

Zur Wandlung des Begriffs der Aromatizität

Von A. COURTIN und H. SIGEL

Institut für anorganische Chemie der Universität Basel

Über den Begriff der Aromatizität – wie die heutige, aus dem Englischen übernommene Bezeichnung für «aromatischer Charakter» heißt – herrscht in der Literatur keine einheitliche Auffassung. Wir haben deshalb im folgenden versucht – insbesondere auch im Zusammenhang mit der in neuerer Zeit diskutierten Aromatizität von Chelatringen¹ –, einige Aspekte dieses Problems vom Standpunkt einer allgemeinen, anorganische und organische Verbindungen umfassenden Strukturchemie zu erörtern, eine Erörterung, die auch im Hinblick auf das Jubiläum des hundertjährigen Bestehens der 1865 von KEKULÉ aufgestellten Strukturformel des Benzols gerechtfertigt erscheint.

1. Aromatizität des Benzols und einiger analoger Verbindungen

Die Bezeichnung «aromatische Verbindungen» wurde ursprünglich ohne scharfe Abgrenzung für verschiedene «aromatisch» riechende Substanzen benützt, die sich aus Naturprodukten (Harzen, Balsam usw.) gewinnen ließen. Sehr bald verlor der Name aber diese Bedeutung; die aromatische Chemie wurde die Chemie des 1825 von FARADAY entdeckten Benzols im weitesten Sinne; neben dem Benzol wurden bald alle Carbozyklen mit mehr oder weniger ausgeprägtem Benzolcharakter zu den aromatischen Verbindungen gerechnet².

Verfolgt man die Literatur zurück bis in die Zeiten, in denen die Formel des Benzols entwickelt wurde, so beeindruckt noch heute das streng logische Denken von AUGUST KEKULÉ. Am 27. Januar 1865 postulierte er vor der «Société chimique de Paris»³ den symmetrischen sechseckigen Benzolring (I). Ein Jahr später publizierte er in den *Annalen der Chemie und Pharmazie* eine größere

Arbeit⁴, in der er bei der Diskussion der verschiedenen Substitutionsprodukte von den folgenden vier Grundsätzen ausging:



Abb. 1. FRIEDRICH AUGUST KEKULÉ*

- «1. Alle aromatischen Verbindungen, selbst die einfachsten, sind an Kohlenstoff verhältnismäßig reicher als analoge Verbindungen aus der Klasse der Fettkörper.
2. Unter den aromatischen Verbindungen gibt es ebenso wie unter den Fettkörpern zahlreiche analoge Substanzen, d. h. solche, deren Zusammensetzungsdifferenz ausgedrückt werden kann durch $n \cdot \text{CH}_2$.

* Nach einer Originalphotographie im Besitz von Prof. Dr. H. ERLLENMEYER, Basel. Die Aufnahme dürfte ungefähr im Jahre 1862 gemacht worden sein.

¹ A. COURTIN, E. CLASS und H. ERLLENMEYER, *Helv. Chim. Acta* 47 (1964) 1748; A. COURTIN und H. SIGEL, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 617; über Komplexe aromatisch gebundenen Schwefels vgl. auch: K. KAHMANN, H. SIGEL und H. ERLLENMEYER, *Helv. Chim. Acta* 47 (1964) 1754, 48 (1965) 295.

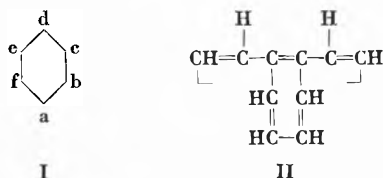
² P. KARRER, *Lehrbuch der organischen Chemie*, Verlag Thieme, Leipzig 1930, S. 358.

³ A. KEKULÉ, *Bull. Soc. Chim. France* [2] 3 (1865) 98.

⁴ A. KEKULÉ, *Liebigs Ann. Chem.* 137 (1866) 129.

3. Die einfachsten aromatischen Verbindungen enthalten mindestens sechs Atome Kohlenstoff.
4. Alle Umwandlungsprodukte aromatischer Substanzen zeigen eine gewisse Familienähnlichkeit, sie gehören sämtliche der Gruppe der aromatischen Verbindungen an. Bei tiefer eingreifenden Reaktionen wird zwar häufig ein Teil des Kohlenstoffs eliminiert, aber das Hauptprodukt enthält mindestens sechs Atome Kohlenstoff. Die Zersetzung hält bei Bildung dieser Produkte ein, wenn nicht vollständige Zerstörung der organischen Gruppe eintritt.»

KEKULÉ kommt zum Schluß, daß alle sechs Wasserstoffatome gleichwertig seien, und legt an Hand dieser Theorie die Tatsache dar, daß es für die Mono-, Penta- und Hexa-Substitutionsprodukte des Benzols nur je eine, jedoch für das di-, tri- und tetrasubstituierte Benzol je drei Möglichkeiten gibt. Die geschlossene Kette – wie er den Benzolkern auch nennt – ist für KEKULÉ allen aromatischen Substanzen eigen, während er den anders gearteten Charakter der offenen Ketten oder Seitenketten durch experimentelle Beweise belegt, in dem er z. B. die Reaktivität der Benzylhalogenide mit derjenigen der kernhalogenierten Toluole gleicher Summenformel vergleicht. Im selben Jahr wurde die Entdeckung von KEKULÉ auf Grund der von EMIL ERLNMEYER sen. aufgestellten Formel des Naphthalins (II) erweitert und verallgemeinert⁵.



Sieben Jahre später versuchte KEKULÉ die «Dreibindigkeit» des Kohlenstoffs im Benzol zu erklären⁶. Die Fortschritte in der Denkweise sind auffällig. Für das Verständnis des heute so vielschichtigen Begriffs «Aromatizität» ist es unerlässlich, sich in KEKULÉs im wesentlichen heute noch gültige⁷ Gedankengänge und Erkenntnisse zu vertiefen. KEKULÉ ging von folgenden Überlegungen aus⁶:

- «1. In allen aromatischen Substanzen kann eine gemeinschaftliche Gruppe, ein Kern, angenommen werden, der aus sechs Kohlenstoffatomen besteht.
2. Diese sechs Kohlenstoffatome sind so gebunden, daß noch sechs Kohlenstoffverwandtschaften verwendbar bleiben.

⁵ E. ERLNMEYER sen., *Liebigs Ann. Chem.* 137 (1866) 327–46; ausführliche experimentelle Begründung und heute gebräuchliches Formelbild finden sich bei C. GRAEBE, *Z. Chem.* 11 (1868) 116; *Liebigs Ann. Chem.* 149 (1869) 1–28.

⁶ A. KEKULÉ, *Liebigs Ann. Chem.* 162 (1872) 77.

⁷ E. REY, *Chem. Rdsch.* 18 (1965) 45; R. KUHN, im Geleitwort zu H. A. STAAB, *Einführung in die theoretische organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1960, S. VII.

