

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  $\alpha$  von  $10^\circ$  und  $90^\circ$  aufweist: **2** ( $10^\circ$ ):  $8.80 \text{ kcal mol}^{-1}$  (AM1),  $4.20 \text{ kcal mol}^{-1}$  (PM3); **3** ( $10^\circ$ ):  $8.53 \text{ kcal mol}^{-1}$  (AM1),  $4.46 \text{ kcal mol}^{-1}$  (PM3); **2** ( $90^\circ$ ):  $0.34 \text{ kcal mol}^{-1}$  (AM1),  $0.05 \text{ kcal mol}^{-1}$  (PM3); **3** ( $90^\circ$ ):  $0.25 \text{ kcal mol}^{-1}$  (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.<sup>[1]</sup> als reaktives Intermediat postuliert. Seine verzerrte Struktur und seine Beteiligung an einer Fülle von organischen Reaktionen haben großes Interesse an ihm geweckt.<sup>[2]</sup> Seine Natur wurde intensiv sowohl mit experimentellen<sup>[3-6]</sup> als auch mit theoretischen Methoden untersucht.<sup>[7,8]</sup>

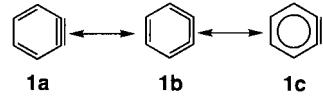
Einer von uns berichtete kürzlich in dieser Zeitschrift über die ersten  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **1**, eingeschlossen in einen Hemicarceranden.<sup>[9]</sup> Hier vergleichen wir nun die berechneten  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-chemischen Verschiebungen sowie  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$ -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  $\pi$ -Bindung hervorgerufen wird.

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



Aus experimentellen Studien liegen folgende strukturellen Informationen über **1** vor: Radziszewski et al.<sup>[5d]</sup> maßen in einer Neonmatrix eine  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingungsfrequenz von  $1846 \text{ cm}^{-1}$ . Dieser Wert stimmt gut mit dem einer früheren Laser-Photo-Detachment-Studie ( $(1860 \pm 15) \text{ cm}^{-1}$ ) überein.<sup>[6a]</sup> Diese Frequenz ist näher an der C-C-Streckschwingungsfrequenz von Ethin ( $1974 \text{ cm}^{-1}$ ) als an der von Ethen ( $1623 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[11]</sup> Basierend auf einem dipolaren  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $1,2\text{-}^{13}\text{C}_2\text{-}1$  in einer Argonmatrix leiteten Orendt et al.<sup>[12]</sup> 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-<sup>[13]</sup> und -BLYP-Funktionale<sup>[14]</sup> und einer Reihe von Basissätzen mit dem Gaussian-94-Programm,<sup>[15]</sup> die magnetischen Suszeptibilitäten auf dem Becke3LYP/6-31G\*-Niveau mit der CSGT-Methode<sup>[16]</sup> und die kernunabhängigen chemischen Verschiebungen<sup>[17]</sup> auf dem GIAO-SCF/6-31G\*//Becke3LYP/6-31G\*-Niveau.<sup>[18]</sup> NBO-Analysen<sup>[19]</sup> lieferten die Wiberg-Bindungsindizes (WBIs) für die Becke3LYP/6-31G\*-Geometrien. Die CSGT-, GIAO- und NBO-Methoden sind in Gaussian94 implementiert. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-chemischen Verschiebungen sowie die  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$ -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)<sup>[20]</sup> im deMon-Programm<sup>[21]</sup> 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  $0.02 \text{ \AA}$  mit dem experimentellen Wert<sup>[12]</sup> 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

Tabelle 1. Je nach Theorieniveau erhaltene optimierte C-C-Bindungslängen [Å] von **1**.

Niveau	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C5
Becke3LYP/6-31G*	1.251	1.385	1.412	1.408
Becke3LYP/6-311+G*	1.245	1.383	1.410	1.405
Becke3LYP/6-311G**	1.244	1.382	1.410	1.405
Becke3LYP/6-311+G**	1.245	1.382	1.410	1.405
BLYP/D95**[12]	1.270	1.401	1.431	1.421
BLYP/6-31G*	1.264	1.394	1.424	1.415
BLYP/6-311+G**	1.257	1.392	1.422	1.413
CASSCF(8,8)/DZ[8c]	1.274	1.412	1.406	1.432
CASSCF(8,8)/DZP[8a]	1.262	1.406	1.397	1.426
CASSCF(8,8)/cc-pVDZ[8b]	1.262	1.404	1.396	1.424
CASSCF(8,8)/(5s4p2d/3s2p)[8a]	1.251	1.399	1.390	1.420
GVB/6-31G*[7h]	1.260	1.383	1.389	1.404
GVB/6-31G**[7o]	1.260	1.383	1.389	1.404
MP2/6-31G**[7o]	1.268	1.389	1.405	1.410
MP2/DZ+P[7f]	1.275	1.398	1.413	1.417
MP2/TZ+P[7e]	1.259	1.385	1.404	1.406
MCSCF(2,2)/6-31G**[7n]	1.255	1.383	1.388	1.404
MCSCF(8,8)/3-21G[7n]	1.260	1.403	1.397	1.422
CCSD(T)/6-31G**[7o]	1.269	1.394	1.411	1.413
exp.[12]	1.24 ± 0.02			

Referenzmolekülen (**2**–**9**) Geometrieeoptimierungen durchgeführt.

