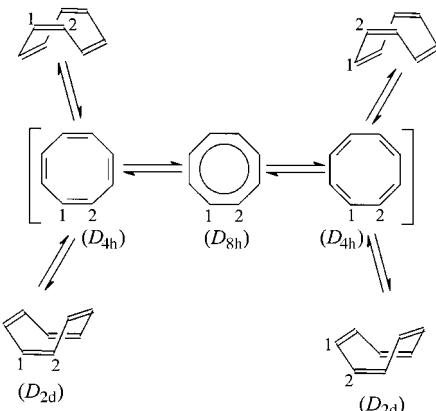


## Wie antiaromatisch ist planares Cyclooctatetraen?\*\*

Frank-Gerrit Klärner\*

Aromatizität gehört zu den wichtigsten Konzepten in der Chemie. Wie die erst kürzlich erschienenen Sonderhefte von *Chemical Reviews*<sup>[1]</sup> und *Tetrahedron Symposium in Print*<sup>[2]</sup> (Mai 2001) belegen, ist sie auch heute noch von aktuellem Interesse und dies 176 Jahre nach der Entdeckung von Benzol durch Faraday<sup>[3]</sup> und 136 Jahre nach der ersten Formulierung der Benzolstruktur durch Kekulé.<sup>[4]</sup> Vor 70 Jahren hat E. Hückel<sup>[5]</sup> auf der Basis der von ihm entwickelten Molekülorbital-Theorie (HMO-Theorie) erstmals erklärt, warum cyclisch delokalisierte  $\pi$ -Systeme mit  $[4n+2]$   $\pi$ -Elektronen ähnlich wie Benzol ( $n=1$ , 6  $\pi$ -Elektronen) besonders stabil sein sollen und damit als aromatisch zu klassifizieren sind. Als Aromatizitätskriterium<sup>[6]</sup> werden heute meist die durch Bindungsdelokalisation<sup>[7]</sup> bedingten strukturellen, energetischen und magnetischen Eigenschaften wie der Längenausgleich von formalen Einfach- und Doppelbindungen,<sup>[8]</sup> die Resonanzenergie,<sup>[9]</sup> die kernunabhängige chemische Verschiebung (Nucleus Independent Chemical Shift, NICS)<sup>[10]</sup> und die Erhöhung der magnetischen Suszeptibilität<sup>[11]</sup> angeführt. Nach der HMO-Theorie sollte die cyclische Delokalisation von  $\pi$ -Elektronen in den entsprechenden  $[4n]\pi$ -Elektronensystemen zu offensichtlichen Verbindungen mit Triplett-Grundzuständen führen. Aus der äußerst geringen Acidität von substituierten Cyclopropenen hat später Breslow<sup>[12]</sup> geschlossen, dass die cyclische Konjugation von  $[4n]$   $\pi$ -Elektronen zu einer als antiaromatisch bezeichneten Destabilisierung des Systems führt. In dieser Übersicht geht es aus aktuellem Anlass<sup>[13]</sup> um 1,3,5,7-Cyclooctatetraen (COT), das höhere Vinyloge des Benzols, das über 8  $\pi$ -Elektronen ( $[4n]$ ,  $n=2$ ) verfügt und bei einer cyclischen  $\pi$ -Elektronen-Delokalisation nach der HMO-Theorie einen Triplett-Grundzustand aufweisen sollte. Für eine optimale konjugative Wechselwirkung von  $\pi$ -Elektronen ist allerdings die Planarität des Systems eine essentielle Voraussetzung.

COT liegt jedoch in einer nichtplanaren Wannenkonformation ( $D_{2d}$ ) mit alternierenden Einfach- und Doppelbindungen vor und verhält sich wie ein Polyolefin (Schema 1). Der



Schema 1. Ringinversion und  $\pi$ -Bindungsverschiebung bei COT.

Torsionswinkel zwischen benachbarten Doppelbindungen beträgt  $56^\circ$  (Einkristall-Röntgenstrukturanalyse),<sup>[14]</sup> sodass die  $\pi$ -Bindungskonjugation nur gering ist. Dies wird unter anderem durch die gute Übereinstimmung der experimentell bestimmten und berechneten Standard-Bildungsenthalpie von COT bestätigt ( $\Delta H_f^\circ [\text{kcal mol}^{-1}] = 71.13 \text{ (exp.)}, 71.56 \text{ (ber.)}$ ). Für die Berechnung wurde ein erweitertes, an 1,3-Butadien parametrisiertes MM2-Kraftfeld (MM2ERW)<sup>[15]</sup> verwendet, mit dem direkt die auf 1,3-Butadien normierte Resonanzenergie ( $E_{\text{res}} = \Delta H_f^\circ (\text{ber.}) - \Delta H_f^\circ (\text{exp.})$ ) erhalten werden kann, die im Fall von COT ( $D_{2d}$ ) nicht signifikant ist ( $E_{\text{res}} < 0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ).<sup>[16]</sup>