3. Durch Bindung dieser sechs Verwandtschaften mit anderen Elementen, welche ihrerseits weitere Elemente in die Verbindung einführen können, entstehen alle aromatischen Substanzen.
4. Zahlreiche Fälle von Isomerie unter den Benzolderivaten erklären sich durch die relativ verschiedene Stellung der die verwendbaren Verwandtschaften des Kohlenstoffs bindenden Atome.
5. Die Art der Bindung der sechs Kohlenstoffatome in dem sechswertigen Benzolkern, also die Struktur dieses Kerns, kann man sich so vorstellen, daß man annimmt, die sechs Kohlenstoffatome seien abwechselnd durch je eine und durch je zwei Verwandtschaften zu einer ringförmig geschlossenen Kette vereinigt.»

KEKULÉ diskutiert darauf die verschiedenen von andern Autoren vorgeschlagenen Benzolformeln⁸, wobei er besonders diejenige von LADENBURG (III) als den Tatsachen ebenfalls entsprechend würdigt, da auch sie die Anzahl der Isomeren der mehrfach substituierten Benzolderivate richtig erklärt. Um nun die in Satz 5 formulierte Hypothese in Einklang mit den bekannten Tatsachen über die Anzahl der isomeren Substitutionsprodukte zu bringen, postulierte KEKULÉ seine Oszillationshypothese. In einfachen Worten kann sie wie folgt erklärt werden: Wasserstoff, der einwertig ist, schwingt in einer Zeiteinheit einmal um eine mittlere Lage und stößt daher einmal an das ihn bindende Atom. Der vierwertige Kohlenstoff stößt nun in der gleichen Zeiteinheit viermal mit seinen Nachbarn zusammen. Für ein bestimmtes Benzolkohlenstoffatom bedeutet dies, daß es in dieser Zeit mit seinen beiden Nachbarkohlenstoffatomen zusammentrifft, dann mit dem Wasserstoffatom und schließlich wieder mit dem ersten Nachbarkohlenstoffatom. Mittelt man nun diese Stöße, die nach KEKULÉ die Bindungen bewerkstelligen, über längere Zeit aus, so kann nicht gesagt werden, welches Nachbarkohlenstoffatom doppelt und welches einfach gebunden sein soll¹².

Obgleich es natürlich falsch war, den Begriff Valenz mit der Anzahl von Atomstößen zu verbinden (wobei man jedoch bedenken muß, daß die Publikation mehr als zwanzig Jahre vor der Entdeckung des Elektrons erfolgte), ist die enge Korrelation zwischen KEKULÉs Ideen und der modernen Auffassung über die Resonanz im Benzolring faszinierend. Daß KEKULÉ seiner Zeit weit voraus war, zeigt folgender Satz, der von der Unter-

⁸ Neben den beiden Kekulé-Strukturformeln spielen auch die drei – ebenfalls klassischen – Dewar-Strukturen bei einem von E. HÜCKEL⁹ und PAULING *et al.*¹⁰ in der Quantentheorie angewandten Näherungsverfahren zur Ermittlung der Ladungsverteilung im Benzol eine Rolle. J. DEWAR, *Proc. Roy. Soc. Edinburgh* 6 (1867) 82; vgl. auch¹¹.

⁹ E. HÜCKEL, *Z. Physik* 70 (1931) 204.

¹⁰ L. PAULING und G. W. WHELAND, *J. Chem. Physics* 1 (1933) 362.

¹¹ W. HÜCKEL, *Theoretische Grundlagen der organischen Chemie*, Band II, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig KG, Leipzig 1954, S. 415; vgl. auch P. B. EMPEDOCLES und J. W. LINNETT, *Proc. Roy. Soc. London [A]* 282 (1964) 166–77; *Chem. Abstr.* 61 (1964) 13170 e.

¹² Vgl. auch A. GERO, *J. Chem. Educat.* 31 (1954) 201.

scheidbarkeit der beiden möglichen Formen von Benzol – die dann PAULING¹³ Grenzformeln nannte – handelt: «Wenn die eben mitgeteilte Vorstellung oder eine ihr ähnliche für richtig gehalten werden darf, so folgt daraus, daß diese Verschiedenheit nur eine scheinbare, aber keine wirkliche ist.»

Mit KEKULÉS Theorien war nun die Grundlage für die Erforschung der Chemie der aromatischen Systeme gegeben. BAEYER¹⁴, der die Frage der Dreibindigkeit des Kohlenstoffs in Benzol über die Hydroderivate lösen wollte (1888) und auch richtig das sogenannte Hexamethylen (Cyclohexan) als das erschöpfend hydrierte Produkt des Benzols erkannte, opponierte zwar heftig gegen KEKULÉS Theorie und postulierte eine neue Benzolformel (IV); die Oszillationshypothese von KEKULÉ hatte jedoch den Vorteil, daß nach ihr z.B. die Nichtexistenz einer stabilen Verbindung C₅H₅, von 1,3-Dihydrobenzol und von Hydrierungsprodukten mit einer ungeraden Anzahl Wasserstoffatomen erkannt werden konnte. Auch die Tatsache der Existenz von *o*- und *p*-Chinonen im Gegensatz zu den *m*-Chinonen ist damit erklärbar.



Durch Untersuchungen mittels Röntgen- und Elektronenstrahlen wurde in den Jahren 1929 bis 1931 gezeigt, daß der Benzolring die Struktur eines ebenen regulären Sechsecks besitzt, bei dem der C–C-Abstand 1,4 Å beträgt. Aufschlußreich ist ein Vergleich mit den C–C-Bindungslängen in anderen Systemen.

Äthan	–C–C–	1,54
Benzol	–C=C–	1,39
Äthylen	–C=C–	1,35
Acetylen	–C≡C–	1,21

Die hiermit bewiesene Tendenz zum Ausgleich der Bindungslängen ist eines der wesentlichen Kriterien der Aromatizität¹⁵.

E. HÜCKEL brachte in seiner Habilitationsarbeit⁹ 1931 mit Hilfe von quantenchemischen Berechnungen einen ganz neuen Aspekt zur Diskussion. Er ging davon aus, daß es bis dahin nicht erklärbar war, warum z. B. Cyclopentadien im Gegensatz zu seinem Kaliumsalz keinen aromatischen Charakter aufweist; warum das Cyclooctatetraen und das Cyclobutadien¹⁶ nicht aromatisch

bzw. nicht einmal stabil sind, oder warum Pentadien oder Cycloheptatrien im Gegensatz zu Cyclopentadien kein Kaliumsalz ausbilden¹⁷.

E. HÜCKEL konnte zeigen^{9,18}, daß bei einer ungeraden Zahl *n* von nicht in Einfachbindungen benötigten Elektronen jedem Elektron eine höhere Energie zuteil wird als bei geradzahligem *n*. Sodann erkannte er, daß bei *n* = 6 eine abgeschlossene Elektronengruppe vorliegt¹⁹. Dies gilt auch dann, wenn nicht wie bei Benzol ein Sechsering, sondern wie z. B. bei Pyrrol, Thiophen und Furan ein Fünfring vorliegt. Allgemein spielt nach HÜCKEL in nichtgesättigten Ringsystemen die Zahl von $4n+2$ (*n* = 0, 1, 2, ...) nicht paarweise in Einfachbindungen unterzubringenden Elektronen eine besondere Rolle, indem sie den «aromatischen Charakter» der Ringverbindungen bedingt. Das von E. HÜCKEL angewandte Näherungsverfahren zur Ermittlung der Ladungsverteilung – bei dem klassische Strukturen zum Ausgangspunkt der Rechnung gemacht werden (vgl.⁸) – ist etwas später von PAULING und WHELAND¹⁰ durch Anwendung einer eleganteren – von WEYL²⁰ und RUMER²¹ geschaffenen – mathematischen Methode verbessert worden.