Wie Abbildung 1 zu entnehmen ist, ähneln die Bindungslänge und der Wiberg-Bindungsindex der Dreifachbindung in

**1** dem Mittel aus den entsprechenden Werten von 2-Butin **2** und Butatrien **3** (gemittelt über die beiden Arten von Doppelbindungen). Allerdings sind **2** und **3** im Unterschied zu **1** nicht gespannt. Betrachtet man die ebenfalls gespannten Moleküle Cyclohexin **4** und 1,2,3-Cyclohexatrien **5**, so wird deutlich, daß Spannung Dreifach- bzw. zentrale Cumulenbindungen um 0.012 Å verlängert und die WBIs verkleinert. Dennoch ist weder **4** noch **5** ein ideales Referenzmolekül. Die Kohlenstoffatome der Dreifachbindung in **1** sind an zwei formal  $sp^2$ -hybridisierte Kohlenstoffatome gebunden, was bei **4** nicht der Fall ist. Die am besten geeignete Modellverbindung, 1,4-Dimethylen-2-cyclohexin **6**, hat eine längere C-C-Dreifachbindung mit einem kleineren WBI als **2**; Spannungs- wie Konjugationseffekte sind dafür ursächlich. Die Spannungseffekte können abgeschätzt werden, wenn man das verzerrte (teilweise optimierte) Referenzmolekül **7** (all-trans-1,3,7,9-Decatetraen-5-in) mit dem vollständig optimierten **7'** vergleicht: Die  $C\equiv C$ -Bindung in **7** ist länger und ihr WBI größer als in **7'** (1.268 gegenüber 1.221 Å bzw. 2.633 gegenüber 2.578), und auch die benachbarte C1-C3-Bindung wird durch die Spannung verlängert (von 1.409 Å in **7** auf 1.482 Å in **7'**).

Der auf dem Becke3LYP/6-31G\*-Niveau berechnete WBI der Dreifachbindung ist bei **1** kleiner als bei **7** (2.356 gegenüber 2.633). Die anderen WBIs liegen zwischen denen der