Für die Frage nach der Antiaromatizität des cyclischen  $8\pi$ -Elektronensystems sind die in substituierten COT-Derivaten mit der temperaturabhängigen NMR-Spektroskopie beobachteten dynamischen Prozesse – Ringinversion und  $\pi$ -Bindungsverschiebung – von besonderer Bedeutung.<sup>[17]</sup> Danach ist die Aktivierungsenergie der Ringinversion ( $10-11 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) um  $3-4 \text{ kcal mol}^{-1}$  niedriger als die der  $\pi$ -Bindungsverschiebung. Als Übergangszustände für die beiden Prozesse wurden planare COT-Konformationen vorgeschlagen, für die die Ringinversion die  $D_{4h}$ -Konformation mit alternierenden Einfach- und Doppelbindungen und für die  $\pi$ -Bindungsverschiebung die  $D_{8h}$ -Konformation mit delokalisierten  $\pi$ -Bindungen (Schema 1). Die im Vergleich zur Ringinversion um  $3-4 \text{ kcal mol}^{-1}$  höhere Aktivierungsbarriere der  $\pi$ -Bindungsverschiebung wurde als Ausdruck der antiaromatischen Destabilisierung des delokalisierten  $8\pi$ -Elektronensystems gewertet. Ein ähnlicher Wert wurde mit dem MM2ERW-Kraftfeld für die Resonanzenergie der

[\*] Prof. Dr. F.-G. Klärner

Institut für Organische Chemie  
Universität Essen  
45117 Essen (Deutschland)  
Fax: (+49) 201-1834252  
E-mail: klaerner@oc1.orgchem.uni-essen.de

[\*\*] Jens Panitzky danke ich für die zusätzlichen DFT-Rechnungen und Prof. Jay S. Siegel, La Jolla, CA, sowie Prof. Otto Ermer, Köln, für hilfreiche Kommentare.

delokalisierten  $D_{8h}$ -Konformation berechnet ( $E_{\text{res}} = -4.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), dagegen scheint nach entsprechenden Kraftfeldrechnungen die durch die cyclische Wechselwirkung der  $\pi$ -Elektronen hervorgerufene Destabilisierung in der lokalisierten  $D_{4h}$ -Konformation gering zu sein ( $E_{\text{res}} \approx -1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ).<sup>[16]</sup> Während die planare  $D_{4h}$ -Konformation als Übergangszustand der Ringinversion allgemein akzeptiert wird, stieß die als Übergangszustand der  $\pi$ -Bindungsverschiebung vorgeschlagene  $D_{8h}$ -Konformation mehrfach auf Widerspruch. Es wurden hier nichtplanare Kronen-<sup>[18]</sup> und sattelförmige COT-Konformationen<sup>[19]</sup> zur Diskussion gestellt. Besonders das Resultat, dass Substituenten in COT-Derivaten die Differenz der für die  $\pi$ -Bindungsverschiebung und Ringinversion gemessenen Gibbs-Aktivierungsenthalpien herabsetzen (z.B. 1,2,3,4-Tetramethyl-COT:  $\Delta\Delta G^\ddagger = 32.0 - 31.8 = 0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), wurde als ein experimenteller Hinweis auf eine nichtplanare Geometrie des Übergangszustandes der  $\pi$ -Bindungsverschiebung gewertet.<sup>[20]</sup>

Nach quantenmechanischen Ab-initio-Rechnungen sollen aber im COT-Stammsystem beide Übergangszustände planar sein.<sup>[21]</sup> Obwohl die delokalisierte  $D_{8h}$ -Struktur im Triplettzustand als Aren aufgefasst werden kann,<sup>[22]</sup> ergeben die Rechnungen, dass entgegen den Voraussagen der einfachen HMO-Theorie der offenschalige Singulettzustand stabiler als der Triplettzustand ist. Die Verletzung der Hund'schen Regel wird hier mit dem Phänomen der „disjoint diradicals“<sup>[23]</sup> erklärt. Die lokalisierte  $D_{4h}$ -Struktur liegt dagegen analog einem Polyolefin im geschlossenenschaligen Singulettzustand vor, der aus einer Jahn-Teller-Verzerrung 2. Ordnung resultiert. Die mittels „Übergangszustandsspektroskopie“ aufgenommenen Photoelektronenspektren des planaren Cyclooctatetraen-Radikalions COT<sup>+</sup> zeigen die Übergänge zu zwei elektronischen Zuständen, die dem Singulett- $D_{4h}$ ( $^1A_{1g}$ )- und dem Triplett- $D_{8h}$ ( $^3A_{2u}$ )-Zustand zugeordnet werden.<sup>[24]</sup> Die aus den Elektronenbindungsenergien ermittelte Energiedifferenz zwischen diesen beiden Zuständen beträgt rund 12  $\text{kcal mol}^{-1}$  und stimmt gut mit den Ab-initio-Rechnungen überein. Die Ergebnisse der spektroskopischen Messungen und der quantenchemischen Rechnungen sind in Abbildung 1 zusammengefasst.

