

Experimentelles

Zu einer Lösung von $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (11.2 mg, 28.4 μmol) in entionisiertem Wasser (5 mL) wurde $(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_4\text{NBr}$ (36.5 mg, 66.7 μmol) in Toluol/Dichlormethan (2/1, 15 mL) gegeben. 1 h Rühren ergab eine orangefarbene organische Phase und eine farblose wässrige Phase. Nun wurde das Dendron (310 μmol , 0.156 (G1), 0.452 (G2) bzw. 1.34 g (G3)) in Dichlormethan (15 mL) zugegeben. Die anschließende tropfenweise Zugabe einer frisch zubereiteten wässrigen NaBH_4 -Lösung (16.5 mg, 436 μmol in 5 mL) bewirkte eine sofortige Farbänderung der Mischung zu weinrot. Die Mischung wurde weitere 24 h in N_2 -Atmosphäre gerührt. Nach dem Abgießen der wässrigen Phase wurde die organische Phase bei -20°C mit Ethanol versetzt, und das dunkelviolette Produkt fiel aus. Umkristallisation aus Dichlormethan/Pentan ergab einen dunkelvioletten, kristallinen Feststoff (Au-G1 und Au-G2) bzw. einen dunkelvioletten, wachsartigen Feststoff (Au-G3). C,H,N-Analyse von Au-G1: C 4.14, H 0.25, N 0.14. Mit dieser CHN-Analyse und der Molekülfomel von G1 ($\text{C}_{33}\text{H}_{29}\text{NO}_4$) wurde der O-Anteil im Au-G1-Nanocomposite zu 0.64% berechnet, womit sich für Au 94.8% ergibt.

Eingegangen am 15. Mai,
veränderte Fassung am 7. November 2000 [Z15126]

170(2) K mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) vermessen. Trikline Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 10.9321(10)$, $b = 18.5767(17)$, $c = 20.6645(19) \text{ \AA}$, $\alpha = 112.723(2)$, $\beta = 93.433(2)$, $\gamma = 91.132(2)^\circ$, $V = 3859.7(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.255 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.083 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 154$. ω - θ -Messungen, 45437 Reflexe gemessen ($2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$), von denen 17341 unabhängig waren und 6879 als beobachtet eingestuft wurden [$I = 2\sigma(I)$], 992 verfeinerte Parameter, $R = 0.0490$, $wR^2 = 0.0917$, Restelektronendichte max./min. 0.297/ -0.246 e \AA^{-3} , max./min. Transmision 0.839/0.671. Die Datenanalyse wurde mit der SAINT-Software vorgenommen, die eine Lp- und Abklingkorrektur durchführt; Absorptionskorrekturen mit SADABS, das wir von G. Sheldrick (Göttingen) bekamen. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXS im Bruker-SHELXTL (Version 5.0)) gelöst. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, und alle Wasserstoffatome wurden mit geometrischen Methoden berechnet und mit einem Reitermodell verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-144260“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [1] A. P. Alivisatos, *Endeavor* **1997**, *21*, 56–60.
- [2] a) A. C. Templeton, W. P. Wuelfing, R. W. Murray, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 27–36, zit. Lit.; b) *Clusters and Colloids: From Theory to Applications* (Ed.: G. Schmidt), VCH, Weinheim, **1994**.
- [3] a) T. Douglas, M. J. Young, *Nature* **1998**, *393*, 152–155; b) F. C. Meldrum, B. R. Heywood, S. Mann, *Science* **1992**, *257*, 522–523.
- [4] a) D. H. Cole, K. R. Shull, P. Baldo, L. Rehn, *Macromolecules* **1999**, *32*, 771–777; b) R. F. Zilo, E. P. Giannelis, B. A. Weinstein, M. P. O’Hara, B. N. Ganguly, V. Mehrotra, M. W. Russell, D. R. Huffman, *Science* **1992**, *257*, 219–223.
- [5] a) M. P. Peleni, J. Tanori, A. Felakembo, J. C. Dedieu, T. Gulik-Krzywicki, *Langmuir* **1998**, *14*, 7359–7363; b) S. Mann, J. P. Hannington, R. J. P. Williams, *Nature* **1986**, *324*, 565–567.
- [6] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules: Concepts, Synthesis, Perspectives*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [7] a) M. Zhao, L. Sun, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4877–4878; b) L. Balogh, D. A. Tomalia, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7355–7356; c) M. E. Garcia, L. A. Baker, R. M. Crooks, *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 256–258; d) K. Esumi, A. Suzuki, N. Aihara, K. Usui, K. Torigoe, *Langmuir* **1998**, *14*, 3157–3159.
- [8] L. Balogh, D. R. Swanson, R. Spindler, D. A. Tomalia, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1997**, *77*, 118–119.
- [9] K. Sooklal, L. H. Hanus, H. J. Ploehn, C. J. Murphy, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1083–1087.
- [10] F. Gröhnn, B. J. Bauer, E. J. Amis, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **2000**, *41*, 560–561.
- [11] a) J. M. J. Fréchet, *Science* **1994**, *263*, 1710–1715; b) H. Frey, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2313–2318; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2193–2197.
- [12] G. R. Newkome, E. He, C. N. Moorefield, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1689–1746.
- [13] R. Wang, Z. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3549–3550. Nach Röntgenstrukturanalysen enthalten die beschriebenen Dendrone, von denen man annahm, dass sie auf 4-Alkoxypyridinen basieren, in Wirklichkeit eine 4-Pyridon-Fokusgruppe. Eine Berichtigung wird vorbereitet.
- [14] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *Chem. Commun.* **1994**, 801–802.
- [15] M. M. Alvarez, J. T. Khouri, T. G. Schaaff, M. N. Shafigullin, I. Vezmar, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 3706–3712.
- [16] D. V. Leaf, L. Brandt, J. R. Heath, *Langmuir* **1996**, *12*, 4723–4730.
- [17] H. Tokuhisa, M. Zhao, L. A. Baker, V. T. Phan, D. L. Dermody, M. E. Garcia, R. F. Peez, R. M. Crooks, T. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4492–4501.
- [18] Kristallographische Daten für das Dendron G2: Ein farbloser Kristall (ca. $0.09 \times 0.09 \times 0.39 \text{ mm}$), der aus einer Acetonlösung gewachsen war, wurde auf einem Bruker-SMART-1000-CCD-Diffraktometer bei