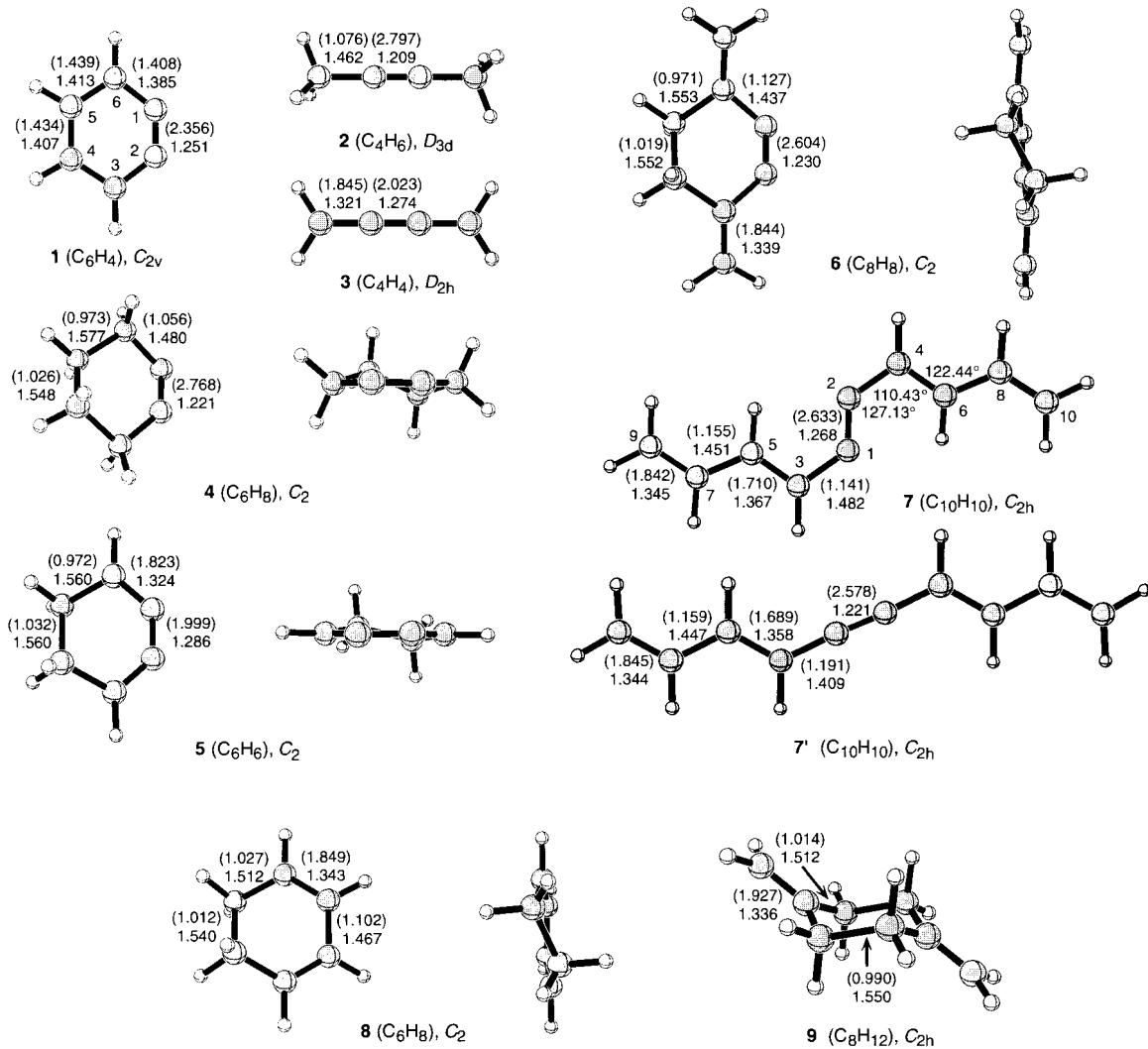


Abb. 1. Auf dem Becke3LYP/6-31G\*-Niveau optimierte Geometrien von **1**–**9**: Bindungslängen [Å] und WBIs (in Klammern). Die Geometrie von **7** wurde nur teilweise optimiert; die Bindungswinkel wurden auf die Werte von **1** gesetzt.

Doppel- und der Einfachbindungen in **7** und ähneln sehr dem Benzolwert von 1.437. Obwohl Spannung die Geometrie von **1** verzerrt, ist dessen Elektronendelokalisierung nach wie vor wie in Benzol: Subtrahiert man den Benzol-WBI, so entspricht der Nettobindungs-C1-C2-WBI von 0.919 in **1** einer Einfachbindung (vgl. die WBI-Differenz von 0.923 zwischen der C1-C2-Dreifachbindung und der C3-C5-Doppelbindung in **7**). Daher ist 1,2-Didehydrobenzol mehr acetylen- (**1a**) als cumulenartig (**1b**).

Alternativ kann die korrekte Struktur von **1** aus dem Vergleich der experimentellen mit den für CASSCF(8,8)-, CCSD(T)- und Becke3LYP-Geometrien berechneten NMR-chemischen Verschiebungen abgeleitet werden. Wie Tabelle 2 veranschaulicht, stimmen die berechneten  $\delta(^1\text{H})$ -Werte gut mit den experimentellen überein,<sup>[9]</sup> während die Unterschiede bei den  $\delta(^{13}\text{C})$ -Werten, insbesondere für C1 und C2, größer

Tabelle 2. Auf dem SOS-DFPT-PW91/III-Niveau berechnete sowie experimentell ermittelte  $\delta(^1\text{H})$ - und  $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte von **1**; in Klammern die Differenzen  $\delta_{\text{ber}} - \delta_{\text{exp}} = \Delta\delta$ .

Kern	$\delta_{\text{exp}}[9]$	$\delta_{\text{ber}}[\text{a}]$	$\delta_{\text{ber}}[\text{b}]$	$\delta_{\text{ber}}[\text{c}]$
H(C3,C6)	7.6	7.9 (0.3)	7.8 (0.2)	7.9 (0.3)
H(C4,C5)	7.0	7.1 (0.1)	7.0 (0.1)	7.2 (0.2)
C1,C2	182.7	186.4 (3.7)	193.7 (11.0)	195.1 (12.4)
C3,C6	126.9	127.2 (0.3)	129.1 (2.2)	128.7 (1.8)
C4,C5	138.2	142.3 (4.1)	143.3 (5.1)	143.2 (5.0)

[a] Mit Becke3LYP/6-311+G\*\*-Geometrie. [b] Mit CASSCF(8,8)/DZP-Geometrie. [c] Mit CCSD(T)/6-311\*-Geometrie.

sind. Die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Werten lieferte die Becke3LYP/6-311+G\*\*-Geometrie (C1-C2 1.245 Å):  $\Delta\delta$  beträgt hier für C1 und C2 nur 3.7. Bei den beiden anderen Geometrien (C1-C2 1.262 Å bzw. 1.269 Å) sind die Unterschiede deutlich größer:  $\Delta\delta = 11.0$  bzw. 12.4. Die mit der Becke3LYP/6-311+G\*\*-Geometrie berechneten  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten stimmen gut mit den experimentell erhaltenen Werten überein (Tabelle 3). Die Tatsache,

Tabelle 3. Auf dem SOS-DFPT-PW91/III/Becke3LYP/6-311+G\*\*-Niveau berechnete  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten [Hz] von **1**.

