.0826$, $2\theta < 56.7^\circ$), Durchlässigkeit 0.584–0.890. Strukturlösung und -verfeinerung wie bei **1**. $R_w = 0.0951$, $R = 0.0551$ (5710 F -Werte), $S = 0.984$ für 403 Parameter, max./min. Restelektronendichte +1.02/–1.56 e Å^{–3}. b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100466“ beim Cambridge Crystallographic Data Center hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).

Strukturelle Reorganisation von Stilben-analogen Verbindungen mit ausgedehnten π-Elektronensystemen durch Oxidation und Reduktion**

Andreas Knorr und Jörg Daub*

Verbindungen mit ausgedehnten konjugierten π-Elektronensystemen sind vielversprechend für das Design von neuartigen optoelektronischen Materialien sowie als Modelle für Energie- und Elektronentransfer, an denen Ladungstrennungssphänomene untersucht werden können. Darüber hinaus sind Anwendungen in der Display-Technologie und in der optischen Informationsspeicherung denkbar. Auch Verwen-

[*] Prof. J. Daub, Dr. A. Knorr

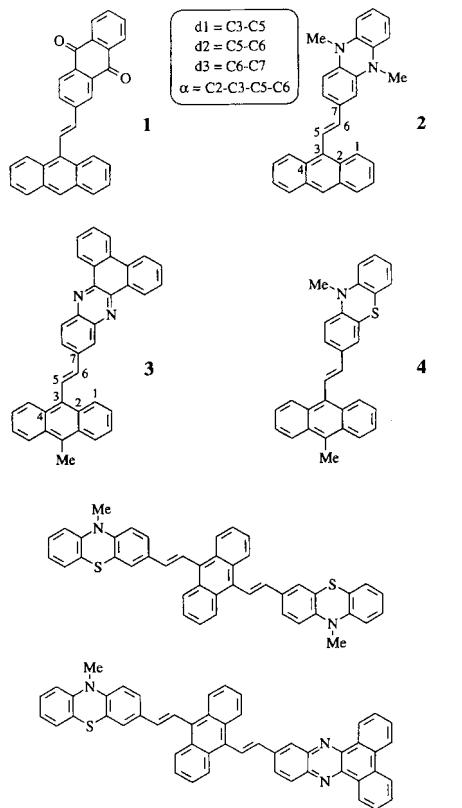
Institut für Organische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-93040 Regensburg

Telefax: Int. + 941/943-4984

E-mail: joerg.daub@chemie.uni-regensburg.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMBF, Projekt 03N1004C6) gefördert. A. K. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Doktorandenstipendium sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Forschungsstipendium.

dungen als elektrochrome Materialien oder als Systeme für optoelektronische Schaltprozesse werden diskutiert.^[1] Einfache stilbenoide Pyrene und Anthracene wurden aufgrund ihres ECL-Verhaltens (elektrochemisch generierte Chemilumineszenz) und ihrer Verwendung als photoaktive Komponente in organischen lichtemittierenden Dioden (OLEDs)^[2] untersucht. Hier berichten wir über Oxidations- und/oder Reduktionseigenschaften der Anthracenderivate **5** und **6**, die sich aus elektronentransferaktiven stilbenoiden Substrukturen zusammensetzen, die kovalent in 9,10-Position an Anthracen gebunden sind. Die Eigenschaften wurden mit Cyclovoltammetrie und spektroelektrochemischen Methoden untersucht sowie mit semiempirischen quantenmechanischen Methoden berechnet.