Aromatischer Charakter elektrocyclischer und pseudopericyclischer Reaktionen: thermische Cyclisierung von (2Z)-Hexa-2,4,5-trienalen und ihren Schiff-Basen**

Angel R. de Lera,* Rosana Alvarez, Begoña Lecea, Alicia Torrado und Fernando P. Cossío*

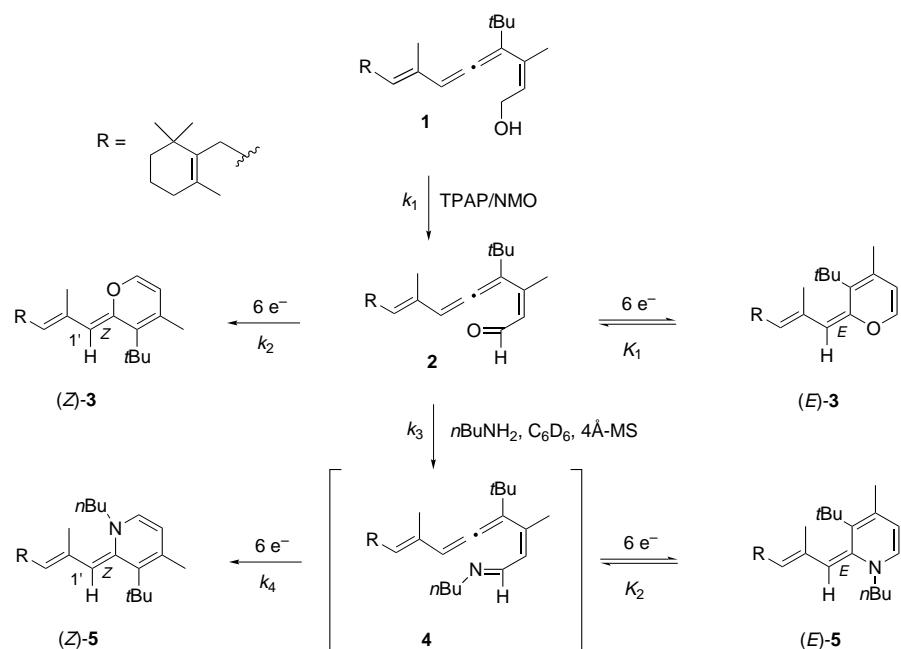
Neuere Forschung zur magnetischen Charakterisierung der Aromatizität^[1] hat in den letzten Jahren zu einer erneuten Untersuchung des aromatischen Charakters pericyclischer Reaktionen geführt.^[2] Die Idee einer magnetischen Charakterisierung beruht auf den grundlegenden Arbeiten von Evans,^[3a] Dewar^[3b] und Zimmerman^[3c] und wurde von Herges, Schleyer et al.^[2] verfeinert. Wie wir bereits an anderer Stelle berichtet haben,^[4] kann das Konzept der Aromatizität in der Ebene (σ -Aromatizität) auf verschiedene thermische

[*] Prof. Dr. A. R. de Lera, Dr. R. Alvarez, Dr. A. Torrado
Departamento de Química Orgánica
Universidade de Vigo
36200 Vigo (Spanien)
Fax: (+34) 86-812382
E-mail: qolera@correo.ugr.es
Prof. Dr. F. P. Cossío, Prof. Dr. B. Lecea
Kimika Fakultatea
Euskal Herriko Unibertsitatea
P.K. 1072 20080, San Sebastián-Donostia (Spanien)
Fax: (+34) 43-212236
E-mail: qopcomof@sq.ehu.es