	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C5
$^1J$	191.9	72.8	49.8	69.0
$^1J_{\text{exp}}[9]$	(177.9 ± 0.7)	(75.7 ± 0.9)	(50.9 ± 0.8)	(71.0 ± 0.8)
C1-C3	C1-C5	C3-C5		
$^2J$	-10.9	3.4	-1.3	
C1-C4	C3-C6			
$^3J$	10.8	2.1		

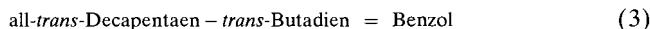
daß die  $\delta(^1\text{H})$ -Werte von **1** ungefähr dem Benzolwert ( $\delta = 7.37$ ) entsprechen, deutet ebenfalls auf eine vergleichbare Aromatizität hin. Die Becke3LYP/6-311+G\*\*-Geometrie von **1** sollte daher dessen tatsächliche Struktur ziemlich gut wiedergeben. Wir haben außerdem die  $^2J$ - und  $^3J$ -Kopplungskonstanten als Bezugswerte für weitere experimentelle Untersuchungen berechnet (Tabelle 3).

Beeinflußt die in der Ringebene liegende  $\pi$ -Bindung die Aromatizität von **1**? Als Kriterien für Aromatizität können die aromatische Stabilisierungsenergie (ASE),<sup>[22]</sup> die Erhöhung der magnetischen Suszeptibilität ( $\chi$ )<sup>[23]</sup> und die kernunabhängigen chemischen Verschiebungen (NICS)<sup>[17]</sup> genutzt werden, um einen Einblick in das Ausmaß der Elektronendelokalisierung in **1** zu erhalten. Die ASE von **1** kann anhand

homodesmotischer Reaktionen abgeschätzt werden [Gl. (1) und (2)].<sup>[24]</sup> In Gleichung (1) sind winkelspannungskorrigier-



tes **7** und *trans*-Butadien als Referenzmoleküle herangezogen. Die Referenzmoleküle **6**, 1,3-Cyclohexadien **8** und 1,4-Dimethylencyclohexan **9** sind in Gleichung (2) verwendet, in der alle Moleküle den stabilsten Isomeren entsprechen und sich der Spannungsenergiebeitrag weitgehend aufhebt. Die mit Gleichung (3) berechnete Benzol-ASE ermöglicht den direktesten Vergleich.<sup>[25]</sup>



Die mit den Gleichungen (1) und (2) berechneten ASE-Werte von **1** sind betragsmäßig größer als der für Benzol mit der Gleichung (3) erhaltene (Tabelle 4).<sup>[25]</sup> Dennoch wird die

Tabelle 4. Becke3LYP/6-31G\*-Gesamtenergien  $E_{\text{ges}}$  in Hartree, ASE-Werte in kcal mol<sup>-1</sup>,  $\chi$ - und  $\Lambda$ -Werte in ppmcg (auf dem CSGT-Becke3LYP/6-31G\*\*/Becke3LYP/6-31G\*-Niveau) von **1** und einigen für Vergleichszwecke wichtigen Verbindungen.

	$E_{\text{ges}}$	ASE [a]	$\chi$	$\Lambda$ [a]
<b>1</b>	-230.90996 [b]	-18.6(1), -18.7(2)	-46.4	-23.4(1)
<b>6</b>	309.50726			
<b>7</b> [c]	-386.87239		-45.8	
<b>8</b>	233.41892			
<b>9</b>	-312.04609			
<i>trans</i> -Butadien	-155.99216		-22.8	
all- <i>trans</i> -Decapentaen	-388.21302		-51.7	
Benzol	-232.24870	-17.5(3)	-46.1	-16.7(3)

[a] In Klammern ist jeweils die homodesmotische Gleichung angegeben, mit der der Wert ermittelt wurde. [b] Die Becke3LYP/6-311+G\*\*-Gesamtenergien für die Singulett- und Triplettzustände von **1** sind -230.96566 bzw. -230.91499. [c] Die Gesamtenergie für vollständig optimiertes **7** ist -386.95777.

beträchtliche Spannungsenergie von **1**, die aus der Energiedifferenz zwischen teilweise optimiertem **7** und vollständig optimiertem **7** zu 53.6 kcal mol<sup>-1</sup> abgeschätzt wurde, durch die ASE nicht überkompensiert und ist somit für dessen hohe Reaktivität ursächlich: Die Nettodestabilisierung beträgt 35.0 kcal mol<sup>-1</sup>. Trotz dieser hohen Spannung ist der Singulettzustand immer noch 31.8 kcal mol<sup>-1</sup> günstiger als der Triplettzustand (Becke3LYP/6-311+G\*). Dieser Wert ist etwas kleiner als die experimentell durch Photoelektronenspektroskopie bestimmten (z. B. 37.6 kcal mol<sup>-1</sup><sup>[6a]</sup> und (38.5 ± 2.4) kcal mol<sup>-1</sup><sup>[6b]</sup>) und als die auf höherem Theorenergiebene durch ab-initio-Rechnungen ermittelten (33.3 kcal mol<sup>-1</sup><sup>[7f]</sup> und (36 ± 2) kcal mol<sup>-1</sup><sup>[7n]</sup>). Die auf dem Becke3LYP/6-311+G\*\*-Niveau berechnete  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingungsfrequenz ist mit 1948 cm<sup>-1</sup> (nach Skalierung<sup>[26]</sup>) größer als der Neomatrixwert (1846 cm<sup>-1</sup><sup>[5d]</sup>).