Die Verbindungen **1**, **4** und **5** wurden durch eine Wittig-Reaktion von [2-(Anthrachinon)methyl]-triphenylphosphoniumbromid mit Anthracen-9-carbaldehyd (Bildung von **1**) bzw. von [3-(10-Methyl-10H-phenothiazinyl)methyl]-triphenylphosphoniumbromid mit 10-Methyl-9-anthracencarbaldehyd (**4**) bzw. Anthracen-9,10-dicarbaldehyd (**5**) synthetisiert. Die Verbindung **2** wurde durch die Reaktion von 5,10-Dihydro-5,10-dimethyl-2-phenazincarbaldehyd mit (9-Anthrylmethyl)-triphenylphosphoniumbromid gewonnen, die Verbindung **6** hingegen durch eine 1:1-Wittig-Reaktion von Anthracen-9,10-dicarbaldehyd mit [11-(Dibenzo[a,c]phenazinyl)methyl]-triphenylphosphoniumbromid und nachfolgende Umsetzung des gebildeten Monoaldehyds mit [3-(10-Methyl-10H-phenothiazinyl)methyl]-triphenylphosphoniumbromid. Die Verbindung **3** wurde schließlich durch die Umsetzung von 10-Methyl-9-anthracencarbaldehyd mit [11-(Dibenzo[a,c]phenazinyl)methyl]-triphenylphosphoniumbromid hergestellt. Alle Reaktionen außer der Synthese von **1** (in EtOH/NEt₃) wurden in THF unter N₂ und mit n-BuLi als Base durchgeführt.^[3] In allen Fällen entstanden nur

(E)-Stilbene, die analoge (Z)-Stilbene konnten nicht detektiert werden.^[4]

Cyclovoltammetrische Untersuchungen zeigten für die Verbindungen **1**–**6** reversible Oxidationen und/oder Reduktionen. Alle Redoxreaktionen sind Einelektronentransferprozesse mit Ausnahme der Oxidation von Verbindung **5**, die zu einer Zweielektronen-Welle im Cyclovoltammogramm führt (Tabelle 1). Sämtliche elektrochemische Abläufe sind

Tabelle 1. Cyclovoltammetrische [a] und spektroelektrochemische Daten der Verbindungen **1**–**6**.

Verb.		$E_{1/2}/\text{mV}$	N(e ⁻) [b]	λ_{\max}/nm [c]	Solvans
1 [d]	Red. 1	– 1260	1	1040	MeCN
	Red. 2	– 1820	1	1040	MeCN
	Red. 3	– 2285	1	/	MeCN
2 [d]	Ox.	E_{pa} 820	irrev.	/	MeCN
	Red	– 2250	1	/	MeCN
	Ox. 1	– 250	1	780	MeCN
3 [d]	Ox. 2	435	1	1035	MeCN
	Red. 1	– 1825	1	1300 (sh)	THF
	Red. 2	– 2260	1	1020	THF
4 [d]	Red. 1	– 2255	1	/	MeCN
	Red. 2	E_{pc} – 2620	irrev.	/	MeCN
	Ox.	280	1	1190	MeCN
5 [d]	Red	E_{pc} – 2215	irrev.	/	CH ₂ Cl ₂
	Ox. 1	175	2	1015	CH ₂ Cl ₂
	Ox. 2	680	1	/	CH ₂ Cl ₂
6 [d]	Red. 1	– 1810	1	1325	THF
	Red. 2	– 1990	1	1031	THF
	Ox.	290	1	1365	THF

[a] Eine Standard-Dreielektrodenanordnung mit einer Platin-Scheibenelektrode und einer Pseudo-Ag/AgCl-Referenzelektrode wurde genutzt. Das reversible Oxidationsignal des Redoxpaars Ferrocen/Ferrocenium (FOC) wurde als interner Standard verwandt. In allen Messungen wurde Tetra-n-butylammoniumhexafluorophosphat als Leitsalz und eine Vorschubgeschwindigkeit von 250 mV s⁻¹ verwendet. Alle Messungen wurden unter N₂ durchgeführt. [b] Die Anzahl der übertragenen Elektronen wurde durch Eichung gegen Ferrocen bestimmt. [c] Nach der cyclovoltammetrischen Messung wurden die Substratlösungen (Spritze) in die schon beschriebene spektroelektrochemische Zelle überführt [7]. [d] Referenzverbindungen: Anthrachinon Red. 1 – 1320 mV/980 nm, Red. 2 – 1920 mV/638 nm (MeCN); 9,10-Dimethylphenazin Ox. 1 – 245 mV/724 nm, Ox. 2 509 mV/538 nm (MeCN); Phenothiazin Ox. 325 mV/846 nm (MeCN); 11-Methyl-dibenzo[a,c]phenazin Red. 1 – 1920 mV/928 nm, Red. 2/590 nm, Anthracen Red. – 2415 mV, Ox. E_{pa} 900.