Schließlich berechneten WHELAND und PAULING²² 1935 die Wirkung verschiedener Substituenten auf die Elektronenverteilung quantenchemisch und begründeten so deren dirigierenden Einfluß auf weitere eintretende Substituenten, was zu den heute allgemein üblichen Begriffen des induktiven und mesomeren Effekts führte²³. Um auch den Einfluß der aliphatischen Seitenketten theoretisch zu begründen, wandten BUU-HOÏ und DAUDEL²⁴ 1946 die Theorie der Hyperkonjugation auf dieses Problem an und zeigten an Toluol, Methyl-naphthalin und den Xylole, daß die in den aliphatischen C–H-Bindungen benötigten Elektronen in Wechselwirkung mit dem π -System der aromatischen Ringe stehen. Der Mechanismus der Reaktionen an den aliphatischen Seitenketten ist so zu formulieren, daß die möglichen Übergangszustände durch mesomere und induktive Effekte aus dem Ring stabilisiert werden²⁵.

¹³ L. PAULING, *J. Chem. Physics* 1 (1933) 280; vgl. auch ¹⁰.

¹⁴ A. BAEYER, *Liebigs Ann. Chem.* 245 (1888) 103.

¹⁵ K. LONSDALE, *Proc. Roy. Soc. London [A]* 123 (1929) 494; H. MARK und R. WIERL, *Naturwiss.* 18 (1930) 778; R. WIERL, *Ann. Physik* 1931, 521. Vgl. auch H. A. STAAB, *Einführung in die theoretische organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1959, S. 79–161, 192 ff.

¹⁶ Cyclobutadien tritt als Ligand in Nickelkomplexen auf: R. CRIEGEE, *Angew. Chem.* 74 (1962) 703–12; vgl. auch L. E. ORGEL, *Chem. & Ind.* 1956, 153. – In der Dampfphase soll Cyclobutadien eine Lebensdauer von zwei Sekunden besitzen: P. S. SKELL und R. J. PETERSEN, *J. Amer. Chem. Soc.* 86 (1964) 2530.

¹⁷ Die Aromatizität dieser und auch größerer ungesättigter Ring-Kohlenwasserstoffe wird von A. STREITWIESER jun. im Kapitel 10 (S. 256): «Aromaticity and the $4n+2$ rule» seines Werks *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists* diskutiert; John Wiley & Sons, Inc., New York/London 1961.

¹⁸ E. HÜCKEL, *Z. Physik* 76 (1932) 628.

¹⁹ Die Bedeutung der Zahl 6 wurde erstmals von E. BAMBERGER vermutet: *Liebigs Ann. Chem.* 257 (1890) 47, 273 (1893) 373.

²⁰ H. WEYL, *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Klasse* 1931, 33, 1933, 287.

²¹ G. RUMER, *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Klasse* 1932, 337.

²² G. W. WHELAND und L. PAULING, *J. Amer. Chem. Soc.* 57 (1935) 2086–95; vgl. auch E. HÜCKEL, *Z. Physik* 72 (1931) 310, und W. HÜCKEL in ¹¹, S. 603 ff.

²³ Meßbar sind solche Effekte z. B. an Nitroverbindungen von Heterozyklen: R. GLICKSMAN und C. K. MOREHOUSE, *J. Electrochem. Soc.* 107 (1960) 717; *Chem. Abstr.* 54 (1960) 23995g.

²⁴ NG. PH. BUU-HOÏ und R. DAUDEL, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 65 (1946) 731.

²⁵ J. W. BAKER und W. S. NATHAN, *J. Chem. Soc.* 1935, 1840; J. W. BAKER, *Trans. Faraday Soc.* 37 (1941) 632.

E. HÜCKELS quantenchemisch fundiertes Postulat, daß eine geschlossene π -Funktion von $4n+2$ Elektronen einen aromatischen Charakter (mit dem eine gewisse Stabilität des Kohlenstoffsystems einhergeht) bewirkt, hat sich nicht immer als zutreffend erwiesen. Es sei hier besonders an die größeren, linear anellierten Polyzyklen wie Heptacen erinnert, das bereits so instabil ist, daß es keine weitere Anellierung mehr «verträgt».²⁶

Interessant sind in diesem Zusammenhang auch die von SONDHEIMER und Mitarbeitern synthetisierten großen, ungesättigten Ringkohlenwasserstoffe²⁷. POLANSKY²⁸ berechnete die Energiewerte der π -Elektronen von derartigen ungespannten, ungesättigten Monozyklen mit der Bruttoformel C_nH_a , wobei $a = 18 + 4n$ (Reihe A) und $a = 25 + 4n$ (Reihe B) ($n = 0, 1, 2, \dots$) ist, und konnte zeigen, daß von den Vertretern der Reihe A aromatischer Charakter zu erwarten ist, da im Grundzustand alle bindenden Niveaus zweifach besetzt sind und umgekehrt diese Besetzung genügt, um alle vorhandenen π -Elektronen «unterzubringen». Im Gegensatz dazu können in der Reihe B nur $a-2$ Elektronen in den bindenden Niveaus untergebracht werden, was biradikalischen Charakter dieser Moleküle erwarten läßt.

Dieser elektronentheoretisch begründete Begriff der Aromatizität wurde im Laufe der Forschung konfrontiert mit typischen reaktiven Verhaltensweisen. PETERS hat diese beiden Betrachtungsweisen miteinander verglichen²⁹. Er sagt: «Der Begriff Aromatizität hat heute zwei verschiedene Bedeutungen. Verbindungen, die eine dem Benzol ähnliche chemische Reaktivität besitzen, gehören ins klassische Begriffsgebiet, während die moderne theoretische Deutung mit der kleinen Enthalpie des Grundzustandes und der hohen Resonanzenergie operiert. Diese zwei Definitionen sind feststehend, und Versuche, sie in Übereinstimmung zu bringen, sind selten erfolgreich.»

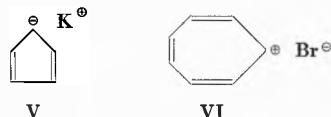
2. Aromatizität nicht-benzoider Verbindungen

a) Organisch-aromatische Verbindungen

Wie in Abschnitt 1 bereits gesagt wurde, gilt die $4n+2$ -Regel von E. HÜCKEL auch für Heterozyklen wie Pyridin, Thiophen, Pyrrol, Furan usw., wobei das Ausmaß der Aromatizität eine Funktion der Elektronenkonfiguration und der sonstigen Eigenschaften der Heteroatome ist. – So soll auf Grund von UV-Spektren³⁰ Selenophen mindestens so aromatisch sein wie Thiophen; anderer-

seits wird aber geltend gemacht³¹, daß in der 6. Hauptgruppe des Periodensystems die gegenseitige räumliche Durchdringung der p -Orbitale des Kohlenstoffs mit den p - und d -Orbitalen der Heteroatome vom Sauerstoff zum Tellur zunehmend erschwert sei.