[**] Diese Arbeit wurde vom spanischen Forschungsministerium (SAF98-0143), von der Xunta de Galicia (PGIDT99PXI30105B), vom Eusko Jaurlaritza (EX1998-126 und PI1998-116), vom Gipuzkoako Foru Aldundia und vom Fondo de Cooperación Aquitania-Euskadi unterstützt. Wir danken Dr. J. Rodriguez-Otero und Dr. S. Lopez (Universidade de Santiago) für hilfreiche Diskussionen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

pericyclische Reaktionen ausgedehnt werden. Hierzu stellen wir im Folgenden einige Ringschlüsse von (2Z)-Hexa-2,4,5-trienalen und den zugehörigen Iminen vor (Schema 1). Diese Verbindungen sind interessante Modellsysteme für die Untersuchung der chemischen Eigenschaften von Cumulen und Retinoiden.^[5] Sie weisen neben den cumulierten Doppelbin-



Schema 1. Synthese und Cyclisierung des (2Z)-Hexa-2,4,5-trienals **2** und der *N*-Butyl-Schiff-Base **4**.

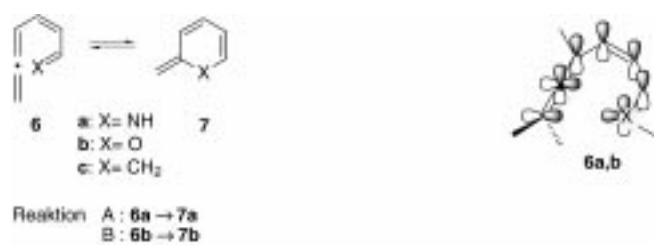
dungen ein Heteroatom an einem Ende des wechselwirkenden Systems auf. Diese elektronische Anordnung ist der Grund für ein oder zwei Unterbrechungen der Orbitalwechselwirkung, d.h., hier treffen orthogonale Orbitalsätze aufeinander, die im Übergangszustand der Cyclisierung nicht überlappen können (siehe Schema 2). Dies ist eine gemeinsame Eigenschaft einer Untergruppe der pericyclischen Reaktionen, die man als pseudopericyclisch bezeichnet.^[6]

Wir haben den leicht verlaufenden elektrocyclischen Ringschluss des (2Z)-Hexa-2,4,5-trienals **2** zu Alkylen-2*H*-pyranen **3** untersucht, der nach Oxidation der Vorstufe (2Z)-Hexa-2,4,5-trienol **1** bei Raumtemperatur eintritt (Schema 1).^[7] Eine detaillierte kinetische Untersuchung^[8] der Cyclisierung ergab, dass das durch Oxidation von **1** mit Tetra-*n*-propylammonium-perruthenat (TPAP) und *N*-Methylmorpholin-N-oxid (NMO) hergestellte Divinylallenol **2** im Gleichgewicht rasch in das kinetisch bevorzugte cyclisierte Produkt Alkylen-2*H*-pyran (*E*)-**3** übergeht. Dieser Prozess wurde als eine Abfolge von elektrocyclischen Ringschluss- und Ringöffnungsreaktionen interpretiert. Demgegenüber ist die zum thermodynamisch stabilsten Isomer (Z)-**3** führende Cyclisierung von **2** irreversibel. Dieses Isomer reichert sich demzufolge im Reaktionsgemisch an und lag nach etwa 48 Stunden ausschließlich vor. Eine analoge Untersuchung haben wir mit dem Iminderivat durchgeführt. Um die konkurrierende O→C-Cyclisierung des nach Oxidation zunächst erhaltenen Intermediats zu unterdrücken, wurde dieses sofort in Gegenwart von 4-Å-Molekularsieb mit *n*-Butylamin

(2.0 Äquiv.) in C₆D₆ umgesetzt. Der Reaktionsverlauf wurde ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt.^[8] Das ¹H-NMR-Spektrum wies nach 6 Stunden (und auch nach 12 Stunden) nur zwei Komponenten im Verhältnis 97:3 auf. Die Minderkomponente wurde als das bereits^[8] charakterisierte Alkylen-2*H*-pyran (*Z*)-**3** identifiziert. Die Hauptkomponente konnte als dessen über die Schiff-Base **4** entstandenes Stickstoffanalogon, das *N*-Butylalkylenpyridin (*Z*)-**5**, identifiziert werden. Zwar traten während des gesamten Experiments in den ¹H-NMR-Spektren keine Signale für die mutmaßliche Schiff-Base **4** (kein Iminwasserstoff-Signal) auf, doch ist sie vermutlich eine Zwischenstufe auf dem Weg zu (*Z*)-**5**. Die ¹H-NMR-Spektren bei niedrigem Umsatz weisen Signale auf, die denen von (*Z*)-**5** ähneln und deren Intensität mit der Zeit abnimmt. In Analogie zur O→C-Cyclisierung wurden diese Signale dem kinetisch bevorzugten (*E*)-Alkylenpyridin (*E*)-**5**, das im Gleichgewicht mit der mutmaßlichen Schiff-Base **4** vorliegt, zugeordnet. Unter den Reaktionsbedingungen muss die Cyclisierung des Imins **4** zu (*Z*)-**5** ebenso wie die Cyclisierung von **2** zu (*Z*)-**3** irreversibel sein, sie ist gegenüber letzterer allerdings auch bevorzugt. Wie gezeigt werden konnte, ist