bei deutlich niedrigeren Potentialen angesiedelt als die entsprechenden Redoxreaktionen der korrespondierenden Basisstrukturen, wodurch eine gewisse Wechselwirkung zwischen der zentralen Anthraceneinheit und den angebundenen Gruppierungen angezeigt wird. Auch bei einem Vergleich der Oxidationen von **4** und **5** sowie der zweiten Reduktionsstufen von **3** und **6** wird diese Korrelation deutlich.

Die Ergebnisse spektroelektrochemischer Untersuchungen sind in Einklang mit den cyclovoltammetrischen Befunden und gewähren darüber hinaus Einblick in die Absorptionspektren der Radikalionen und der jeweiligen Dikationen und Dianionen. Die durch elektrochemische Oxidation und Reduktion hergestellten Radikalionen der Verbindungen **1**–**6** weisen eine signifikante Rotverschiebung der energetisch niedrigsten Absorptionsbanden auf, wenn man sie mit den entsprechenden Absorptionsbanden der Radikalionen der Grundstrukturen vergleicht (Tabelle 1). Die doppelt geladenen Ionen, beispielsweise die Dianionen **1**²⁻, **3**²⁻ und **6**²⁻ sowie die Dikationen **2**²⁺ und **5**²⁺, absorbieren intensiv im nahen Infrarot, was auf das Vorliegen delokalizierter chinoider Spezies hinweist (Tabelle 1 sowie Abb. 1 und Abb. 2).

Um ein besseres Verständnis der Molekül- und Elektronenstrukturen der durch Oxidation und Reduktion hergele-

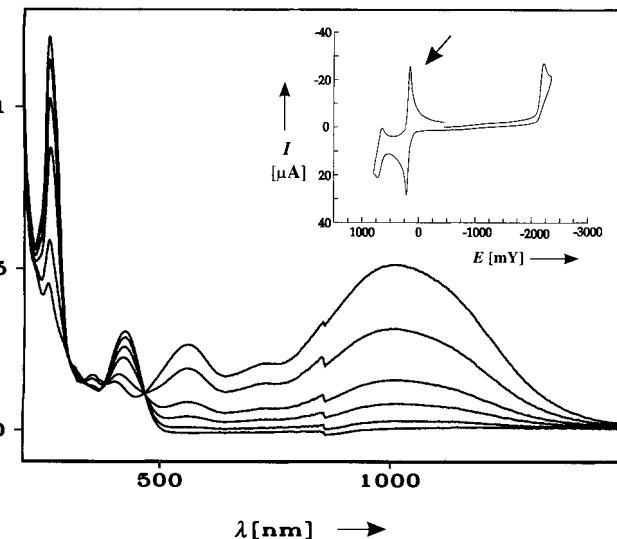


Abb. 1. Großes Bild: Spektroelektrochemie der Oxidation von **5** zu **5²⁺**; kleines Bild: Cyclovoltammogramm.