Auf der Suche nach weiteren Verbindungen, die eine geschlossene π -Funktion (zyklisch delokalisierte Molekülorbitale) aufweisen, hat man auch ioniode Systeme untersucht. Bekannte Beispiele sind das Cyclopentadienyl-Anion (V)^{17,29,32} und das Tropylium-Kation (VI)^{17,29,33}.



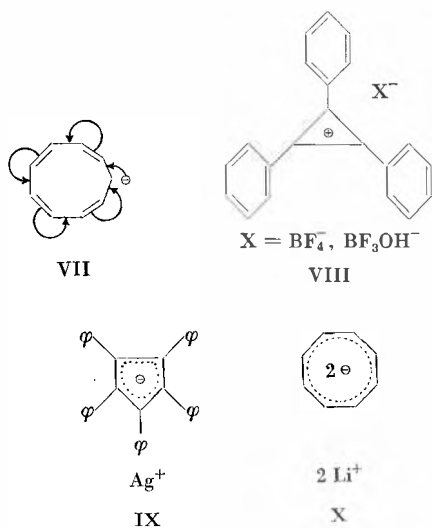
Aber auch die von KATZ und GORRAT³⁴ sowie LALANCETTE und BENSON³⁵ synthetisierten – als Tetraäthylammonium-, Lithium- oder Kaliumsalze vorliegenden – Cyclononatetraene (VII) können als aromatische Verbindungen angesehen werden, was durch NMR-Spektren belegt werden kann. Das Triphenylcyclopropenyl-Kation³⁶, welches in der Form der Fluoroborate und der Hydroxofluoroborate isoliert werden konnte (VIII)³⁷, sowie das Pentaphenyl-cyclopentadienyl-anion (IX)³⁸, das als Silbersalz stabil zu sein scheint, sind weitere Objekte der Diskussion um den aromatischen Zustand ionoider Kohlenstoffringe. Selbst beim Cyclooctatetraen-Dianion³⁹, das als Lithiumsalz (X) hergestellt wurde, werden aromatische Eigenschaften vermutet (vgl. auch^{40,41}).

Bei diesen ionoiden Systemen ist jedoch die im klassischen Begriff «Aromatizität» enthaltene Bedingung

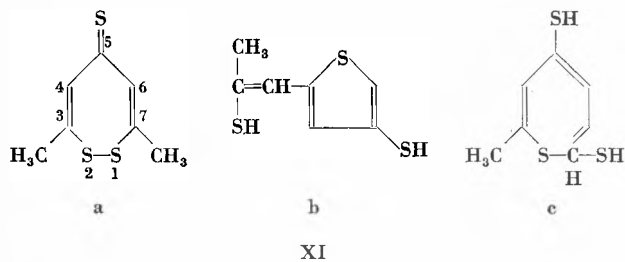
²⁶ E. CLAR, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 75 (1942) 1330; vgl. auch *Chimia* 18 (1964) 375–86.
²⁷ F. SONDHEIMER, *Pure Appl. Chem.* 7 (1963) 363–87; vgl. auch z. B. G. WAGNIÈRE, *Theoret. Chim. Acta* 2 (1964) 281–4.
²⁸ O. POLANSKY, *Mh. Chem.* 90 (1959) 929.
²⁹ D. PETERS, *J. Chem. Soc.* 1960, 1274.
³⁰ L. CHIERICI und G. PAPPALARDO, *Gazz. Chim. Ital.* 89 (1959) 1900; A. BELLOTTI und L. CHIERICI, *Gazz. Chim. Ital.* 90 (1960) 1125; R. ANDRISANO, *Ricerca Sci.* 30 (1960) Suppl. No. 5, 131–45; *Chem. Abstr.* 55 (1961) 17206f.

³¹ J. GOSSELCK, *Chem. Ber.* 91 (1958) 2345; vgl. auch G. BADDELEY, *J. Chem. Soc.* 1950, 663.
³² K. ZIEGLER, H. FROITZHEIM-KÜHLHORN und K. HAFNER, *Chem. Ber.* 89 (1956) 434.
³³ F. KORTE, K. H. BÜCHEL und F. F. WIESE, *Liebigs Ann. Chem.* 664 (1963) 114; C. JUTZ und F. VOITHEINLEITNER, *Chem. Ber.* 97 (1964) 29.
³⁴ T. J. KATZ und P. J. GARRATT, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 2852.
³⁵ E. A. LALANCETTE und R. E. BENSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 2853; 87 (1965) 1941; über NMR-Spektren und π -Elektronendelokalisation vgl. z. B. D. J. BERTELLI und C. GOLINO, *J. Org. Chem.* 30 (1965) 368.
³⁶ R. BRESLOW und CHIN YUAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 5991.
³⁷ Eine Zusammenfassung über die Reaktivität von Cyclopropenderivaten ist kürzlich erschienen. Das Triphenylcyclopropenylion ist vollkommen planar, und der Bindungsabstand beträgt 1,40 Å. A. W. KREBS, *Angew. Chem.* 77 (1965) 10.
³⁸ A. E. ARBUZOV, F. G. VALITOVA, N. S. GARIF'YANOV und B. M. KOZYREV, *Paramagnitn. Resonans, Kazansk. Univ., Sbornik* 1960, 21; *Chem. Abstr.* 56 (1962) 8194h.
³⁹ A. R. ÜBBELOHDE, *Chem. & Ind.* 1956, 153; T. J. KATZ, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 3784–6; T. J. KATZ, W. H. REINMUTH und D. E. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 802; H. L. STRAUSS, T. J. KATZ und G. K. FRAENKEL, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 2360.
⁴⁰ Übersichtsartikel: Struktur und aromatischer Charakter nicht-benzoider zyklisch konjugierter Systeme, K. HAFNER, *Angew. Chem.* 75 (1963) 1041–50.
⁴¹ Cyclo-Butadiene and Some Other Pseudo-aromatic Compounds, D. P. CRAIG, *J. Chem. Soc.* 1951, 3175. Über Azulene vgl. z. B. R. N. McDONALD und W. S. STEWART, *J. Org. Chem.* 30 (1965) 270.

der geringen chemischen Reaktivität selten erfüllt. Diese Ionen sind weit davon entfernt, chemisch so reaktions-träge wie Benzol zu sein. Sie verdanken – nach PETERS²⁹ – ihre Stabilität einer beachtlichen Energiedifferenz zwischen der neutralen Form und dem Ion und nicht einer geringen chemischen Reaktivität. Der ursprünglich nur auf neutrale Kohlenwasserstoffe angewendete Begriff der Aromatizität muß nun auf ionische «aromatische Kohlenwasserstoffe» erweitert werden.



Ein weiteres aromatisches System ist das aus Diacetylaceton mit Phosphorpentasulfid hergestellte Trithiodiacetylaceton; es weist eine sehr interessante Geschichte auf: ARNDT⁴² formulierte 1925 die Verbindung als Disulfid im Siebenring, wobei der C(5)-S-Bindung die Funktion eines Thioketons zukam (XIa). Auf Grund einer reversiblen Umlagerung dieser Verbindung postulierte er 1956⁴³, daß die Methylgruppe in 3-Stellung mit dem Schwefelatom der Thioketogruppe eine Bindung eingeht, um einen stabilen Thiophenring zu bilden (XIb). Schon einige Monate später schlug er statt dessen das Umlagerungsprodukt XIc vor⁴⁴, dem ein durch die π -Orbitale des Schwefels vermittelter aromatischer Charakter zukommen müsse; letzterer konnte jedoch experimentell nicht nachgewiesen werden.

