

Aromatizität

Möbius-aromatische Kohlenwasserstoffe: Herausforderungen für Theorie und Synthese

Takeshi Kawase* und Masaji Oda*

Stichwörter:

Annulene · Aromatizität · Carbocyclen · Kohlenwasserstoffe

In memoriam Masazumi Nakagawa

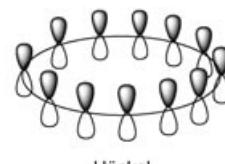
Seit Beginn der Organischen Chemie wird das Konzept der Aromatizität sowohl von Theoretikern als auch von Synthetikern untersucht, und ihr Zusammenspiel hat zu aufregenden Entwicklungen geführt.^[1] Im 19. Jahrhundert wurde erkannt, dass Benzol ungewöhnlich stabil für einen hoch ungesättigten Kohlenwasserstoff ist und dass alle sechs Kohlenstoffatome gleichwertig sind. Im Jahr 1865 schlug Kekulé die Sechseckformel vor, die noch heute verwendet wird, und führte die Hypothese der Valenzoszillation zwischen zwei Cyclohexatrien-Strukturen ein, um das Fehlen von Doppelbindungsisomeren 1,2- und 1,3-disubstituierter Benzolderivate zu erklären. Die ungewöhnlich hohe Stabilität von Benzol konnte jedoch lange Zeit nicht zufriedenstellend erklärt werden.

In den 1930er Jahren veröffentlichte Hückel seine detaillierte Behandlung der theoretischen Grundlagen der Aromatizität, die zur Aufstellung seiner berühmten $4n+2$ -Regel führte: Bei Molekülen mit einer cyclischen Anordnung von p-Orbitalen bewirken $(4n+2)$ π -Elektronen, wobei n null oder eine beliebige positive Zahl ist, eine besondere Stabilität im Grundzustand, die auf dem Vorliegen einer geschlossenen Elektronenschale beruht. Nach den gleichen Rechnungen sollten Systeme mit $4n$ π -Elektronen wegen ihrer offensche-

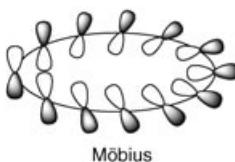
ligen elektronischen Struktur instabil, d.h. „antiaromatisch“ sein. Die Hückel-Regel erklärte nicht nur die ungewöhnliche Stabilität von Benzol, sondern sie animierte auch zur Synthese verschiedener carbocyclischer konjugierter Systeme. Annulene (CH) _{n} waren die hauptsächlichen Ziele der Synthesen. So wurden die Anwendungsbreite wie die Grenzen der Hückel-Regel festgestellt: Die Regel gilt nur für planare oder annähernd planare cyclische Systeme ohne offensichtliche Verdrillung der π -Gerüste, welche die Konjugation unterbrechen würde.

Allerdings traten mit zunehmender Leistungsfähigkeit der Synthesemethoden einige Schwierigkeiten auf. So ist es, besonders bei nichtbenzoiden Systemen, nicht einfach, experimentell zu bestimmen, ob die Verbindung aromatisch ist. Daher werden heute Berechnungen zum Bindungslängenausgleich und zu den magnetischen Eigenschaften, wie das Modell des harmonischen Oszillators für die Aromatizität (harmonic oscillator model of aromaticity, HO-MA)^[2] und kernunabhängige chemische Verschiebungen (nucleus-independent chemical shift, NICS)^[3], als Sonden zur Feststellung der Aromatizität genutzt.

Im Jahr 1964 kam Heilbronner die Idee einer „Möbius-Aromatizität“, die auf der einfachen Hückel-MO-Theorie gründet, und er sagte voraus, $[4n]$ -Möbius-Systeme würden stabil sein, weil sie – im Gegensatz zu $[4n]$ -Hückel-Systemen – eine abgeschlossene Elektronenschale hätten (Abbildung 1).^[4] Seine Idee führte zur Aufstellung einer Auswahlregel, die Aussagen zur Aromatizität von Übergangszuständen pericyclischer Reaktionen erlaubt: Zimmerman



Hückel



Möbius

Abbildung 1. Das mit „Hückel“ bezeichnete π -System ist ein destabilisiertes, das mit „Möbius“ bezeichnete ein stabilisiertes $[4n]$ -System.

verallgemeinerte die Idee als das „Möbius-Hückel“-Konzept.^[5] Möbius-Annulene entsprechend Heilbronners Konzept wurden jedoch bis vor kurzem nicht realisiert, wahrscheinlich, weil es auch für große makrocyclische Annulene schwierig ist, ohne deutliche Winkel- oder sterische Spannung Möbius-Geometrien anzunehmen.