Genauso wie die ASE kann die Erhöhung der magnetischen Suszeptibilität  $\Lambda$ <sup>[23]</sup> einfach anhand der homodesmotischen Gleichungen, z. B. Gleichung (1), bestimmt werden. Der  $\Lambda$ -Wert von **1** ist betragsmäßig größer als der von Benzol (Tabelle 4). Auch die berechnete kernunabhängige chemische Verschiebung (NICS, ein einfaches und effizientes Aromatizitätskriterium<sup>[17]</sup>) von **1** ist betragsmäßig größer als die von Benzol (Tabelle 5). Jedoch liefert die lokale Abschirmung durch die in der Ringebene liegende  $\pi$ -Bindung in **1** ebenfalls einen Beitrag. Wir nutzten das Referenzmolekül **6**,

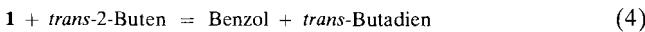
Tabelle 5. Die berechneten NICS-Werte von **1**, **6** und Benzol (letztere auf dem GIAO-SCF/6-31+G\*\*//Becke3LYP/6-31G\*-Niveau) sowie ihre Differenzen für **1** und **6** an mehreren Raumpunkten.

R[Å][a]	NICS( <b>1</b> )	NICS( <b>6</b> )[b]	NICS( <b>1</b> ) – NICS( <b>6</b> )	NICS(Benzol)
0.0	–20.8	–9.5	–11.3	–9.7
0.5	–19.1	–7.7	–11.4	–11.5
1.0	–14.3	–4.5	–9.8	–11.5
1.5	–9.1	–2.1	–7.0	–8.4
2.0	–5.4	–0.9	–4.5	–5.3
2.5	–3.3	–0.4	–2.9	–3.4
3.0	–2.1	–0.2	–1.9	–2.2

[a] Abstand des Raumpunktes senkrecht zur Ringebene vom geometrischen Molekülzentrum. [b] Berechnet für denselben Abstand (1.133 Å) wie in **1** zwischen Molekülzentrum und Dreifachbindungsmittpunkt.

um diesen Beitrag abzuschätzen. Dessen NICS-Wert ist –9.5, wenn er an denselben Stellen wie in **1** berechnet wird. Berücksichtigt man diese Korrektur, so ist der NICS-Nettowert für **1** mit –11.3 immer noch etwas größer als der NICS-Wert von Benzol. Weiterhin sind nach der Korrektur die NICS-Werte der anderen Punkte senkrecht zur Molekülebene vergleichbar mit den entsprechenden Werten von Benzol (siehe Tabelle 5).

Die Standardbildungswärme  $\Delta H_f$ (298 K) von **1** kann mit Gleichung (4) berechnet werden. Verwendet man die



Becke3LYP/6-311+G\*\*-Energien, korrigiert für die Temperatur von 298 K, und die experimentellen Bildungswärmen der Referenzmoleküle in Gleichung (4),<sup>[27]</sup> so resultiert  $\Delta H_f$ (298 K) = 113.5 kcal mol<sup>–1</sup>. Dieser Wert ist größer als der experimentell bestimmte ((106 ± 3) kcal mol<sup>–1</sup>)<sup>[3d,7a]</sup> und das auf höherem Theorieniveau erhaltene ab-initio-Ergebnis (106.0 kcal mol<sup>–1</sup>)<sup>[7a]</sup>.

Unsere Befunde zu den geometrischen, energetischen und magnetischen Eigenschaften von 1,2-Didehydrobenzol **1** sprechen somit eindeutig dafür, daß dieses Molekül aromatisch ist. Allerdings bewirkt die in der Ringebene liegende  $\pi$ -Bindung eine geringe Bindungslängenalternanz, die in einer Struktur mit mehr Acetylen- (**1a**) als Cumulencharakter (**1b**) resultiert. Die große Winkelspannung in **1** ist für dessen hohe Reaktivität ursächlich. Die gute Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-chemischen Verschiebungen sowie <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C,<sup>13</sup>C)-Werten stützt die an **1** in einem Hemicarceranden gemachten Beobachtungen.<sup>[9]</sup> Mit der Becke3LYP/6-311+G\*\*-Optimierung sollte daher eine recht genaue 1,2-Didehydrobenzolstruktur erhalten worden sein.

Eingegangen am 18. November 1996,  
veränderte Fassung am 7. August 1997 [Z9783]

**Stichwörter:** Aromatizität • Dichtefunktionalrechnungen • 1,2-Didehydrobenzol • Gespannte Moleküle • NMR-Spektroskopie

- [1] a) G. Wittig, G. Pieper, G. Fuhrmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1940**, 73, 193–1218; b) G. Wittig, *Angew. Chem.* **1957**, 69, 245–280.
- [2] R. W. Hoffmann, *Dehydrobenzene and Cycloalkynes*, Academic Press, New York, **1967**, S. 208–237.
- [3] Zum Beispiel wurde die Bildungswärme  $\Delta H_f^0$  (298 K) von **1** gemessen: a) J. M. Riveros, S. Ingemann, N. M. M. Nibbering, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1053 [(105 ± 2.5) kcal mol<sup>–1</sup>]; b) Y. Guo, J. J. Grabowski, *ibid.* **1991**, *113*, 5923–5931 [105 kcal mol<sup>–1</sup>]; frühere Bestimmungen, die in dieser Veröffentlichung überarbeitet wurden, ergaben Werte von (118 ± 5) und (104 ± 5) kcal mol<sup>–1</sup>; c) P. G. Wentholt, J. A. Paulino, R. R. Squires, *ibid.* **1991**, *113*, 7414–7415; d) P. G. Wentholt, R. R. Squires, *ibid.* **1994**, *116*, 6401–6412 [(106 ± 3) kcal mol<sup>–1</sup>].