Um einen weiteren Einblick in die elektronischen Eigenschaften von cyclisch konjugierten 8 $\pi$ -Elektronensystemen zu gewinnen, sind COT-Derivate mit planarem Grundzustand von großem Interesse. Solche Derivate ließen sich durch Anellierung von gespannten Drei- oder Vierringen an das COT-Gerüst sowie durch Ersatz von endocyclischen Doppelbindungen durch Dreifachbindungen herstellen. Diese Strukturmodifikationen führen zu einer Aufweitung der endocyclischen Bindungswinkel und damit zur Einebnung des COT-Gerüsts.<sup>[25–28]</sup> Als Beispiele hierfür sollen die Verbindungen **1–3** diskutiert werden (Schema 2).

Laut der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse weist 9,10-Diphenylbicyclo[6.2.0]decapentaen **1** eine nahezu planare COT-Substruktur mit lokalisierten Einfach- und Doppelbindungen auf.<sup>[25]</sup> Die Diphenylcyclobuten-Einheit führt nicht nur zur bereits genannten Bindungswinkelauflösung, sondern auch zur Fixierung eines der Diederwinkel in der COT-Substruktur auf 0° und damit zur Einebnung des Achtringes. Die  $\pi$ -Bindungsfixierung lässt sich damit erklären, dass die

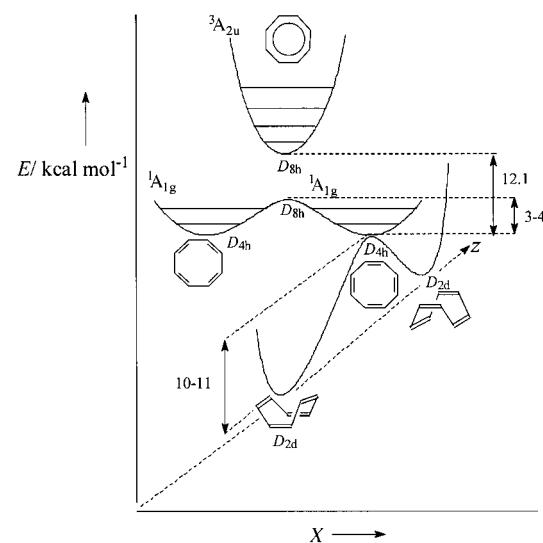
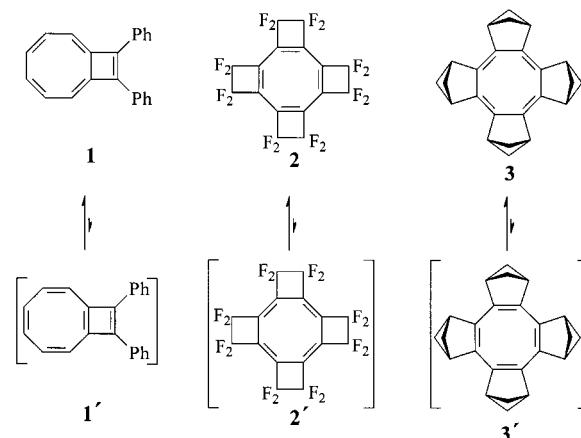


Abbildung 1. Diagramm der potentiellen Energie für Singulett- und Triplett-COT. Auf der x-Achse ändern sich die Bindungslängen im planaren COT und auf der z-Achse der Diederwinkel zwischen benachbarten Doppelbindungen.



Bindungslängen bezogen auf den Achtring:

*endo*: 1.53 Å                                    1.35 Å                                    1.50 Å

*exo*: 1.34 Å                                    1.43 Å                                    1.33 Å

Bindungswinkel im Achtring:

135°    135°    135°

Schema 2. Die substituierten COT-Derivate **1–3** mit Angabe der Bindungslängen und -winkel im Achtring.