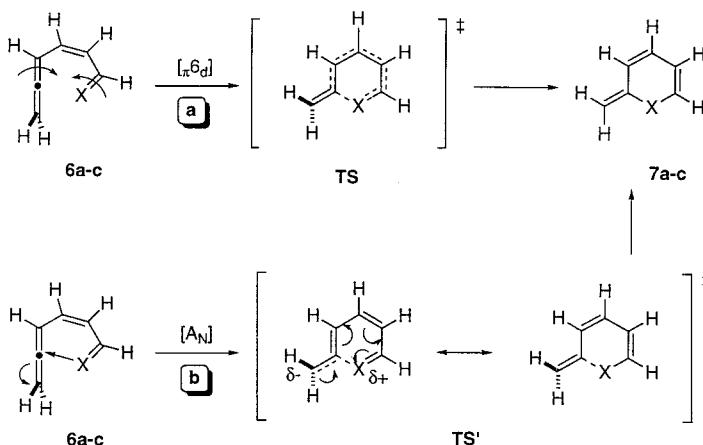
die N→C-Cyclisierung, unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel (siehe unten), schneller als die O→C-Cyclisierung. Die ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung und die kinetische Analyse ergaben keine Hinweise für alternative Mechanismen einer direkten Umwandlung von (*Z*)-**3** in (*Z*)-**5**; auch beim Erwärmen einer Lösung von isoliertem (*Z*)-**3** in C₆D₆ mit *n*BuNH₂ im Überschuss auf 50 °C setzte sich (*Z*)-**3** nicht um.

Um den Mechanismus der genannten Umwandlungen zu verstehen, haben wir die Modellreaktionen A–C, die Cyclisierungen von **6a–c** zu **7a–c**, gewählt (Schema 2). Diese



Schema 2. Die Modellreaktionen A–C.

Reaktionen können nach zwei Reaktionsmechanismen ablaufen. Der erste, in Schema 3 mit a bezeichnete, beinhaltet eine disrotatorische thermische Elektrocyclisierung über den Übergangszustand **TS**, der zweite (Weg b) eine nucleophile Addition des freien Elektronenpaares des Heteroatoms von **6a**



Schema 3. Mechanismus der disrotatorischen thermischen Elektrocyclisierung (a) und der pseudopericyclischen Reaktion (b).

und **6b** an das sp-hybridisierte Kohlenstoffatom. Beim zweiten Mechanismus sollte in **TS'** eine beachtliche negative Ladung am exocyclischen Kohlenstoffatom auftreten. Dieser Mechanismus beinhaltet einen pseudopericyclischen Prozess, da er unabhängig von der Orbitalsymmetrie ist; der zugehörige Übergangszustand muss demnach planar oder nahezu planar sein.^[6b-f]

Wir haben die Reaktionsprofile der Reaktionen **6a-c** → **7a-c** auf dem B3LYP/6-31+G*+ΔZPVE-Niveau^[9] berechnet. In allen Fällen fanden wir nur eine Übergangsstruktur, die die beiden stationären Punkte verbindet. Die wichtigsten Charakteristika von **TSa-c** sind in Abbildung 1 dargestellt. Eine harmonische Analyse von **TSa** ergab, dass die Kernbewegung der imaginären Frequenz der diagonalisierten Hesse-Matrix zufolge keine Komponente für eine

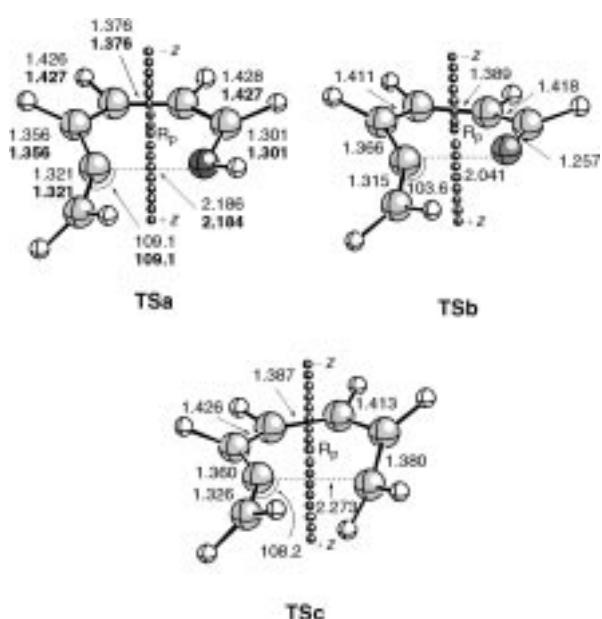


Abbildung 1. Wichtige geometrische Eigenschaften von **TSa-c** berechnet auf dem B3LYP/6-31+G*- (mager gedruckte Zahlenangaben) und dem B3LYP(SCIPCM)/6-31+G*-Niveau (in Toluol; fett gedruckte Zahlenangaben). Abstände und Winkel sind in Å bzw. Grad gegeben. R_p bezeichnet den (3,+1)-Ringpunkt der Elektronendichte. Die kleinen Kugeln entsprechen den Punkten, für die die NICS-Werte berechnet wurden (siehe Text).