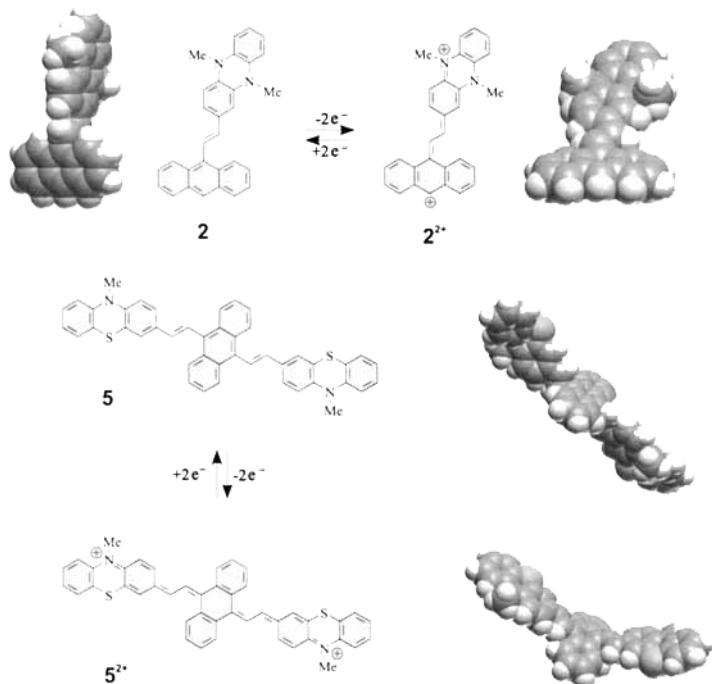


Abb. 2. AM1-berechnete Strukturen der Neutralmoleküle sowie der Dikationen von **2** und **5**.

stellten Ionen zu erhalten, wurden für die Verbindungen **2** und **3** semiempirische quantenmechanische Rechnungen mit den Programmen AM1 und PM3 durchgeführt.^[5] Die berechneten Bindungslängen und Diederwinkel (Tabelle 2) lassen folgende Schlussfolgerungen zu: Die Neutralverbindungen weisen weitgehend entkoppelte Substrukturen auf, während in den Radikalionen deutlich stärkere Wechselwirkungen zwischen den stilbenoiden Untereinheiten wirksam sind. Dies wird durch die Verringerungen des zentralen Diederwinkels und die Veränderungen der Bindungslängen angezeigt (Tabelle 2). Die doppelt geladenen Ionen von **2** und **3** haben fast vollständig planare chinoide Strukturen (Abb. 2). Ähnliche Resultate wurden auch für die Verbindungen **1**, **5** und **6** erhalten (Abb. 2).^[6] Die Berechnung der energetisch nie-

Tabelle 2. Berechnete Bindungslängen und Diederwinkel von **2** und **3**.

Verb.	d1/Å	d2/Å	d3/Å	$\alpha/^\circ$
AM1-Rechnungen				
2	1.460	1.342	1.453	61
2²⁺	1.458	1.345	1.449	56
2²⁺	1.368	1.433	1.367	8
3	1.461	1.341	1.455	64
3²⁻	1.452	1.352	1.434	56
3²⁻	1.365	1.430	1.366	7
PM3-Rechnungen				
2	1.466	1.339	1.460	72
2²⁺	1.463	1.343	1.455	65
2²⁺	1.371	1.430	1.369	5
3	1.467	1.461	81	
3²⁻	1.461	1.344	1.449	66
3²⁻	1.367	1.432	1.366	7

drigsten UV-Übergänge für die Dikationen und Dianionen von **2** und **3** mit semiempirischen Limited-CI-Rechnungen unter Berücksichtigung des Solvenseinflusses durch ein Continuumsmodell^[8] sowie der vorhergesagten planaren chinoiden Struktur ergab Werte, die gut mit den experimentellen übereinstimmen: Für das Dikation **2²⁺** wurde ein HOMO-LUMO-dominiert erlaubter Übergang bei 854 nm (AM1, MeCN) oder 1096 nm (PM3, MeCN) erhalten (experimentell: 1035 nm, MeCN). Für das Dianion **3²⁻** wurde ein ebenfalls HOMO-LUMO-dominiert erlaubter Übergang bei 915 nm (AM1, CH₂Cl₂) und 1332 nm (PM3, CH₂Cl₂) ermittelt (experimentell: 1020 nm, THF).