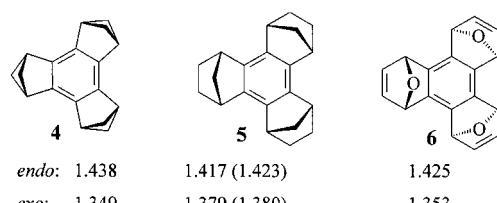
durch  $\pi$ -Bindungsszillation entstehenden valenzisomeren Strukturen, beispielsweise **1'**, infolge ihrer antiaromatischen Cyclobutadien-Substrukturen instabiler sind als die beobachtete Struktur **1**, die sich formal auch als ein cyclisches 10 $\pi$ -Elektronensystem betrachten lässt, das nach der Hückel-Regel aromatisch ein sollte. Allerdings ist die aus der gemessenen Hydrierwärme der Stammverbindung Bicyclo[6.2.0]decapentaen<sup>[29]</sup> abgeleitete positive Resonanzenergie von 0.3  $\text{kcal mol}^{-1}$  sehr niedrig, weshalb sie hinsichtlich der elektronischen Eigenschaften der planaren Cyclooctatetraen-Substruktur wenig aussagekräftig ist.

Perfluortetracyclobutacyclooctatetraen **2** ist laut Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ebenfalls planar.<sup>[26]</sup> Die überraschende Lokalisierung der  $\pi$ -Bindungen innerhalb der anellierten Vierringe lässt sich mit dem speziellen elektroni-

schen Effekt der Fluorsubstituenten erklären.<sup>[30]</sup> Nach Hybrid-Dichtefunktionaltheorie(HDFT)-Rechnungen<sup>[31]</sup> ist **2** um 17.2 kcal mol<sup>-1</sup> stabiler als die valenztautomere Struktur **2'**. Entsprechende Rechnungen sagen für das unsubstituierte Tetracyclobutacyclooctatetraen voraus, dass die valenzisomere Struktur mit den Doppelbindungen außerhalb der anellierten Vierringe um 3.2 kcal mol<sup>-1</sup> stabiler ist.

Tetrakis(bicyclo[2.1.1]hexeno)cyclooctatetraen **3** weist laut Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ein vollständig planares 8π-Elektronensystem mit alternierenden Bindungslängen auf.<sup>[28]</sup> Die Bindungslängenalternanz in **3** wird mit den durch die anellierten Bicyclohexen-Klammern hervorgerufenen Bindungswinkelverzerrungen erklärt. Außerdem dürfte auch die auf sterische und elektronische Effekte zurückzuführende anomal hohe Bildungsenthalpie von Bicyclo[2.1.1]hexen für die Fixierung der π-Bindungen in **3** außerhalb der bicyclischen Klammern von Bedeutung sein.<sup>[32]</sup> Nach quantenmechanischen Rechnungen ist die Struktur **3** um 32.7 kcal mol<sup>-1</sup> stabiler als die valenzisomere Struktur **3'**, die vier Bicyclo[2.1.1]hexen-Substrukturen enthält.<sup>[31]</sup>

Bicyclo[2.1.1]hexen-Einheiten haben den gleichen Effekt auch bei der Benzolstruktur. Tris(bicyclo[2.1.1]hexeno)benzol weist laut Einkristall-Röntgenstrukturanalyse die Cyclohexatrienstruktur **4** mit alternierenden Bindungslängen auf (Schema 3).<sup>[33]</sup> Auch die Anellierung der gespannten Norbornen- und Oxanorbornadien-Einheiten führen zu den Benzolstruk-

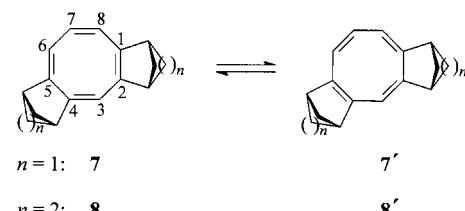


Schema 3. Die substituierten Benzolderivate **4–6** mit Angabe der Bindungslängen im Benzolring.