Rotation der N1-H-Gruppe bei der Bildung der N1-C2-Bindung enthält. Stattdessen findet sich neben Indizien für eine N1 ··· C2-Wechselwirkung auch eine Komponente, die auf eine Drehung der exocyclischen H-C7-Gruppe bezüglich der C2-C7-Bindung hinweist. Diese Drehung entspricht der Rehybridisierung von C2 und hängt damit nicht mit einer disrotatorischen Bewegung zusammen. Die Natural-bond-orbital(NBO)-Analyse ergab eine Ladung von -0.22 e an C7, was mit der für die Struktur **TS'** erwarteten Elektronenverteilung übereinstimmt. All diese Daten deuten darauf hin, dass eine nucleophile Addition stattfindet, wie im Reaktionspfad b von Schema 3 dargestellt ist. **TSb** weist ähnliche geometrische und elektronische Charakteristika auf, doch kann, da das Sauerstoffatom keinen weiteren Substituenten trägt, anhand der zugehörigen imaginären Frequenz nicht auf die Abwesenheit einer Rotation bei der Bildung der O1-C2-Bindung geschlossen werden. Dagegen lässt sich aus der imaginären Frequenz von **TSc** eine disrotatorische Bewegung ohne signifikante Ladungsumverteilung ableiten.

Wir haben weiterhin die Abhängigkeit der Aktivierungsbarrieren der Reaktionen A–C von der Polarität des Lösungsmittels untersucht. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 1. Alle drei Modellreaktionen weisen nur geringe

Tabelle 1. Abstand R_0 [Å] des Ringstroms mit dem mittleren Radius R_{av} [Å] von der mittleren Molekülebene, maximale NICS-Werte^[a] [ppm mol⁻¹], maximale diamagnetische Abschirmung^[b] σ_{max}^d [ppm mol⁻¹] und für unterschiedliche Dielektrizitätskonstanten ϵ berechnete Aktivierungsenergien^[c] ΔE_a [kcal mol⁻¹] für die Übergangsstrukturen **TSa-c** sowie die Reaktionsenergie^[c] ΔE_r [kcal mol⁻¹] für die Reaktionen A–C.

Parameter	TSa	TSb	TSc
R_0	0.60	0.76	0.38
R_{av}	1.35	1.20	1.25
NICS _{max}	-7.75	-6.80	-13.64
σ_{max}^d	-10.44	-11.74	-11.57
$\Delta E_a (\epsilon = 1.00)$	6.4	8.6	17.4
$\Delta E_a (\epsilon = 3.39)$	6.3	9.0	17.4
$\Delta E_a (\epsilon = 20.56 \text{ (Aceton)})$	6.2	9.4	17.6
$\Delta E_r (\epsilon = 1.00)$	-40.6	-22.1	-29.1

[a] Auf dem B3LYP-GIAO/6-31+G*-Niveau berechnet. [b] Berechnet nach Gleichung (1) und (2). [c] Berechnet auf dem B3LYP/6-31+G*+ΔZPVE- und dem B3LYP(SCIPCM)/6-31+G*/B3LYP(L1A1)/6-31+G*+ΔZPVE-Niveau.

Lösungsmittelleffekte auf. Bei den Reaktionen B und C steigt die Aktivierungsenergie mit zunehmender Lösungsmittelpolarität. Im Falle der Reaktion A sind die Polarität von **TSa** sowie die Fähigkeit des Stickstoffatoms, einen Teil der positiven Ladung aufzunehmen, für die Absenkung der Aktivierungsenergie mit steigender Lösungsmittelpolarität verantwortlich. Diese Vorhersagen wurden experimentell bestätigt: Lösungen von **2** in verschiedenen deuterierten Lösungsmitteln wurden in Gegenwart von 4-Å-Molekularsieb mit *n*BuNH₂ (1.1 Moläquiv.) versetzt und bei Raumtemperatur ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Abbildung 2 zeigt die Abhängigkeit der auf diese Weise experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten von der Polarität des Lösungsmittels, angegeben durch den Parameter E_N^T (normalisierte empirische Lösungsmittelpolarität).^[10] Ähnliche lineare Be-