Die experimentellen und theoretischen Ergebnisse zeigen, daß ein Einelektrontransfer zu einer verstärkten Kopplung der in den Neutralmolekülen nicht (oder nur geringfügig) wechselwirkenden Untereinheiten führt. Die Bildung der doppelt geladenen Strukturen geht mit einer noch stärkeren Reorganisation einher: Die senkrecht angeordneten Teilstrukturen der Neutralmoleküle werden in planare chinoide Struktur umgewandelt (Abb. 2).

Eingegangen am 14. Mai,
veränderte Fassung am 14. August 1997 [Z 10439]

Stichwörter: Arene · Cyclovoltammetrie · Elektronentransfer · Radikalionen · Stilbene

- [1] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, 1995; H. Meier, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 199.
- [2] A. Knorr, J. Daub, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2925; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2664; J. Daub, M. Beck, A. Knorr, H. Spreitzer, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 1399; K. Kelnhofer, A. Knorr, J. Daub, Y.-H. Tak, H. Bässler, *Acta Polym.* **1997**, *48*, 188.
- [3] A. Knorr, *Dissertation*, Universität Regensburg, 1995; F. Effenberger, C.-P. Niesert, *Synthesis* **1992**, 1137; G. Bartocci, U. Mazzucato, A. Spalletti, G. Orlandi, G. Poggi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, 3139; T. Arai, T. Karatsu, H. Misawa, Y. Kuriyama, H. Okamoto, T. Hiresaki, H. Furuuchi, H. Zeng, H. Sakuragi, K. Tokumaru, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 989.
- [4] *Experimentelles:* **1:** Schmp.: 281.5–282.5°C, rote Nadeln, Ausbeute 27%, Reinigung durch Säulenchromatographie an SiO₂ mit CH₂Cl₂; **2:** Schmp. 208–209°C, rote Kristalle, Ausbeute 80%, Reinigung durch Umkristallisation aus CH₂Cl₂/Hexan; **3:** Schmp. 322°C (Zers.), mikrokristalliner oranger Feststoff, Ausbeute 28%, keine Reinigung notwendig, Absaugen von der Mutterlaug; **4:** Schmp. 195°C, gelbe Nadeln, Ausbeute 100%, Reinigung durch Säulenchromatographie an SiO₂ mit CH₂Cl₂/Hexan (1:1) und Umkristallisation aus CH₂Cl₂/Hexan; **5:** Schmp. 317–319°C, mikrokristalliner gelber Feststoff, Ausbeute 62%, Reinigung durch Säulenchromatographie an SiO₂ mit CH₂Cl₂/Hexan (1:1) und Umkristallisation aus CH₂Cl₂/Hexan.
- [5] a) AM1: M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902; b) PM3: J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209; c) G. Rauhut, A. Alex, J. Chandrasekhar, T. Steinke, T. Clark, VAMP5.01, Oxford Molecular Ltd., Oxford, 1993. d) Die Geometrien der

Closed-shell-Spezies wurden mit dem RHF-Formalismus optimiert, Strukturen von Open-shell-Spezies wurden mit der AUHF-Methode behandelt. Alle erhaltenen Geometrien wurden als stationäre Punkte auf der Energiehyperfläche durch Schwingungsanalyse charakterisiert.