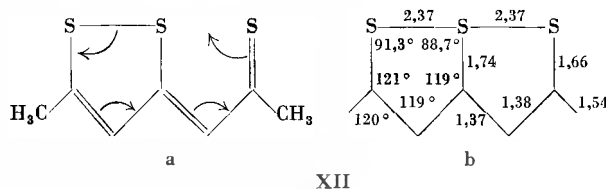


⁴² F. ARNDT, P. NACHTWEY und J. PUSCH, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 58 (1925) 1633.

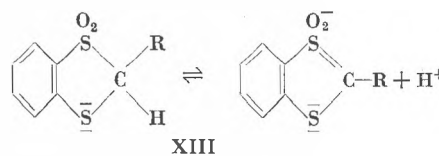
⁴³ F. ARNDT und G. TRAVERSO, *Chem. Ber.* 89 (1956) 124.

⁴⁴ F. ARNDT, *Chem. Ber.* 89 (1956) 730.

BEZZI *et al.*⁴⁵ setzten 1958 diesen Spekulationen ein Ende, indem sie aus Röntgenspektren Struktur XIIa ableiteten; sie schlugen vor, dieselbe als Thio-thiophthen-Struktur zu bezeichnen (analog dem Thiophthen). Diese Struktur ist charakterisiert durch eine «no-bond resonance», die den beiden Ringen aromatischen Charakter verleiht; das NMR-Spektrum der Verbindung steht hiermit in Einklang⁴⁶. Die Autoren konnten sämtliche Winkel und Bindungsabstände messen und zeigen, daß die Entfernung der beiden äußeren Schwefelatom vom mittleren Schwefelatom gleich groß ist (XIIb).



Andere Untersuchungen zeigten, daß z. B. auch zyklische Sulfone (XIII) aromatischen Charakter haben können, was durch NMR-Spektren sowie mit der Tatsache, daß eine meßbare Dissoziation vorhanden ist, belegt werden kann⁴⁷.



Auch bei 3-Ring-Heterozyklen mit Phosphor und Schwefel als Heteroatomen hängt die zu beobachtende Stabilität offenbar vom Vorliegen geschlossener, aus *p*- und *d*-Atomorbitalen aufgebauter π -Systeme ab⁴⁸.

b) Anorganisch-aromatische Verbindungen

Bis 1958 wurde der theoretische Aspekt der Aromatizität fast ausschließlich am Beispiel der Kohlenwasserstoffe diskutiert. CRAIG und PADDOCK⁴⁹ stellten 1958 quantenchemische Berechnungen über die Realisierbarkeit geschlossener π -Funktionen an, die sie zu zwei Lösungen brachten. Sie erkannten, daß die HÜCKELsche $4n+2$ -Regel eine dieser Lösungen darstellte. Hierbei ist – unter der Voraussetzung, daß es sich um planare Systeme handelt – die Überlappung von *p*-Atom- zu π -Molekülorbitalen wirksam, wie dies bei den Benzolderivaten und den Heterozyklen beobachtet werden kann

⁴⁵ S. BEZZI, M. MAMMI und C. GARBUGLIO, *Nature* 182 (1958) 247; S. BEZZI, C. GARBUGLIO, M. MAMMI und G. TRAVERSO, *Gazz. Chim. Ital.* 88 (1958) 1226.

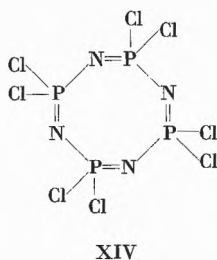
⁴⁶ Vgl. auch A. A. BOTHNER-BY und G. TRAVERSO, *Chem. Ber.* 90 (1957) 453.

⁴⁷ R. BRESLOW und E. MOHACSI, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 4100, 84 (1962) 684.

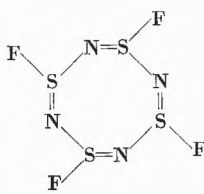
⁴⁸ D. N. KURSANOV und M. E. VOL'PIN, *Zh. Vses. Khim. Obshchestva im. D. I. Mendeleeva* 7 (1962) 282–90; *Chem. Abstr.* 58 (1963) 4389e.

⁴⁹ D. P. CRAIG und N. L. PADDOCK, *Nature* 181 (1958) 1052.

Die zweite Lösung ist anwendbar für eine wechselseitige Überlappung von d - und p -Atom- zu π -Molekülorbitalen, wie dies bei den Phosphonitrilchloriden $(\text{NPCl}_2)_n$ ($n = 3, 4$ und eventuell 5) der Fall ist (XIV). Aromatische Moleküle dieser Art sind der Voraussetzung der Planarität enthoben, da die d -Orbitale raumerfüllender sind und andere Symmetrien haben als die p -Orbitale und daher eine Überlappung von d - mit p -Orbitalen auch in gewinkelten Molekülen möglich ist. Neben den aromatischen Kohlenwasserstoffen, die der $4n+2$ -Regel von HÜCKEL entsprechen, existiert also noch ein weiterer, durch den Aufbau aus d -Orbitalen zu charakterisierender Typ von aromatischen Systemen – mit $4n+2$ oder auch $4n$ π -Elektronen – der nicht nur die Phosphonitrilhalogenide, sondern auch andere Klassen, wie z. B. die Thiazylfluoride (XV), umfaßt⁵⁰. Dabei ist bemerkenswert, daß hier die Delokalisierungsenergie pro π -Elektron stetig mit der Zahl der π -Elektronen zunimmt und bei einer Zahl von 10 bis 12 Elektronen einen Grenzwert erreicht, während die π -Elektronen-Energie bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Erhöhung der Anzahl der π -Elektronen z. B. mit zunehmender Anellierung abnimmt, nachdem sie beim Sextett ein Maximum erreicht hat. – Die nun theoretisch untermauerte Tatsache, daß auch $d\pi$ -Orbitale in einfacher Weise an aromatischen Zuständen teilhaben können, hat zu vielen weiteren Untersuchungen angeregt.



XIV



XV

Außer den im vorhergehenden aufgeführten Molekülen haben die schon lange bekannten Borazole («anorganisches Benzol») aromatischen Charakter, was auf Grund der HÜCKEL-Theorie erwartet werden kann⁵¹. Bei solchen Verbindungen ohne formale Doppelbindung kommt eine «koordinative Aromatizität»⁵² dadurch zustande, daß der Stickstoff mit einem freien Elektronenpaar, das Bor jedoch mit einem leeren Orbital beteiligt wird. Analog zu dieser $p_{2\pi} \rightarrow p_0$ -Wechselwirkung (homomorpher Typus) ist aber auch die $p_{2\pi} \rightarrow d_0$ -Überlappung (heteromorpher Typus) denkbar, wie sie in $-\text{Si}-\text{O}-$ oder $-\text{Si}-\text{N}-$ Ringen vorkommt⁵². Ganz besonders interessant und mit dem Begriff der Hyperkonjugation zu erklären sind die

UV-Spektren von methylierten Borazolen⁵³. Die am Stickstoff methylierten Borazole sind dem aromatischen Zustande näher, d. h. die negative Ladung auf den Boratomen ist gegenüber den nichtmethylierten Borazolen erhöht, während die am Bor methylierten Ringe in ihrem spektralen Verhalten den gegenteiligen Effekt zeigen.