Im Jahr 1998 berichteten Schleyer et al., dass das Cyclononatetraenyl-Kation **1** mit acht π -Elektronen nach den berechneten NICS-Werten Möbius-aromatisch und nicht nichtaromatisch ist (Abbildung 2). Das Kation **1** wird trotz der für eine planare Struktur erwarteten Antiaromatizität leicht gebildet.^[6] Nach Berechnungen (B3LYP 6-311+G*) liegt die Möbius-Konformation (C_2) **1a** energetisch um 21.6 kcal mol⁻¹ niedriger als eine zweite Minimumskonformation, **1b**, mit ausgeprägter Bindungslängenternanz. Die Energiedifferenz zwischen **1a** und der planaren Hückel-Konformation (C_{2v}) **1c** beträgt 26.3 kcal mol⁻¹. Der NICS-Wert von **1a** (-13.4) ist stärker

[*] Prof. Dr. T. Kawase, Prof. Dr. M. Oda
Department of Chemistry
Graduate School of Science
Osaka University
Toyonaka, Osaka 560-0043 (Japan)
Fax: (+81) 6-6850-5387
E-mail: tkawase@chem.sci.osaka-u.ac.jp
moda@chem.sci.osaka-u.ac.jp

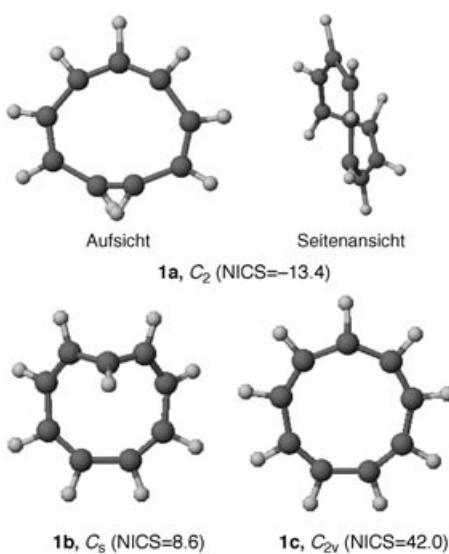


Abbildung 2. Konformationen von $(CH)_9^+$.

negativ als der von **1b** (+8.6) und sogar als der von Benzol (-9.7). Obwohl **1a** leicht gebildet wird, hat es eine nur kurze Lebensdauer; es isomerisiert be- reitwillig durch einen elektrocyclischen Ringschluss zum stabileren Bicyclo[4.3.0]nonatrienyl-Kation **2**, einem bishomoaromatischen Kation (-11.8; Schema 1).



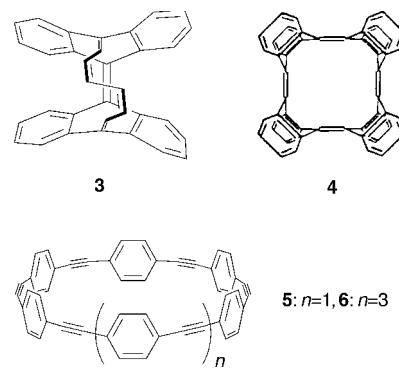
Schema 1. Elektrocyclisierung von **1** zu **2**.

Die elektronischen Eigenschaften kleiner Ringe mit einer gespannten Allen-Bindung oder einer *trans*-Doppelbindung wurden von Theoretikern ebenfalls im Zusammenhang mit der Möbius-Aromatizität diskutiert.^[7] Diese Berechnungen sagten die Bedeutung der Möbius-Konjugation vorher, doch die verdrillten cyclischen Moleküle werden durch die starke Ringspannung destabilisiert. Bei größeren cyclischen Sys-

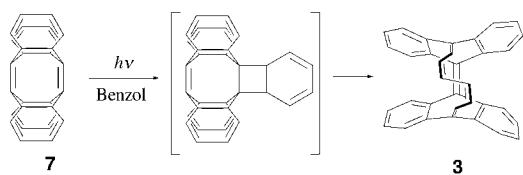
temen jedoch ist die Ringspannung geringer. Die Arbeitsgruppen von Rzepa und Schleyer haben zu mehreren Isomeren und Konformationen von $[4n]$ -Annulenen ($n=3-5$) Rechnungen durchgeführt. Diese Annulene liegen aufgrund ihrer strukturellen Flexibilität in Gleichgewichtsmischungen aus geometrischen Isomeren vor. Die Rechnungen sagen voraus, dass bei einigen der Isomere in diesen Systemen Möbius-aromatische Strukturen dem Energie-minimum entsprechen, aber die Strukturen sind sehr flexibel und neigen dazu, mit niedrigen Aktivierungsenergien in die weniger gespannten Hückel-Strukturen zurückzuspringen.^[8]