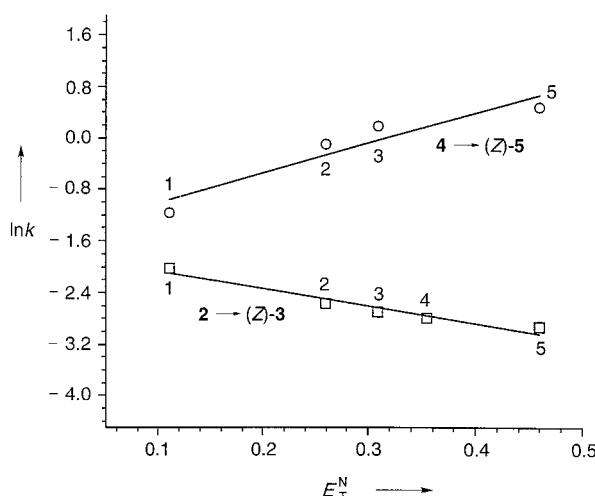


Abbildung 2. Auftragung von $\ln k$ gegen den Lösungsmittelparameter E_T^N für die Elektrocyclisierungen **2**→**3** und **4**→**5**. 1: Benzol ($E_T^N = 0.111$), 2: Chloroform ($E_T^N = 0.259$), 3: Dichlormethan ($E_T^N = 0.309$), 4: Aceton ($E_T^N = 0.355$), 5: Acetonitril ($E_T^N = 0.460$). Geschwindigkeitskonstanten [h^{-1}] für die Reaktionen **2**→**3** und **4**→(Z)-**5**: in Benzol: 0.13 (± 0.02) bzw. 0.31 (± 0.02), in Chloroform: 0.08 (± 0.01) bzw. 0.90 (± 0.10), in Dichlormethan: 0.07 (± 0.01) bzw. 1.19 (± 0.11), in Aceton: 0.05 (± 0.01) bzw. keine Angabe, in Acetonitril: 0.05 (± 0.01) bzw. 1.61 (± 0.09).

ziehungen erhält man, wenn $\ln k$ gegen die Onsager-Funktion $(\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1)$ aufgetragen wird, wobei auch hier die Geraden für die Cyclisierungen **2**→**3** und **4**→**5** Steigungen mit unterschiedlichem Vorzeichen aufweisen.

Wir haben weiterhin den aromatischen Charakter von **TSa–c** durch Berechnung der kernunabhängigen chemischen Verschiebung (Nucleus-Independent Chemical Shift, NICS)^[11] am kritischen (3,+1)-Ringpunkt der Elektronendichte, wie er von Bader definiert wurde,^[12] untersucht. Im Allgemeinen spiegeln große negative NICS-Werte einen aromatischen Charakter wider.^[1b, 11] In Abbildung 3 zeigen wir die NICS-Werte, die entlang der in Abbildung 1 definierte z -Achse berechnet wurden. Die NICS-Werte ändern sich mit z in den pseudopericyclischen Reaktionen A und B anders als in der elektrocyclischen Reaktion C, und die NICS_{\max} -Werte

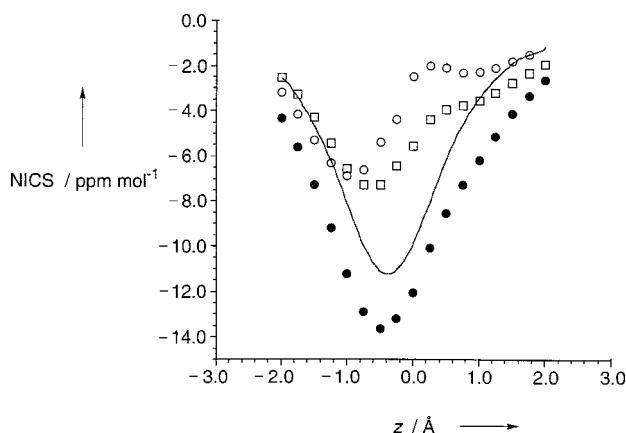


Abbildung 3. Auftragung der auf dem GIAO-SCF/6-31G*/B3LYP/6-31G*-Niveau berechneten NICS-Werte gegen z für die Übergangsstrukturen **TSa** (□), **TSb** (○) und **TSc** (●). Zur Definition der z -Achse siehe Abbildung 1. Die durchgezogene Linie gibt die nach Gleichung (1) und (2) mit den Werten aus Tabelle 1 für **TSc** berechnete Funktion $\sigma_{zz}^d(z)$ wider.

für **TSa, b** sind betragsmäßig wesentlich kleiner als der für **TSc** (Tabelle 1). Für die Reaktion C nehmen die NICS-Werte entlang der z -Achse im Bereich $z > R_0$ mit kleiner werdendem z monoton ab, im Fall von **TSa, b** dagegen nicht. Für **TSb** tritt sogar ein zweites lokales Maximum des Betrages bei $z = 0.8 \text{ \AA}$ auf (Abbildung 3).