- [4] UV-Spektrum: J. G. G. Simon, N. Müntzel, A. Schweig, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *170*, 187–192; für das Mikrowellenpektrum siehe: R. D. Brown, P. D. Godfrey, M. J. Rodler, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1296–1297.
- [5] IR-Spektrum: a) C. Wentrup, R. Blanch, H. Briel, G. Gross, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1874–1880; b) O. L. Chapman, C. C. Chang, J. Kolc, N. R. Rosenquist, H. Tomioka, *ibid.* **1975**, *97*, 6586–6588; c) O. L. Chapman, K. Mattes, C. L. McIntosh, J. Pacansky, G. V. Calder, G. Orr, *ibid.* **1973**, *95*, 6134–6135; d) J. G. Radziszewski, B. A. Hess, Jr., R. Zahradnik, *ibid.* **1992**, *114*, 52–57.
- [6] a) D. G. Leopold, A. E. S. Miller, W. C. Lineberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1379–1384; b) X. Zhang, P. Chen, *ibid.* **1992**, *114*, 3147–3148.
- [7] a) J. O. Noell, M. D. Newton, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 51–57; b) M. J. S. Dewar, G. P. Ford, C. H. Reynolds, *ibid.* **1983**, *105*, 3162–3167; c) S. Olivella, J. Salvador, *Int. J. Quantum Chem.* **1990**, *37*, 713–728; d) R. Liu, X. Zhao, P. Pulay, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 8336–8339; e) A. C. Scheiner, H. F. Schaefer III, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *177*, 471–476; f) A. C. Scheiner, H. F. Schaefer III, B. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3118–3124; g) I. Hiller, M. A. Vincent, F. M. Guest, W. von Niessen, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *134*, 403–406; h) K. Rigby, I. H. Hiller, M. Vincent, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, *117*–119; i) L. Radom, R. H. Nobes, D. J. Underwood, W.-K. Lee, *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 75–88; j) C. W. Bock, P. George, M. Trachtman, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 1467–1472; k) M. J. S. Dewar, T.-P. Tien, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, *1243*–1244; l) W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1420–1425; m) A. Nicolaides, W. T. Borden, *ibid.* **1993**, *115*, 11951–11957; n) S. G. Wierschke, J. J. Nash, R. R. Squires, *ibid.* **1993**, *115*, 11958–11967; o) E. Kraka, D. Cremer, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *216*, 333–340; wir danken Prof. Dr. D. Cremer für die Bereitstellung der CCSD(T)/6-31G\*\*-1,2-Didehydrobenzolgeometrie; p) E. Kraka, D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4929–4936; q) R. Lindh, M. Schütz, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *258*, 409–415; die experimentellen und theoretischen thermodynamischen Daten sind in dieser Veröffentlichung zusammengefaßt; siehe auch Lit. [3b,d].
- [8] a) R. Lindh, T. J. Lee, A. Bernhardsson, B. J. Persson, G. Karlström, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7186–7194; wir danken Prof. Dr. R. Lindh für die Bereitstellung der CASSCF(8,8)/DZP-1,2-Didehydrobenzolgeometrie; b) O. Bludsky, V. Spirko, R. Kobayashi, P. Jørgensen, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *228*, 568–574; c) P. B. Karadakov, J. Gerratt, G. Raos, D. L. Cooper, M. Raimondi, *Isr. J. Chem.* **1993**, *33*, 253–264.
- [9] R. Warmuth, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1406–1409; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1347–1350.
- [10] a) W. Kutzelnigg, *Einführung in die Theoretische Chemie*, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, New York, **1978**, S. 318; b) P. C. Hiberty, D. Danovich, A. Shurki, S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7760–7768, zit. Lit.; c) A. Gobbi, Y. Yamguchi, G. Frenking, H. F. Schaefer III, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *244*, 27–31.
- [11] W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley-Interscience, New York, **1986**, S. 239.
- [12] A. M. Orendt, J. C. Facelli, J. G. Radziszewski, W. J. Horton, D. M. Grant, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 846–852.
- [13] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [14] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [15] Gaussian 94, Revision D.2: 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, **1995**.
- [16] T. A. Keith, R. F. W. Bader, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *210*, 223–231.
- [17] a) P. von R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. von Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317–6318; b) H. Jiao, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2548–2551; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2383–2386; c) G. Subramanian, P. von R. Schleyer, H. Jiao, *ibid.* **1996**, *108*, 2824–2827 bzw. **1996**, *35*, 2638–2641; d) H. Jiao, R. Nagelkerke, H. A. Kurtz, R. V. Williams, W. T. Borden, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5921–5929. e) H. Jiao, P. von R. Schleyer, Y. Mo, M. A. McAllister, T. T. Tidwell, *ibid.* **1997**, *119*, 7075–7083; f) G. Subramanian, P. von R. Schleyer, H. Jiao, *Organometallics* **1997**, *16*, 2362–2369.
- [18] a) R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 789–807; b) K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8251–8260.
- [19] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926.
- [20] Für die Berechnung NMR-chemischer Verschiebungen siehe: V. G. Malkin, O. L. Malkina, M. E. Casida, D. R. Salahub, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5898–5908; für die Berechnung von Kopplungskonstanten siehe: V. G. Malkin, O. L. Malkina, D. R. Salahub, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *221*, 91–99.
- [21] Übersicht: V. G. Malkin, O. L. Malkina, L. A. Eriksson, D. R. Salahub in *Modern Density Functional Theory* (Hrsg.: J. M. Seminario, P. Politzer), Elsevier, Amsterdam, **1995**, S. 273, zit. Lit.
- [22] 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)