Um Möbius-aromatisch sein zu können, sollten die Zielmoleküle daher starre Gerüste haben, die für eine gleichmäßig sanft verdrillte Konjugation sorgen. Weiter sollte die Molekülspannung über das gesamte Molekül verteilt sein. Beinahe dasselbe Konzept wurde beim molekularen Design „gürtelförmiger“ konjugierter Systeme verfolgt.^[9] Diese Systeme, in denen die p-Orbitale horizontal auf einer starren Oberfläche angeordnet sind, interessieren ebenfalls als attraktive Synthesenziele. Seit der Entdeckung der Fullerene und Kohlenstoff-Nanoröhrchen gelten diese gürtelförmigen konjugierten Systeme als gute Modelle für die neuen Kohlenstoffmaterialien. Die ersten Beispiele, die Piko-röhrchen **3** und **4** sowie die Kohlenstoff-Nanoringe **5** und **6**, wurden als relativ stabile Substanzen von Herges et al. bzw. von unserer Forschungsgruppe im Jahr 1996 synthetisiert.^[10,11] Es ist bemerkenswert, dass eine Möbius-Struktur als eine Kombination aus einer „normalen“ aromatischen Struktur und einer gürtelförmigen aromatischen Struktur betrachtet werden kann, wie in Schema 2 graphisch veranschaulicht ist.^[10]

Kürzlich haben Herges et al., gestützt auf diese Betrachtungen, das erste



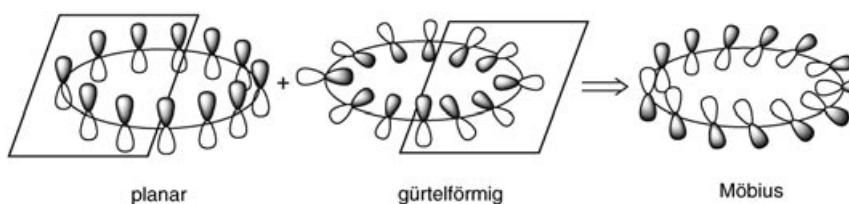
stabile Möbius-Molekül synthetisiert.^[12] Sie fanden, dass Tetrahydrodianthracen (TDDA, **7**) bei Bestrahlung mit Alkenen reagiert, wobei starre makrocyclische Verbindungen durch Metathese der [2+2]-Cycloaddukte gebildet werden. Das verdrillte^[14] Annulen **3** wurde aus dem [2+2]-Addukt von **7** mit Benzol erhalten (Schema 3).^[10a] Die sterische



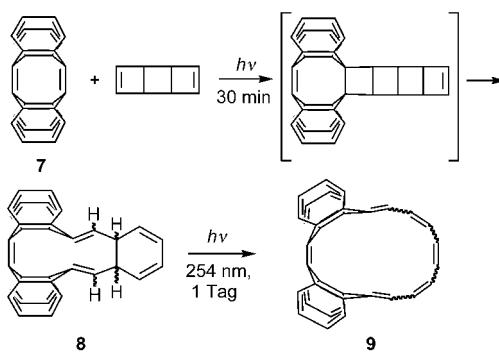
Schema 3. Reaktion von Benzol mit **7**.

Wechselwirkung der inneren *ortho*-Protonen der Anthracen-Einheiten zwingt das Molekül, eine röhrenartige Struktur einzunehmen. Diese interessante Synthesestrategie wurde auch bei der Synthese des verdrillten [16]Annulens **9** angewendet, wobei anstelle von Benzol *syn*-Tricyclooctadien eingesetzt wurde, ein Valenzbindungsisomer von Cyclooctatetraen (Schema 4). In diesem Fall verlief die erste Metathese thermisch und die zweite photochemisch. Obwohl das Annulen **9** starre Anthrachinodimethan-Baugruppen enthält, existiert es in Form mehrerer geometrischer und konformativer Isomere. Berechnungen an allen 108 Isomeren zufolge haben die sechs stabilsten Isomere, einschließlich des globalen Minimums, Strukturen vom Möbius-Typ.^[12]

Fünf Isomere wurden durch HPLC getrennt und vollständig durch spektroskopische und kristallographische Analyse charakterisiert. Das orangefarbene kristalline *Z,E,Z*-Isomer **9a** (C_2) zeigt



Schema 2. Schematischer Aufbau einer Möbius-Struktur.