3. Aromatenkomplexe der Übergangsmetalle⁵⁴

Auf Grund der bisherigen Ausführungen wird es verständlich, daß unter Umständen auch die Metalle der Nebengruppen mit ihren d -Orbitalen am aromatischen Zustand teilhaben können.

Als erster solcher «Aromatenkomplex» wurde 1951 das orangefarbene, kristalline Dicyclopentadienyl-Eisen (Ferrocen) entdeckt⁵⁵. Mit Hilfe seines IR-Absorptionsspektrums konnte nur eine Art von C–H-Bindung nachgewiesen werden⁵⁶; dies war ein erster Hinweis auf die Aromatizität dieser diamagnetischen Verbindung. Von der experimentellen Seite her führte die Entdeckung, daß Ferrocen viele Ringsubstitutionsreaktionen eingeht, zu einer raschen Entwicklung der Metallocen-Chemie. So läßt sich Ferrocen acylieren, alkylieren, formylieren, merkurieren, aminomethylieren, sulfonieren usw.; alle diese Reaktionen sind charakteristisch für «hochreaktive» aromatische Systeme^{57,58}. Die große Stabilität dieses Systems könnte nach der «Edelgasregel» darauf beruhen, daß insgesamt 18 Elektronen (Kryptonkonfiguration) für die Eisen-Kohlenstoff-Verbindung zur Verfügung stehen^{56,59}: 10 von den beiden Cyclopentadienyl-Ringen und 8 vom Eisenatom. Diese Bindungsart sowie der durch XVI a dargestellte Molekülaufbau sind plausibel; wäre z. B. der Molekülaufbau gestreckt (XVI b) und die Bindungen heteropolar, so wäre die gute Löslichkeit in Benzol unerklärlich; andererseits wäre bei der in XVI c vorgegebenen homöopolaren Bindung zwischen dem Eisen und den Liganden das Eisenatom stark ungesättigt⁶⁰. Daß das Eisenatom im Ferrocen koordinativ gesättigt ist, zeigt die Tatsache, daß selbst bei 150 Atm. Druck kein Kohlenmonoxyd angelagert werden kann⁶¹.

⁵⁰ D. P. CRAIG, *J. Chem. Soc.* 1959, 997.

⁵¹ Übersichtsartikel: J. C. SHELDON und B. C. SMITH, *Quart. Rev.* 14 (1960) 200–19.

⁵² J. HAIDUC, *Studia Univ. Babes-Bolyai Ser. 1* (1961) No. 2, 9; *Chem. Abstr.* 57 (1962) 8151 b.

⁵³ C. W. RECTOR, G. W. SCHÄFFER und I. R. PLATT, *J. Chem. Physics* 17 (1949) 460.

⁵⁴ Vgl. auch E. O. FISCHER und H. WERNER, *Metall- π -Komplexe mit Di- und Oligo-olefinischen Liganden*, Verlag Chemie, Weinheim 1963; M. A. BENNETT, *Chem. Rev.* 62 (1962) 611–52.

⁵⁵ S. A. MILLER, J. A. TEBBOTH und J. F. TREMAINE, *J. Chem. Soc.* 1952, 632; T. J. KEALY und P. L. PAUSON, *Nature* 168 (1951) 1039.

⁵⁶ G. WILKINSON, M. ROSENBLUM, M. C. WHITING und R. B. WOODWARD, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 2125.

⁵⁷ M. D. RAUSCH, Ring Substitution Reactions of Metal-Cyclopentadienyls and Metal-Arenes (in *Reactions of Coordinated Ligands*, Advances in Chemistry, Vol. 37, Washington 1963, S. 56–77).

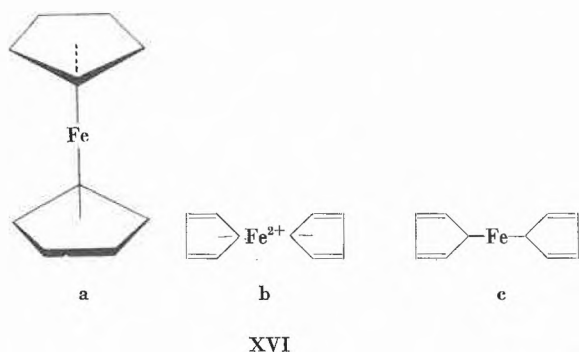
⁵⁸ Zum aromatischen Charakter von Sandwich-Verbindungen der Übergangsmetalle und insbesondere zum Mechanismus der elektrophilen Substitution vgl. YU. A. SOROKIN und G. A. DOMRACHEV, *Tr. po Khim. i Khim. Tekhnol.* 4 (1961) 665; *Chem. Abstr.* 58 (1963) 2349 c.

⁵⁹ L. E. SUTTON, *Chemische Bindung und Molekülstruktur*, Springer-Verlag, Berlin 1961, S. 106 ff.

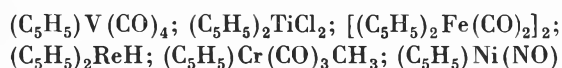
⁶⁰ Nach C. T. MORTIMER, *J. Chem. Educat.* 35 (1958) 381, ist reine σ -Bindung ohne Resonanzbeiträge zwischen Kohlenstoff und den d -Elementen energetisch nicht realisierbar.

⁶¹ E. O. FISCHER und W. PFAB, *Z. Naturforsch.* 7 b (1952) 377.

Direkt bewiesen wurde die «Sandwich»-Struktur (XVI a) durch die Röntgenstrukturanalyse, die zeigte, daß das Molekül eine pentagonal-antiprismatische Struktur besitzt^{59, 62, 63, 64, 65}.



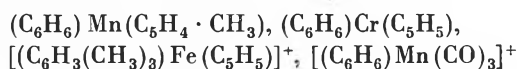
Die Analoge des Ferrocens mit Mangan, Kobalt und Nickel sind weniger beständig, während ein Ruthenocen und Osmocen^{65, 66} – die wiederum Edelgaskonfiguration besitzen – sehr stabil sind. An den « π -Cyclopentadienyl-Derivaten» von Ruthenium und Osmium, aber auch von Mangan, Vanadium und Chrom läßt sich ebenfalls ein Teil der für Ferrocen angegebenen Reaktionen durchführen⁵⁷, auch $(C_5H_5)_2Mn(CO)_3$ ist elektrophil substituierbar⁶⁷. Als Reinecke-Salze ($[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]^-$) lassen sich ferner auch die entsprechenden Fe^{3+} - und Co^{3+} -Komplexe isolieren, wobei der letztere wiederum Edelgaskonfiguration erhält⁶¹. Außer den hier angeführten sind noch viele andere Analoge bekannt, wie z. B.



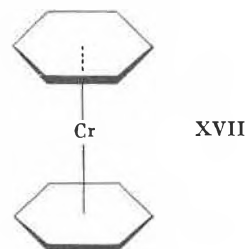
usw.^{57, 59, 63, 64, 65, 68, 69, 70, 71, 72}. Auch Moleküle, bei denen zwei Cyclopentadienyl-Ringe durch eine «Brücke» miteinander verbunden sind, wurden synthetisiert^{57, 73}.