- [6] Die Konformationsanalyse der Neutralmoleküle zeigte, daß die Rotation um die Bindung d1 zwei Übergangszustände bei einem Diederwinkel α von 10° und 90° aufweist: **2** (10°): $8.80 \text{ kcal mol}^{-1}$ (AM1), $4.20 \text{ kcal mol}^{-1}$ (PM3); **3** (10°): $8.53 \text{ kcal mol}^{-1}$ (AM1), $4.46 \text{ kcal mol}^{-1}$ (PM3); **2** (90°): $0.34 \text{ kcal mol}^{-1}$ (AM1), $0.05 \text{ kcal mol}^{-1}$ (PM3); **3** (90°): $0.25 \text{ kcal mol}^{-1}$ (AM1), $0.03 \text{ kcal mol}^{-1}$ (PM3). Des weiteren ergaben sich für die Rotation um die Bindung d3 Aktivierungsenthalpien zwischen 1.63 und $1.26 \text{ kcal mol}^{-1}$ je nach verwendetem System und semiempirischen Verfahren. Eine analoge Analyse für das Dikation 2^{2+} und für das Dianion 3^{2-} ergab, daß Rotationen um die Bindungen d1, d2 und d3 Aktivierungsschwellen zwischen 21.18 und $26.25 \text{ kcal mol}^{-1}$ haben (wiederum abhängig vom verwendeten System und der semiempirischen Methode). Es ist äußerst bemerkenswert, daß sogar die Drehung um die Bindung d2 (eine formale Einfachbindung) mit einer derart hohen Energiebarriere verknüpft ist. Die denkbare *s-cis*-Konformation dieser doppelt geladenen Spezies ist gemäß den semiempirischen Berechnungen kein Minimum auf der Energiehyperfläche, sondern der Übergangszustand für die betrachtete Konformationsänderung (alle Übergangszustände wurden durch Schwingungsanalysen charakterisiert).
- [7] H. Spreitzer, M. Scholz, G. Gescheidt, J. Daub, *Liebigs Ann.* **1996**, 2069.
- [8] Für die Limited-CI-Rechnungen wurden die vier höchsten besetzten und die vier niedrigsten unbesetzten Orbitale unter Hinzuziehung aller einfach und aller paarweise doppelt angeregter Mikrozustände verwendet. Implementierung der senkrechten Geometrie für 2^{2+} und 3^{2-} in einer Berechnung der UV-Übergänge gemäß der dargelegten Methodik ergab keinerlei Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Für weitere Details der Rechnungen siehe Lit. [5c].

Theoretische Studien zu Struktur, Aromatizität und magnetischen Eigenschaften von 1,2-Didehydrobenzol**

Haijun Jiao, Paul von Ragué Schleyer,* Brett R. Beno, Ken N. Houk* und Ralf Warmuth*

In memoriam Georg Wittig

1,2-Didehydrobenzol **1** wurde erstmals vor 57 Jahren von Wittig et al.^[1] als reaktives Intermediat postuliert. Seine verzerrte Struktur und seine Beteiligung an einer Fülle von organischen Reaktionen haben großes Interesse an ihm geweckt.^[2] Seine Natur wurde intensiv sowohl mit experimentellen^[3-6] als auch mit theoretischen Methoden untersucht.^[7,8]

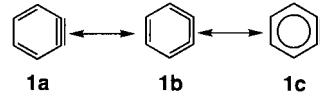
Einer von uns berichtete kürzlich in dieser Zeitschrift über die ersten ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **1**, eingeschlossen in einen Hemicarceranden.^[9] Hier vergleichen wir nun die berechneten ^1H - und ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen sowie ^{13}C - ^{13}C -Kopplungskonstanten mit den experimentellen Daten und berichten außerdem über die aromatische Stabilisierungsenergie, die magnetische Suszeptibilität, deren Er-

[*] Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dr. H. Jiao
Computer-Chemie-Zentrum
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen
Telefax: Int. + 9131/85-9132
E-mail: pvs@organik.uni-erlangen.de
Prof. K. N. Houk, Dr. R. Warmuth, Dr. B. R. Beno
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

[**] Diese Arbeit wurde in Erlangen von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und in Los Angeles von der National Science Foundation und der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (Feodor-Lynen-Stipendium für R. W.) unterstützt.

höhung und die kernunabhängigen chemischen Verschiebungen von **1**. Aus diesen Eigenschaften leiten wir Schlüsse auf die Natur von **1** ab und diskutieren die Möglichkeit einer Bindungslängenalternanz, die durch die in der Ringebene liegende π -Bindung hervorgerufen wird.