Wir haben an anderer Stelle gezeigt,^[4] dass der aromatische Charakter einer Übergangsstruktur oder eines stabilen Moleküls mit Hilfe des Ringstrommodells beschrieben werden kann. Im Allgemeinen kann für einen Ringstrom mit dem mittleren Radius R_{av} in einem Abstand R_0 über der mittleren Molekülebene die Abhängigkeit der diamagnetischen Abschirmung σ_{zz}^d senkrecht zur Molekülebene durch die Gleichungen (1) und (2) beschrieben werden. In diesen Gleichungen steht σ_{\max}^d für die (dem Betrag nach) maximale diamagnetische Abschirmung.

$$\sigma_{zz}^d = \sigma_{\max}^d \left[1 + \left(\frac{z - R_0}{R_{av}} \right)^2 \right]^{-3/2} \quad (1)$$

$$\sigma_{\max}^d = - \frac{e^2 \mu_0}{8 \pi m_e} R_{av}^{-1} \quad (2)$$

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, ist der für **TSc** erhaltene Wert für σ_{\max}^d betragsmäßig nur geringfügig kleiner als der NICS_{\max} -Wert. Weiterhin ändern sich die NICS- und die σ_{zz}^d -Werte in z -Richtung in ähnlicher Weise (Abbildung 3). Das bedeutet, dass das Ringstrommodell die im **TSc** gemessene diamagnetische Abschirmung zu 85 % korrekt beschreibt und dass sich lokale Effekte in z -Richtung nicht signifikant ändern. Wir können daher schlussfolgern, dass **TSc** aromatisch ist. Demgegenüber stimmen für **TSa** und **TSb** weder die NICS_{\max} -Werte noch die Abhängigkeiten der NICS- und der σ_{zz}^d -Werte in z -Richtung mit dem durch die Gleichungen (1) und (2) beschriebenen Verhalten überein. Außerdem sind die NICS_{\max} -Werte betragsmäßig kleiner als die durch das Ringstrommodell vorhergesagten Werte für σ_{zz}^d . Demzufolge sind die in Abbildung 3 und Tabelle 1 dargestellten diamagnetischen Effekte in **TSa** und **TSb** auf lokale Effekte zurückzuführen, die durch die Heteroatome und die π -Bindungen hervorgerufen werden.

Das Ringstrommodell und die magnetischen Kriterien ermöglichen somit eine klare Unterscheidung zwischen disrotatorischen elektrocyclischen Reaktionen, die mit aromatischen Strukturen einhergehen, und pseudopericyclischen Reaktionen, die nicht über derartige Strukturen verlaufen. Wir konnten damit unsere Vermutung^[4] bestätigen, dass das Verhalten der diamagnetischen Abschirmung entlang der senkrecht zur gemittelten Molekülebene stehenden Achse ein nützliches Hilfsmittel zur Unterscheidung verschiedener Aromatizitätstypen ist. So ist bei σ -Aromatizität die diamagnetische Abschirmung am Ringpunkt der Elektronendichte maximal (Abbildung 4). Diese Art der Aromatizität findet sich in hochgradig ebenen, zur Bildung von σ -Bindungen führenden Übergangsstrukturen, wie sie z.B. bei [3+2]- und [2+2+2]-Cycloadditionen auftreten. Dagegen ist bei der üblichen π -Aromatizität die diamagnetische Abschirmung in einem gewissen Abstand ober- und unterhalb der Molekülebene am größten (Abbildung 4). Dies kann mit Hilfe zweier

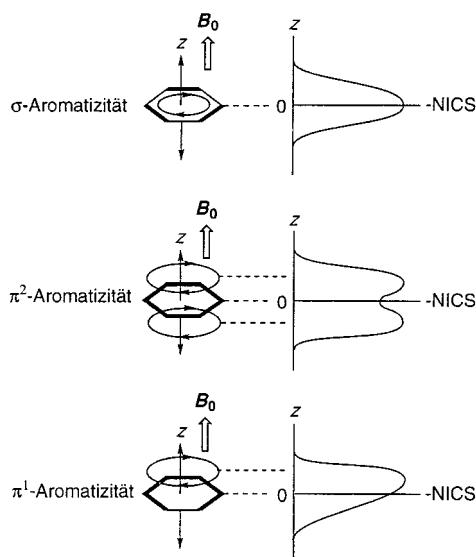


Abbildung 4. Schematische Darstellung der verschiedenen Aromatizitätstypen und der jeweils zugehörigen diamagnetischen Abschirmung entlang der senkrecht zur Molekülebene stehenden, durch den Ringpunkt der Elektronendichte verlaufenden Achse z.

Ringströme beschrieben werden. In der vorliegenden Arbeit haben wir dagegen einen hochgradig aromatischen, disrotatorischen Ringschluss beobachtet, dessen diamagnetische Abschirmung nur ein Maximum aufweist, und zwar über der Molekülebene. Formal entspricht diese Übergangstruktur einer π -Aromatizität mit nur einem Ringstrom, der sich auf der Seite des Moleküls befindet, auf der sich die terminalen p-Atomorbitale (p-AO) infolge der disrotatorischen Bewegung stark annähern. Wir schlagen daher zur Bezeichnung dieser beiden Typen aromatischer Übergangsstrukturen die Begriffe π^1 - und π^2 -Aromatizität vor.