Schema 4. Reaktion von *syn*-Tricyclooctadien mit 7.

eine relativ schwache Bindungslängenalternanz (HOMA-Wert = 0.50), während sie im farblosen kristallinen *Z,Z,Z*-Isomer **9b** stark ist (HOMA-Wert = 0.05; Abbildung 3). Die Auto-

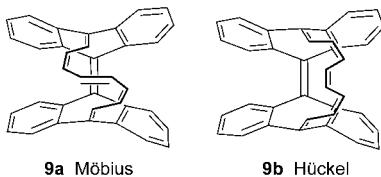


Abbildung 3. Molekülstrukturen zweier Isomere von 9.

ren schlossen daraus, dass **9a** Möbius-aromatisch ist und dass **9b** eine Hückel-Struktur hat, aber nichtaromatisch ist. Die orange Farbe von **9a** zeigt deutlich, dass eine ausgedehnte Konjugation vorliegt.

Schleyers Gruppe hat vorhergesagt, dass „[4n+2]Trannulene“ mit cyclischer Konjugation in der Ebene aromatisch sind wie Hückel-Annulene;^[13] es ist je-

doch noch nicht klar, wie die Pyramidalisierung der Orbitale zu einem Wechsel bei der cyclischen Konjugation führen kann. Weiter ist wohlbekannt, dass ein Benzolkern in polycyclischen konjugierten Systemen die periphere Konjugation in den Molekülen drastisch vermindert. Tatsächlich zeigen die Familien der Pi-korörchen und Kohlenstoff-Nanoringe keine besondere periphere Konjugation.^[11b] Trotz dieser Nachteile ist der Kohlenwasserstoff, der von der Gruppe um Herges hergestellt wurde, das erste stabile Molekül mit einer Möbius-Struktur. Somit haben organische Synthesechemiker jetzt Heilbronners Idee ungefähr 40 Jahre, nachdem er sie geäußert hatte, in die Tat umgesetzt. Theoretische Untersuchungen an anderen Möbius-konjugierten Systemen wurden kürzlich vorgelegt, und die Synthese solcher Verbindungen wird ein in hohem Maß interessantes Thema sein.^[14] Damit ist die Synthese aromatischer Verbindungen in ein neues Stadium eingetreten, und gebogene Cyclophane, verdrillte polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe und besonders auch Fullerene sind nur einige Beispiele für neue Ziele.

- [5] H. E. Zimmerman, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 272–280.
- [6] M. Mauksch, V. Gogonea, H. Jiao, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2515–2517; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2395–2397.
- [7] S. Martin-Santamaría, B. Lavan, H. S. Rzepa, *Chem. Commun.* **2000**, 1089–1090; S. Martin-Santamaría, H. S. Rzepa, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2000**, 2372–2377; C. J. Kastrup, S. P. Oldfield, H. S. Rzepa, *Chem. Commun.* **2002**, 642–643.
- [8] S. Martin-Santamaría, B. Lavan, H. S. Rzepa, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2000**, 1415–1417; C. Castro, C. M. Isborn, W. L. Karney, M. Mauksch, P. von R. Schleyer, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3431–3434.
- [9] L. T. Scott, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4265–4267; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4133–4135, zit. Lit.
- [10] a) S. Kammermeier, P. G. Jones, R. Herges, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 470–472; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 417–419; b) S. Kammermeier, P. G. Jones, R. Herges, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2834–2836; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2669–2671.
- [11] a) T. Kawase, H. R. Darabi, M. Oda, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2803–2805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2664–2666; b) T. Kawase, N. Ueda, K. Tanaka, Y. Seirai, M. Oda, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 5509–5511.
- [12] D. Ajami, O. Oeckler, A. Simon, R. Herges, *Nature* **2003**, *426*, 819–821.
- [13] A. A. Fokin, H. Jiao, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9364–9365.
- [14] Neuere theoretische Untersuchungen zu einem molekularen Möbius-Band, das wie die Zahl Acht aufgebaut ist: J. Dobrowolski, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2002**, *42*, 490–499; A. T. Balaban, M. Randic, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2004**, *44*, 50–59.