turen **5** und **6** mit alternierenden Bindungslängen.<sup>[34, 35]</sup> Im Vergleich zu **4** ist aber der Bindungslängenunterschied in **5** und **6** jeweils kleiner. Um den Einfluss der Bicyclo[2.1.1]hexengruppen auf die Aromatizität und Antiaromatizität von **4** bzw. **3** abschätzen zu können, wurden die quantenchemisch berechneten kernunabhängigen chemischen Verschiebungen (NICS), Erhöhungen der magnetischen Suszeptibilität ( $\Delta$ ) und Resonanzenergien für die Paare Benzol/**4** und  $D_{4h}$ -COT/**3** miteinander verglichen.<sup>[28]</sup> Während der für **4** berechnete (GIAO-HF/6-31+G\*) negative NICS-Wert von -8.0 ppm, der damit dem von Benzol ähnelt (-9.7 ppm), auf eine substantielle Erhaltung der Aromatizität von **4** hindeutet,<sup>[36]</sup> spricht dieses Kriterium für eine beträchtliche Verminderung der Antiaromatizität beim Übergang von  $D_{4h}$ -COT zu **3** (NICS = +27.2 bzw. +10.6 ppm). Den gleichen Trend zeigen auch die für diese Systeme berechneten Erhöhungen der magnetischen Suszeptibilitäten. Den berechneten Resonanzenergien zufolge sollten die Bicyclo[2.1.1]hexen-Einheiten weder auf die Antiaromatizität von **3** noch auf die Aromatizität von **4** einen nennenswerten Einfluss haben.<sup>[28]</sup> Der dia- und paramagnetische Ringstromeffekt auf die chemische Ver-

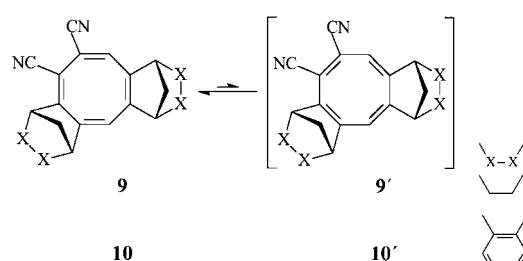
schiebung der <sup>1</sup>H-NMR-Signale wird häufig zur qualitativen Charakterisierung von aromatischen bzw. antiaromatischen Systemen herangezogen.<sup>[37]</sup> Die <sup>1</sup>H-NMR-Signale der Bicyclohexen-Brückenkopfprotonen von **3** und **4**, die jeweils in der Ebene des Acht- bzw. Sechsringen liegen, unterscheiden sich lediglich um 0.18 ppm voneinander und geben somit keinen Hinweis auf einen Ringstromeffekt in der einen oder anderen Richtung.

Eine weitere Möglichkeit zur Einebnung des Cyclooctatetraens besteht in der zu den Verbindungen **7** und **8** (Schema 4) führenden Verknüpfung von je zwei Bicyclo[2.1.1]hexen- bzw. Bicyclo[2.2.1]hepten-Einheiten in den Positionen C-1,C-2 und



Schema 4. Die substituierten COT-Derivate **7** und **8**.

C-4,C-5 des Achtringes.<sup>[19]</sup> Die Planarisierung sollte hier im Wesentlichen mit der Fixierung des Diederwinkels C3-C4-C5-C6 auf 0° durch die bicyclische Klammer erreicht werden. Als erste Derivate mit einem solchen Verknüpfungsmuster wurden die Dinitrile **9** und **10** (Schema 5) synthetisiert.<sup>[38]</sup> Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **9** (Abbildung 2) zeigt aber einen nichtplanaren Achtring mit alternierenden Bindungslängen. Die experimentell ermittelten Strukturparameter stimmen gut mit den Ergebnissen von PM3- und DFT-



Schema 5. Die Nitril-substituierten COT-Derivate **9** und **10**.

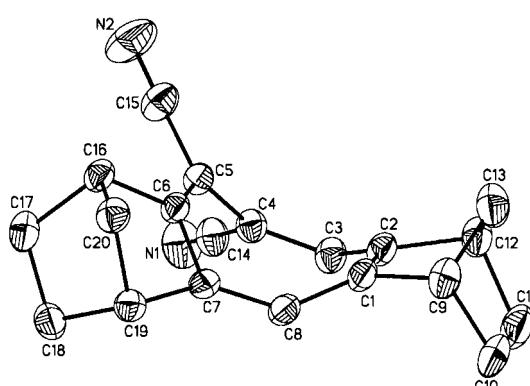
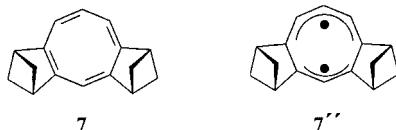


Abbildung 2. Struktur von **9** im Kristall (Einkristall-Röntgenstrukturanalyse).