Obwohl das π -System in Benzol D_{3h} -Symmetrie mit Bindungslängenalternanz bevorzugt, nimmt Benzol seine experimentell ermittelte D_{6h} -symmetrische Struktur an. Die dadurch entstehende Destabilisierung des π -Systems wird durch ein σ -Bindungssystem mit gleich langen C-C-Bindungen energetisch mehr als kompensiert.^[10] Die Frage ist nun, ob durch die Einführung der in der Ringebene liegenden π -Bindung in **1** eine Lokalisierung des π -Elektronensystems auftritt, und falls ja, wie ausgeprägt diese ist: Läßt sich **1** besser als Cyclohexadienin **1a**, als cyclisches Cumulen **1b** oder als delokalisiertes Arin **1c** beschreiben.



Aus experimentellen Studien liegen folgende strukturellen Informationen über **1** vor: Radziszewski et al.^[5d] maßen in einer Neonmatrix eine $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingungsfrequenz von 1846 cm^{-1} . Dieser Wert stimmt gut mit dem einer früheren Laser-Photo-Detachment-Studie ($(1860 \pm 15) \text{ cm}^{-1}$) überein.^[6a] Diese Frequenz ist näher an der C-C-Streckschwingungsfrequenz von Ethin (1974 cm^{-1}) als an der von Ethen (1623 cm^{-1}).^[11] Basierend auf einem dipolaren ^{13}C -NMR-Spektrum von $1,2\text{-}^{13}\text{C}_2\text{-}1$ in einer Argonmatrix leiteten Orendt et al.^[12] einen C1-C2-Abstand von $(1.24 \pm 0.02) \text{ \AA}$ ab, ebenfalls ein Hinweis auf einen partiellen Dreifachbindungscharakter.

Wir berechneten nun optimierte Geometrien mit der Dichtefunktionaltheorie (DFT) unter Verwendung der Becke3LYP-^[13] und -BLYP-Funktionale^[14] und einer Reihe von Basissätzen mit dem Gaussian-94-Programm,^[15] die magnetischen Suszeptibilitäten auf dem Becke3LYP/6-31G*-Niveau mit der CSGT-Methode^[16] und die kernunabhängigen chemischen Verschiebungen^[17] auf dem GIAO-SCF/6-31G*//Becke3LYP/6-31G*-Niveau.^[18] NBO-Analysen^[19] lieferten die Wiberg-Bindungsindices (WBIs) für die Becke3LYP/6-31G*-Geometrien. Die CSGT-, GIAO- und NBO-Methoden sind in Gaussian94 implementiert. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen sowie die ^{13}C - ^{13}C -Kopplungskonstanten wurden unter Verwendung des PW91(Perdew-Wang-91)-Austauschkorrelationspotentials und des IGLO-III-Basissatzes mit der SOS-DFPT-Methode (SOS-DFPT = Sum Over States Density Functional Perturbation Theory)^[20] im deMon-Programm^[21] berechnet.

In Tabelle 1 sind die aus der Geometrieeoptimierung auf den verwendeten Theorieniveaus erhaltenen C-C-Bindungslängen von **1** zusammengefaßt. In den meisten Fällen sind die berechneten C1-C2-Bindungslängen innerhalb der Fehlergrenze von 0.02 \AA mit dem experimentellen Wert^[12] identisch, wobei die Becke3LYP-Bindungslängen ihm am nächsten kommen. Auf dem CASSCF-Niveau alternieren die C2-C3-, C3-C4- und C4-C5-Bindungslängen in der Folge lang-kurz-lang, auf dem Becke3LYP-Niveau dagegen ist die Folge kurz-lang-kurz. Werden nur die Bindungslängen als Kriterium herangezogen, ähneln die CASSCF-Strukturen mehr **1a** und die Becke3LYP-Strukturen mehr **1b**. Welche Methode beschreibt nun am besten die elektronische Struktur von **1**? Um die Spannungseffekte und die Bindungen in **1** so gut wie möglich zu simulieren, haben wir an einem Satz von