- P. von R. Schleyer, H. Jiao, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 209–218; c) H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, P. von R. Schleyer, A. de Meijere, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2826–2828.
- [23] H. J. Dauben, Jr., J. D. Wilson, J. L. Laity in *Non-Benzoid Aromatics*, Vol. 2 (Hrsg.: J. P. Snyder), Academic Press, New York, **1971**; für neueste Anwendungen siehe Lit. [22].
- [24] P. George, M. Trachtman, C. W. Bock, A. M. Bret, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1976**, 1222–1227.
- [25] Die berechnete ASE von Benzol nimmt ab, wenn die Länge des als Referenz verwendeten offenkettigen Polyens zunimmt: Aus der homodesmischen Gleichung  $3 \times (\text{trans-Butadien} - \text{Ethen}) = \text{Benzol}$  ergibt sich eine Benzol-ASE von  $-21.7 \text{ kcal mol}^{-1}$  (siehe Lit. [22 c]).
- [26] Die Beziehung für Benzol war  $y_{\text{exp}} = 19.9 + 0.96x$  (Becke3LYP/6-311+G\*\*).
- [27] Die Standardbildungswärmen  $\Delta H_f(298 \text{ K})$  sind  $-(2.7 \pm 0.2) \text{ kcal mol}^{-1}$  für *trans*-2-Buten,  $(19.8 \pm 0.2) \text{ kcal mol}^{-1}$  für Benzol und  $(26.3 \pm 0.2) \text{ kcal mol}^{-1}$  für *trans*-Butadien; siehe: J. B. Pedley, R. D. Naylor, S. P. Kirby, *Thermochemical Data of Organic Compounds*, 2. Aufl., Chapman and Hall, London, **1986**. Die Becke3LYP/6-311+G\*\*-Gesamtenergien (korrigiert für 298 K) sind  $-230.89237$  für *1*,  $-157.16078$  für *trans*-2-Buten,  $-232.20578$  für Benzol und  $-155.95047$  für *trans*-Butadien.

## Merocyaninfarbstoffe im Cyaninlimit: eine neue Chromophorklasse für photorefraktive Materialien\*\*

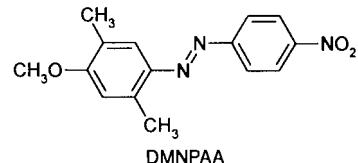
Frank Würthner,\* Rüdiger Wortmann,\* Ralf Matschiner, Katarzyna Lukaszuk, Klaus Meerholz,\* Yessika DeNardin, Reinhard Bittner, Christoph Bräuchle und Rüdiger Sens

Die rasante Entwicklung auf dem Gebiet der Informations- und Kommunikationstechnologien („Multimedia“) weckt den Wunsch nach schnelleren Methoden der Übertragung, Speicherung und Verarbeitung von Daten.<sup>[1]</sup> Nachdem die Datenfernübertragung bereits in großem Umfang auf der Basis von Lichtwellenleitern erfolgt, ist es ein Anliegen der Optoelektronik, auch in Speicher- und Schaltvorgängen von der höheren Geschwindigkeit von Photonen gegenüber Elektronen Gebrauch zu machen. Als neue vielversprechende Methode zur reversiblen Speicherung von Informationen bietet sich der photorefraktive (PR-)Effekt an, dessen „paralleler Charakter“ die Verarbeitung großer Datenmengen in Form von Hologrammen gestattet.

Organische Materialien für die Erzeugung photorefraktiver Effekte sind erst seit wenigen Jahren bekannt.<sup>[2]</sup> Die For-

schung ist hier mit der schwierigen Aufgabe konfrontiert, ein komplexes funktionelles Material mit der Fähigkeit zur Photoleitung und zur Brechungsindexmodulation in Form homogener, optisch transparenter Filme hoher elektrischer Durchschlagsfestigkeit bereitzustellen. Die derzeit verwendeten Materialien sind Mehrkomponentensysteme aus Ladungstransportverbindungen (z. B. Triarylamin- oder Carbazol-Photoleiter<sup>[3]</sup>), elektrooptischen (EO-)Chromophoren mit hohen Hyperpolarisierbarkeiten  $\beta$ ,<sup>[4]</sup> geringen Mengen an Sensibilisatoren sowie variablen Anteilen an Additiven (Weichmachern, Polymeren).