Rechnungen (BP/DN\*\*//pBP/DN)<sup>[38]</sup> überein. Den DFT-Rechnungen zufolge unterscheiden sich die Energien der nichtplanaren valenzisomeren Strukturen **9** und **9'** nur um  $\Delta E = 1 \text{ kcal mol}^{-1}$  voneinander. Die Energiedifferenz zwischen der planaren und der nichtplanaren Struktur wird danach von  $15 \text{ kcal mol}^{-1}$  bei 1,8-Dicyan-COT auf  $10 \text{ kcal mol}^{-1}$  bei **9** gesenkt und sollte bei **10** wegen der durch die Benzolringe erhöhten Starrheit der bicyclischen Klammer noch niedriger sein. Beim Vergleich von **7** und **8** mit dem COT-Stammsystem ergeben DFT-Rechnungen nach der gleichen Methode eine Verringerung der Energiedifferenz zwischen der planaren und der nichtplanaren COT-Struktur von  $12 \text{ kcal mol}^{-1}$  auf 3 bzw.  $5 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Die DFT-Rechnungen machen deutlich, dass die Nitrilgruppen einen erheblichen Einfluss auf die COT-Struktur haben, der der Planarisierung des Achtringes entgegenwirkt.

Nach neuesten quantenchemischen Rechnungen (MCQDPT/DZV-(2d,p)) ist die planare Struktur **7** ( $C_s$ -Symmetrie; Schema 6 links) mit lokalisierten Bindungen und einer relativ großen HOMO/LUMO-Energiedifferenz



Schema 6. Das  $C_s$ -symmetrische COT-Derivat **7** mit lokalisierten Bindungen und das  $C_{2v}$ -symmetrische (1,1)-Diradikal **7''**.

nur noch  $0.6 \text{ kcal mol}^{-1}$  instabiler als die nichtplanare  $C_1$ -Struktur.<sup>[31]</sup> In der  $C_{2v}$ -Struktur von **7** mit delokalisierten  $\pi$ -Bindungen gleichen sich das HOMO und das LUMO energetisch an, sodass drei mögliche Singulettzustände mit den Elektronenverteilungen (2,0), (0,2) und (1,1) existieren, von denen die Konfigurationen (2,0) und (0,2), in denen beide Elektronen jeweils dasselbe MO besetzen, um ca.  $17 \text{ kcal mol}^{-1}$  instabiler sind als die lokalisierte  $C_s$ -Struktur. Nach den Rechnungen ist die delokalisierte Singulett- $C_{2v}$ -Struktur **7''** (Schema 6 rechts) mit der Elektronenkonfiguration (1,1) der Grundzustand, der energetisch um 5.5 und  $5.8 \text{ kcal mol}^{-1}$  niedriger sein soll als die lokalisierte  $C_s$ - bzw. die delokalisierte Triplett- $C_{2v}$ -Struktur. **7''** ist ein Beispiel für ein „disjoint diradical“,<sup>[23]</sup> bei dem der (1,1)-Singulettzustand gegenüber den anderen möglichen Singulett- und Triplettzuständen bevorzugt ist, da er sowohl von der geringen Abstoßung der Elektronen in den halbbesetzten Orbitalen als auch von der dynamischen Spinpolarisation profitiert.

Für das COT-Stammsystem dürfte die eingangs gestellte Frage „Wie antiaromatisch ist planares COT?“ geklärt sein. Anders als bei 1,3-Cyclobutadien, wo die cyclische Wechselwirkung der  $\pi$ -Bindungen auch in der lokalisierten Struktur zu einer erheblichen Destabilisierung ( $E_{\text{res}} = 71.9$  (MM2ERW) –  $114 = -42.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) führt,<sup>[39]</sup> ist dieser Effekt der  $\pi$ -Bindungen in der lokalisierten  $D_{4h}$ -COT-Struktur gering. Die zusätzliche Destabilisierung der planaren delokalisierten  $D_{8h}$ -COT-Strukturen ist sowohl nach den experimentellen Befunden als auch nach den theoretischen Rechnungen mit  $3 - 4 \text{ kcal mol}^{-1}$  relativ gering. Substituenten üben einen erheblichen Einfluss auf die COT-Struktur aus. Be-

sonders reizvoll ist hier die experimentelle Überprüfung der auf der Basis quantenmechanischer Rechnungen gemachten Voraussage,<sup>[31]</sup> dass die Verbindung **7** tatsächlich als planares Singulett-Diradikal **7''** mit  $C_{2v}$ -Geometrie existiert.