Eingegangen am 4. Juli 2000 [Z15386]

- [1] a) T. M. Krygowski, M. K. Cyranski, Z. Czarnocki, G. Häfeler, A. R. Katritzky, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 1783; b) P. von R. Schleyer, H. Jiao, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 209, zit. Lit.; c) V. I. Minkin, M. N. Glukhovtsev, B. Y. Simkin, *Aromaticity and Antiaromaticity: Electronic and Structural Aspects*, Wiley, New York, **1994**, S. 63–74.
- [2] a) R. Herges, H. Jiao, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1441; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1736; b) H. Jiao, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 329; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 334; c) H. Jiao, P. von R. Schleyer, *J. Phys. Org. Chem.* **1998**, *11*, 655.
- [3] a) M. G. Evans, *Trans. Faraday Soc.* **1939**, *35*, 824; b) M. J. S. Dewar, *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, **1969**, S. 316–339; c) H. Zimmerman, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 272.
- [4] a) F. P. Cossío, I. Morao, H. Jiao, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6737; b) F. P. Cossío, I. Morao, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1868.
- [5] B. Iglesias, A. Torrado, A. R. de Lera, S. López, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2696.
- [6] a) J. A. Ross, R. P. Seiders, D. M. Lemal, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4325; b) D. M. Birney, P. E. Wagenseller, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6262; c) D. M. Birney, S. Ham, G. R. Unruh, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4509; d) D. M. Birney, Xu, X. L., S. Ham, X. M. J. Huang, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7114; e) D. M. Birney, X. Xu, S. Ham, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 147; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 189; f) W. M. F. Fabian, C. O. Kappe, V. A. Bakulev, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 47.
- [7] A. R. de Lera, A. Torrado, J. García, S. López, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 7421.

[8] Die experimentellen Einzelheiten und die Charakterisierung der in dieser Arbeit diskutierten cyclischen Verbindungen sind in den Hintergrundinformationen zu finden. Die Zuordnung der (*Z*)-Alkyliden-Doppelbindungsgeometrie von (*Z*)-**5** basiert darauf, dass bei Sättigung des Signals der *N*-CH₂-Gruppe das Signal des exocyclischen H₁-Atoms nicht verstärkt wird, wohl aber, wenn bei der Frequenz des *t*Bu-Signals eingestrahlt wurde. Die unlängst beschriebenen stabilen Bismerocyanine mit durch ein 1,8-Naphthylenskelett verbundenen Alkylidenpyridin-Ringen weisen für den Alkylidenpyridin-Ring Signale ähnlich denen von **5** auf und können zum Strukturvergleich herangezogen werden: T. Katoh, Y. Inagaki, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3623.

- [9] a) *Gaussian 98*, Revision A.5, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**; b) B3LYP: A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648; c) SCIPCM: J. B. Foresman, T. A. Keith, K. B. Wiberg, J. Snoonian, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16098; d) NBO, Version 3.1, E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold; e) GIAO: K. Wolinski, J. F. Hilton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8251.
- [10] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, VCH, Weinheim, **1990**, S. 408–410.
- [11] P. von R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317.
- [12] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules—A Quantum Theory*, Clarendon, Oxford, **1990**, S. 12–52.

Synthese von Kolloiden und redispersierbaren Pulvern stark lumineszierender LaPO₄:Ce,Tb-Nanokristalle**

Karsten Riwigzki, Heike Meyssamy, Heimo Schnablegger, Andreas Kornowski und Markus Haase*

Die Synthese nanokristalliner Materialien in hochsiedenden, koordinierenden Lösungsmitteln wird immer populärer, da so hochkristalline Nanopartikel in wohlseparierter, kolloidaler Form erhalten werden können.^[1] Die entscheidende Rolle spielt dabei die Koordination von Lösungsmittelmolekülen an den Partikeloberflächen, die zu Kolloiden mit sehr engen Teilchengrößenverteilungen führen kann, vorausgesetzt, ein Lösungsmittel geeigneter Koordinationsstärke wurde gefunden und Verfahrensparameter wie Konzentration und Temperatur wurden richtig gewählt.^[2] Beispiele für diese Methode sind die Synthese von hochkristallinen Cadmium-chalcogenid-,^[1a] und TiO₂-Nanoclustern^[1b] in Trioctylphosphinoxid (TOPO) sowie von InP-^[1c,d] und InAs-Nanoclustern^[1e] in Trioctylphosphan (TOP). Auf ähnliche Weise können ZnSe-^[1f] Fe₂O₃-^[1g], Mn₃O₄-^[1h] und Cu₂O-Nanocluster^[1g] in langkettenigen Alkylaminen hergestellt werden. Unsere Synthese

[*] Dr. M. Haase, K. Riwigzki, H. Meyssamy, Dr. H. Schnablegger, A. Kornowski
Institut für Physikalische Chemie
Universität Hamburg
Bundesstraße 45, 20146 Hamburg (Deutschland)
Fax: (+49) 40-42838-3452
E-mail: haase@chemie.uni-hamburg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Frau S. Bartholdi-Nawrat danken wir für ihre Hilfe bei den elektronenmikroskopischen Aufnahmen und Frau J. Kolny für die Messung der Pulver-Röntgendiffraktogramme.