Unter den Chromophoren nimmt der Azofarbstoff 2,5-Dimethyl-(4-nitrophenylazo)anisol (DMNPAA) wegen seiner herausragenden Kompatibilität mit Carbazol-Ladungstransportpolymeren eine dominierende Stellung ein.<sup>[5]</sup> Mit DMNPAA wurden erstmals PR-Polymeren hergestellt, in die holographische Gitter mit nahezu 100proz. Beugungseffizienz eingeschrieben werden konnten. Hierzu sind allerdings hohe Chromophorkonzentrationen von bis zu 50 Gew.-% sowie hohe Feldstärken von  $50–100 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$  erforderlich. Für anwendungstechnisch akzeptable Materialien werden eindeutig bessere Chromophore benötigt, mit denen bei geringerem Chromophorgehalt und niedrigeren Feldstärken gearbeitet werden kann. Wir stellen hier eine in ihrer Konzeption vollkommen neue Farbstoffklasse vor, mit der dieses Ziel erreicht wird.



Ausgangspunkt für unsere Arbeiten war die Erkenntnis, daß in organischen PR-Materialien mit niedriger Glastemperatur aufgrund der Reorientierbarkeit<sup>[6]</sup> der Chromophore nicht wie in anorganischen Kristallen der Pockels-, sondern der Kerr-Effekt für die Brechungsindexmodulation entscheidend ist.<sup>[7a]</sup> Daraus ergibt sich ein verändertes Profil von Anforderungen an die EO-Chromophore, das in guter Näherung durch die in Gleichung (1) definierte Gütezahl  $F_0$  erfaßt wird.<sup>[7,8]</sup>

$$F_0 = [9\mu_g\beta_0 + 2\mu_g^2\alpha_0/(kT)]/M \quad (1)$$

Dabei sind  $M$  die molare Masse,  $\mu_g$  das Dipolmoment und  $\alpha_0$  und  $\beta_0$  Zweiinveaunäherungen für die statischen Polarisierbarkeiten erster bzw. zweiter Ordnung des Chromophors.<sup>[8]</sup> Für viele „eindimensionale“ Chromophore mit jeweils einer Donor- und einer Acceptorgruppe an den terminalen Positionen eines konjugierten Systems können die Polarisierbarkeiten  $\alpha_0$  und  $\beta_0$  anhand des Übergangsdipols  $\mu_{\text{ag}}$ , der Wellenlänge  $\lambda_{\text{ag}}$  und der Dipoldifferenz  $\Delta\mu$  zwischen Grund- (g) und Anregungszustand (a) approximiert werden [Gl. (2) bzw. (3)].

$$\alpha_0 = 2\mu_{\text{ag}}^2\lambda_{\text{ag}}/(hc) \quad (2)$$

$$\beta_0 = 6\mu_{\text{ag}}^2\Delta\mu\lambda_{\text{ag}}^2/(hc)^2 \quad (3)$$

Abschätzungen für typische NLO-Chromophore zeigen, daß der  $\alpha$ -Term („Doppelbrechungsbeitrag“) gegenüber dem  $\beta$ -Term („elektrooptischer Beitrag“) in Gleichung (1) deutlich dominiert.<sup>[7a]</sup> Designstrategien für PR-Chromophore

[\*] Dr. F. Würthner  
Abteilung Organische Chemie II der Universität  
Albert-Einstein-Allee 11, D-89081 Ulm  
Telefax: Int. + 731/502-2840  
E-mail: frank.wuerthner@chemie.uni-ulm.de  
Priv.-Doz. Dr. R. Wortmann, Dipl.-Phys. R. Matschiner,  
Dipl.-Chem. K. Lukaszuk  
Institut für Physikalische Chemie der Universität  
Jakob-Welder-Weg 11, D-55099 Mainz  
Telefax: Int. + 6131/392980  
E-mail: rwortmann@mzdmza.zdv.uni-mainz.de  
Dr. K. Meerholz, Dipl.-Chem. Y. DeNardin, Dipl.-Chem. R. Bittner,  
Prof. Dr. C. Bräuchle  
Institut für Physikalische Chemie der Universität  
Sophienstraße 11, D-80333 München  
Telefax: Int. + 089/590-2290  
E-mail: kmeerhol@olymp.phys.chemie.uni-muenchen.de  
Dr. R. Sens  
BASF, Farbenlaboratorium ZDT/N-C13  
D-67056 Ludwigshafen

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der BASF, der Volkswagen-Stiftung und der Deutsch-Israelischen Stiftung für wissenschaftliche Forschung und Entwicklung unterstützt. F. W. dankt der Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie und dem BMBF für ein Liebig-Stipendium für den Bereich „Neue Materialien“. Y. D. N. dankt der Fondatione „Ing. A. Gini“ für ein Stipendium.