Eingegangen am 5. Juli 2001 [M 1524]

- [1] *Aromaticity* (Hrsg.: P. von R. Schleyer): *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1115–1566.
- [2] *Tetrahedron Symposium in Print on Novel Aromatic Compounds* (Hrsg.: L. T. Scott, J. S. Siegel): *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3507–3808.
- [3] M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1825**, 440.
- [4] A. Kekulé, *Bull. Soc. Chim. France* **1865**, [2]3, 98; *Bull. Acad. R. Belg.* **1865**, [2]19, 551.
- [5] E. Hückel, *Z. Phys.* **1931**, *70*, 204; E. Hückel, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1937**, *43*, 751; E. Hückel, *Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen*, Verlag Chemie, Berlin, **1938**.
- [6] Übersicht: K. B. Wiberg, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1317–1331.
- [7] Die Anisotropie der induzierten Stromdichte (Anisotropy of the Current-Induced Density, ACID) lässt sich als Dichte der delokalisierten Elektronen interpretieren und als Isooberfläche abbilden. Mit dieser Methode kann die quantenchemisch berechnete Dichte delokalizierter Elektronen getrennt von der Gesamtelektronendichte abgebildet werden. R. Herges, D. Greuenich, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 3214–3220.
- [8] Kritische Anmerkung zum Problem der  $D_{6h}$ - und  $D_{3h}$ -Benzolstruktur: O. Ermer, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 791–793; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 782–784.
- [9] Übersichten: M. J. S. Dewar in *Modern Models of Bonding and Delocalization* (Hrsg.: J. F. Liebmann, A. Greenberg), VCH, Weinheim, **1988**; V. I. Minhin, M. N. Glukhoutsev, B. Ya. Shimkin, *Aromaticity and Antiaromaticity*, Wiley, New York, **1994**. Resonanzennergien lassen sich mit dem MM2ERW-Kraftfeld<sup>[15b]</sup> berechnen.
- [10] P. von R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317–6318; H. Jiao, P. von R. Schleyer, Y. Mo, M. A. McAllister, T. T. Tidwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7075–7083.
- [11] H. J. Dauben, Jr., J. D. Wilson, J. L. Laity in *Nonbenzoid Aromaticity, Vol. II* (Hrsg.: J. P. Snyder), Academic Press, New York, **1971**, S. 167.
- [12] R. Breslow, J. Brown, J. J. Gajewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4383–4390; R. Breslow, *Angew. Chem.* **1968**, *15*, 573–578; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 565.
- [13] „Capturing Antiaromaticity“: A. M. Rouhi, *Chem. Eng. News* **2001**, *79*(11), 55–58; Übersicht über die Chemie von Cyclooctatetraen: G. I. Fray, R. G. Saxton, *The Chemistry of Cyclooctatetraene and Its Derivatives*, Cambridge University Press, Cambridge, **1978**.
- [14] J. Bordner, R. G. Parker, R. H. Stanford, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1972**, *28*, 1069; Elektronenbeugung: I. L. Karle, *J. Chem. Phys.* **1952**, *20*, 65; O. Bastiansen, L. Hedberg, K. Hedberg, *J. Chem. Phys.* **1957**, *27*, 1311; M. Traetteberg, *Acta Chem. Scand.* **1966**, *20*, 1742.
- [15] a) U. Burkert, N. L. Allinger, *Molecular Mechanics*, American Chemical Society, Washington, DC, **1982** (ACS Monograph 177); b) R. Roth, O. Adamczak, R. Brenckmann, H.-W. Lennartz, R. Boese, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2499–2521.
- [16] W. R. Roth, H.-W. Lennartz, E. Vogel, M. Leidecker, M. Oda, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 837–843.
- [17] F. A. L. Anet, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 671–672; F. A. L. Anet, A. J. R. Bourn, Y. S. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3576–3577; J. F. M. Oth, *Pure Appl. Chem.* **1971**, *25*, 573–622; Z. Luz, S. J. Meiboom, *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 1077–1091; R. Naor, Z. Luz, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 5662–5664.
- [18] M. J. S. Dewar, A. Harget, E. Haselbach, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7521–7523.
- [19] O. Ermer, F.-G. Klärner, M. Wette, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4908–4911.
- [20] L. A. Paquette, *Tetrahedron* **1975**, *31*, 2855–2883; L. A. Paquette, *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54*, 987–1004; L. A. Paquette, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 57–62. Die gemessenen Aktivierungsbarrieren der Ringinversion in den substituierten COT-Derivaten stimmen gut mit