FISCHER und HAFNER⁷⁴ wurden durch die «Edelgasregel» zur Synthese des – mit Ferrocen isoelektronischen –

Dibenzolchrom (XVII) angeregt⁷⁵. Weitere diesem Typus angehörende Verbindungen sind z. B.

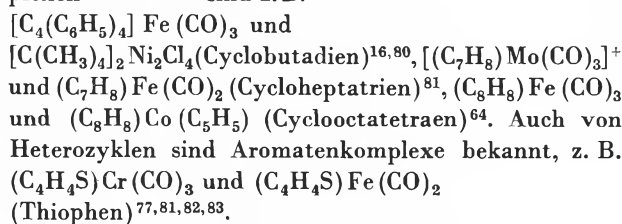


usw.^{63, 64, 70, 76, 77}. Die Verbindung $(C_6H_6)Cr(CO)_3$ läßt sich beispielsweise wiederum nach FRIEDEL-CRAFTS acetylieren⁵⁷.



Interessant ist in diesem Zusammenhang die Frage: Wie liegt das Benzol in solchen Komplexen vor? – Im Silberperchlorat-Benzol-Komplex $(C_6H_6 \cdot AgClO_4)^{76}$ – bestehend aus Ketten von $-Bz-Ag-Bz-Ag-$ und Perchlorationen – wird der Benzolring verzerrt; die beiden dem Silberion am nächsten liegenden C-C-Abstände betragen 1,35 Å, die vier anderen 1,43 Å. Im π -Cyclopentadienyl-hexakis-trifluoromethylbenzol-Rhodium $(C_6(CF_3)_6)Rh(C_5H_5)^{78}$ liegt der Benzolring gewinkelt vor, wobei nur noch vier Kohlenstoffatome an der Bindung mit dem Metallion beteiligt sind: C_1 und C_4 bilden σ -Bindungen und C_2-C_3 eine π -Bindung aus. In diesem Molekül sind die Bindungen also lokalisiert, d. h. die Aromatizität des Benzolrings ist aufgehoben.

Weitere Beispiele von Kohlenwasserstoff-Metall-Komplexen^{63, 64, 69, 77, 79} sind z. B.



⁶² Über die Natur der Metall-Cyclopentadienyl-Bindung vgl. M. J. BENNETT, M. R. CHURCHILL, M. GERLOCH und R. MASON, *Nature* 201 (1964) 1318–20.

⁶³ L. E. ORGEL, *Transition-Metal Chemistry*, Methuen & Co. Ltd., London 1960, S. 150–70.

⁶⁴ F. A. COTTON und G. WILKINSON, *Advanced Inorganic Chemistry*, Interscience Publishers, J. Wiley & Sons, London 1962, S. 638 ff.

⁶⁵ P. L. PAUSON, *Quart. Rev.* 9 (1955) 391.

⁶⁶ M. D. RAUSCH, E. O. FISCHER und H. GRUBERT, *Chem. & Ind.* 1958, 756.

⁶⁷ F. A. COTTON und I. R. LETO, *Chem. & Ind.* 1958, 1368.

⁶⁸ J. P. KLEIMAN und M. DUBECK, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 1544.

⁶⁹ P. M. MATTLIS, A. EFRATY und M. L. GAMES, *J. Amer. Chem. Soc.* 87 (1965) 719.

⁷⁰ E. O. FISCHER und K. ÖFELE, *Z. Naturforsch.* 13b (1958) 458.

⁷¹ R. J. ANGELICI und E. O. FISCHER, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 3733; G. P. SOLLITT und W. R. PETERSON jr., *J. Org. Chem.* 30 (1965) 389.

⁷² B. F. HALLAM und P. L. PAUSON, *Chem. & Ind.* 1965, 154; H. J. LORKOWSKI, *J. prakt. Chem.* 27 (1965) 6; S. D. ROBINSON und B. L. SHAW, *J. Chem. Soc.* 1965, 1529.

⁷³ W. MOCK und J. H. RICHARDS, *J. Org. Chem.* 27 (1962) 4050.

⁷⁴ E. O. FISCHER und W. HAFNER, *Z. Naturforsch.* 10b (1955) 665.

⁷⁵ Zur Kristall- und Molekül-Struktur von Dibenzolchrom vgl. F. A. COTTON, W. A. DOLLASE und J. S. WOOD, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 1543.

⁷⁶ H. G. SMITH und R. E. RUNDLE, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 5075.

⁷⁷ I. W. STOLZ, H. HAAS und R. K. SHELINE, *J. Amer. Chem. Soc.* 87 (1965) 716.

⁷⁸ M. R. CHURCHILL und R. MASON, *Proc. Chem. Soc.* 1963, 365; vgl. auch ⁶².

⁷⁹ R. BURTON und G. WILKINSON, *Chem. & Ind.* 1958, 1205.

⁸⁰ D. H. BUSCH, *Reactions of Ligands in Metal Complexes (in: Reactions of Coordinated Ligands* ⁵⁷, S. 1 ff.); vgl. auch ⁶⁹.

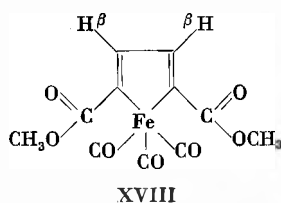
⁸¹ R. BURTON, M. L. H. GREEN, E. W. ABEL und G. WILKINSON, *Chem. & Ind.* 1958, 1592.

⁸² E. O. FISCHER und K. ÖFELE, *Chem. Ber.* 91 (1958) 2395.

⁸³ J. P. GOL'DSHTEIN, E. N. GUR'YANOVA und K. A. KOCHESHKOV, *Z. obsč. Chim.* 32 (1962) 317; *Chem. Abstr.* 57 (1962) 15933e; J. P. GOL'DSHTEIN, Z. F. IL'ICHEVA, N. A. SLOVOKHOTOVA, E. N. GUR'YANOVA und K. A. KOCHESHKOV, *Doklady Akad. Nauk SSSR* 144 (1962) 788, *Chem. Abstr.* 57 (1962) 16112g.

4. «Aromatizität» in Metallchelaten

Metallcarbonyle können nicht nur, wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, in Form von «Sandwich»-Komplexen auftreten, sie können auch direkt in einen Ring eingebaut werden, wie es in dem von BAYER, BRUNE und HOCK⁸⁴ synthetisierten Ferrodicarbonsäure-dimethylester (XVIII) der Fall ist. Auf Grund von NMR-Spektren soll dieses Molekül die gleiche Aromatizität wie die analogen Furan-, Pyrrol- und Thiophen-Derivate besitzen, da die «chemische Verschiebung» der Banden des β -H-Atoms im Kernresonanzspektrum gleich groß ist wie bei den genannten Heterozyklen.