- den Ergebnissen von Kraftfeldrechnungen überein. Dies spricht wiederum dafür, dass die durch die cyclische Wechselwirkung der  $\pi$ -Elektronen hervorgerufene Destabilisierung auch in den substituierten lokalisierten planaren COT-Strukturen gering ist. K. Müllen, W. Heinz, F.-G. Klärner, W. R. Roth, I. Kindermann, O Adamczek, M. Wette, J. Lex, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2349–2371.
- [21] D. A. Hrovat, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5879–5881.
- [22] N. C. Baird, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4941–4948; V. Gogonea, P. von R. Schleyer, P. R. Schreiner, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2045–2049; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1945–1948.
- [23] W. T. Borden, E. R. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4587–4594; Übersicht: W. T. Borden in *Diradicals* (Hrsg.: W. T. Borden), Wiley, New York, **1982**, S. 1–72.
- [24] P. G. Wenthold, D. A. Hrovat, W. T. Borden, W. C. Lineberger, *Science* **1996**, *272*, 1456–1459; S. Kato, H. S. Lee, R. Gareyev, P. G. Wenthold, W. C. Lineberger, C. H. DePuy, V. M. Bierbaum, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7863–7864.
- [25] C. Kabuto, M. Oda, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 103–106.
- [26] F. W. B. Einstein, A. C. Willis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 526–528.
- [27] 1,2:5,6-Dibenzo-3,4:7,8-bis(dimethyl)cyclopropano-1,3,5,8-cyclooctatetraen sowie benzo- und dibenzosubstituierte Cyclooctatrienin- und Cylooctadieniin-Derivate weisen planare Achtringe auf. Übersicht: N. J. Huang, F. Sondheimer, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 96–102; H. Dürr, G. Klauck, K. Peters, H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 321; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 332–333; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 347–362.
- [28] A. Matsumura, K. Komatsu, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1768–1769.
- [29] Synthese von Bicyclo[6.2.0]decapentaen: M. Oda, H. Oikawa, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 107–110; D. Kawka, P. Mues, E. Vogel, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 1006–1007; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 1003–1004.
- [30] K. K. Baldridge, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9583–9587; A. Stanger, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12034–12040.
- [31] K. K. Baldridge, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1755–1759.
- [32] Die Bildungsenthalpie von Bicyclo[2.1.1]hex-2-en wurde zu  $\Delta H_f^\circ = 60.0 \text{ kcal mol}^{-1}$  bestimmt und daraus mit dem MM2ERW-Kraftfeld<sup>[15b]</sup>
- eine Resonanzenergie von  $E_{\text{res}} = -6.6 \text{ kcal mol}^{-1}$  berechnet, die auf eine antiaromatische Destabilisierung zurückgeführt wird. W. L. Jorgensen, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6649–6654; W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3082–3090; R. Gleiter, P. Bischof, K. Gubernator, M. Christl, L. Schwager, P. Vogel, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5064–5069.
- [33] H.-B. Bürgi, K. K. Baldridge, K. Hardcastle, N. L. Frank, P. Gantzel, J. S. Siegel, J. Ziller, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1575–1577; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1454–1456; N. L. Frank, K. K. Baldridge, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2102–2103.
- [34] N. L. Frank, K. K. Baldridge, P. Gantzel, J. S. Siegel, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 4389–4392; R. Rathore, S. V. Lindemann, A. S. Kumar, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6012–6018.
- [35] F. Cardullo, D. Giuffrida, F. H. Kohnke, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 347–349; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 339–341.
- [36] Ein ähnliches Resultat wurde für die Berechnung der hypothetischen 1,3,5-Cyclohexatrien-Struktur erhalten. U. Fleischer, W. Kutzelnigg, P. Lazzaretti, V. Mühlkamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5298–5306; P. von R. Schleyer, C. Maeker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. v. E. Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317–6318.
- [37] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 3. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1992**, S. 83–91.
- [38] F.-G. Klärner, R. Ehrhardt, H. Bandmann, R. Boese, D. Bläser, K. N. Houk, B. R. Beno, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2119–2132. Die zusätzlichen DFT-Rechnungen wurden von J. Panitzky mit dem Programm paket SPARTAN 5.1.3, Wavefunction, Inc., durchgeführt.
- [39] K. B. Wiberg<sup>[6]</sup> benutzte die homoisodesmische Reaktion, den H<sub>2</sub>-Transfer von *n*-Buten nach Benzol oder 1,3-Cyclobutadien unter Bildung von *cis*-2-Buten und 1,3-Cyclohexadien bzw. Cyclobuten, als thermochemisches Kriterium für die Aromatizität bzw. Antiaromatizität. Im Fall von Benzol ist diese Reaktion stark endotherm ( $\Delta H \approx +34 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) und im Fall von 1,3-Cyclobutadien stark exotherm ( $\Delta H = -49 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Für die Berechnung der Reaktionsenthalpie wurde die durch photoakustische Kalorimetrie ermittelte Bildungsenthalpie von Cyclobutadien ( $\Delta H_f^\circ = 114 \pm 11 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) verwendet.