Die Stabilität verschiedener Chelate des Acetylacetons, des Acetessigesters und der Salicylgruppierung wurde seit 1945⁸⁵ durch verschiedene Autoren mehrfach interpretiert:

Experimentell haben COLLMAN *et. al.*^{86,87} gezeigt, daß den Tri-acetylacetonaten von Chrom, Kobalt und Rhodium, mit welchen sich elektrophile Substitutionsreaktionen durchführen lassen, eine gewisse Aromatizität zuzuschreiben ist. So kann das Wasserstoffatom am mittleren Kohlenstoffatom (3-Stellung) der drei Chelatringle mittels Brom, Jodmonochlorid, N-Chlor, N-Brom- und N-Jod-succinimid leicht elektrophil substituiert werden. In Acetanhydrid kann mittels Kupfernitrat sogar nitrirt werden, und die Friedel-Crafts-Acetylierung mit Acetanhydrid wird durch Bortrifluorid in Methylenchlorid katalysiert. Selbst so spezielle elektrophile Substitutionsreaktionen wie das Einführen von -CHO, -SCN, -CH₂N(CH₃)₂ und -CH₂Cl wurden beschrieben⁸⁸.

Zur Frage der Nomenklatur solcher «aromatischen» Verbindungen sei auf eine Definition von LLOYD und MARSHALL⁸⁹ hingewiesen. Nimmt man an, daß das π -Orbital in derartigen Chelaten tatsächlich – wie in XIX gezeigt – zyklisch ist, so ist die Verbindung als aromatisch zu bezeichnen. Ist jedoch das π -Orbital azyklisch (XX), so ist die Verbindung trotz gewisser «aromatischer Eigenschaften» nicht als aromatisch, sondern als «quasiaromatisch» zu bezeichnen⁸⁶.

⁸⁴ E. BAYER, H. A. BRUNE und K. L. HOCK, *Angew. Chem.* 74 (1962) 872.

⁸⁵ M. CALVIN und K. W. WILSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 67 (1945) 2003.

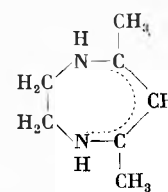
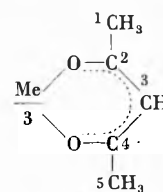
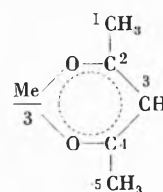
⁸⁶ J. P. COLLMAN, *The Chemistry of Quasiaromatic Metal Chelates* (in: *Reactions of Coordinated Ligands*⁸⁷, S. 78); R. H. BAKER, J. P. COLLMAN und R. L. MARSHALL, *J. Org. Chem.* 29 (1964) 3216.

⁸⁷ Übersichtsartikel: J. P. COLLMAN, *Angew. Chem.* 77 (1965) 154–61.

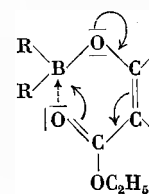
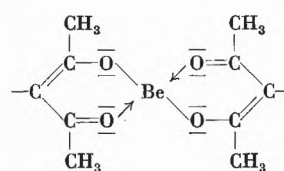
⁸⁸ Die Kristallstruktur von Eisen (III) triacetylacetonat wurde röntgenographisch bestimmt. Die Chelatringle sind eben, die Fe–O-Abstände kleiner als erwartet: R. B. ROOF jr., *Acta Cryst.* 9 (1956) 781; *Chem. Abstr.* 51 (1957) 37h.

⁸⁹ D. M. G. LLOYD und D. R. MARSHALL, *Chem. & Ind.* 1964, 1760.

Ein solches azyklisches π -Elektronen-System besitzt auch das 5,7-Dimethyl-2,3-dihydro-1,4-diazepin-Kation (XXI). Diese Verbindung ist mit den besprochenen Chelaten isoelektronisch, und das Wasserstoffatom am Kohlenstoffatom wird leicht substituiert, wobei es scheint, daß der Mechanismus der Bromierung und Jodierung wie bei aromatischen Verbindungen vor sich geht, d. h. daß eine elektrophile Substitution vorliegt. Die Bezeichnung «quasiaromatisch» sollte nun nicht mit dem Ausdruck «pseudoaromatisch» verwechselt werden, der bei Verbindungen anzuwenden ist, die formal ein konjugiertes Doppelbindungssystem besitzen, jedoch nicht durch Mesomerie stabilisiert werden können und keine aromatischen Eigenschaften aufzeigen, wie dies z. B. bei den Pentalenen oder auch bei Cyclooctatetraenen der Fall ist⁹⁰.



Der 2:1-Komplex des Berylliums mit Acetylaceton (XXII) ist sehr stabil; er hydrolysiert erst in kochendem Wasser und kann unzerstört destilliert werden. Ähnliche Eigenschaften weisen auch die Zink- und Cadmium-Acetylacetonate auf⁹¹. Vergleichbar mit den eben besprochenen Komplexen sind die aus Dialkyl- oder Diarylboranmonochlorid und Acetessigestern darstellbaren Komplexe, die nach IR-Spektren die Ringstrukturen XXIII besitzen. Nicht zyklisierbare Dialkyl- bzw. Diarylborinate hydrolysieren in wässrigen Lösungen sofort, die Acetessigesterderivate (XXIII) hingegen sind viel stabiler; so kann beim Acetessigesterdiphenylborinat selbst in 3N Salzsäure nach fünf Stunden keine Hydrolyse festgestellt werden⁹². Die bemerkenswerte Stabilität aller dieser Verbindungen wurde auf eine Aromatizität des Chelatrings zurückgeführt⁹².

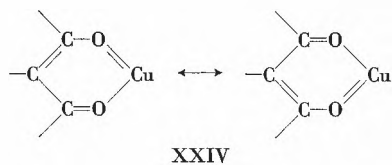


⁹⁰ An dieser Definition wurde Kritik geübt von A. P. MARCHAND, *Chem. & Ind.* 1965, 161.

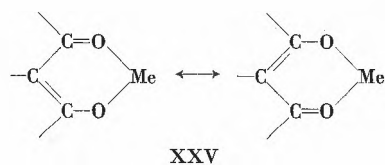
⁹¹ N. V. SIDGWICK, *Chemical Elements and Their Compounds*, Clarendon Press, Oxford 1950, S. 213, 283.

⁹² W. GERRARD, M. F. LAPPERT und R. SHAFFERMAN, *Chem. & Ind.* 1958, 722.

CALVIN und WILSON⁸⁵ untersuchten die Cu-Chelate von Acetylaceton, Acetessigester, Hydroxynaphthaldehyden und verschiedenen Derivaten des Salicylaldehyds. In diesem Zusammenhang kamen sie zum Schluß, daß die Stabilität dieser Komplexe mit steigender π -Elektronendichte der in der Enolform in den Chelatring eingehenden C=C-Bindung zunimmt⁹³, und formulieren dieselben dann aromatisch (XXIV).



NMR- und UV-spektroskopische Untersuchungen an Acetylacetonaten von HOLM und COTTON⁹⁴ ergaben jedoch, daß am zentralen C-Atom (3-Stellung) keine wesentlichen Änderungen der Elektronendichte durch Chelatbildung beobachtet werden können. Sie formulieren diese Komplexe nach XXV.



Diese Formulierung entspricht der von XX, so daß diese Komplexe – nach der Definition von LLOYD und MARSHALL⁸⁹ – als quasiaromatisch zu bezeichnen sind. Dies erscheint insbesondere im Falle von Cu^{2+} plausibel, da Cu^{2+} keine zur π -Bindung geeigneten freien 3d-Orbitale mehr besitzt. Daß jedoch trotzdem gewisse π -Wechselwirkungen des Liganden mit dem Cu^{2+} -Ion vorhanden sind, ist nach JONES, POOLE, TOMKINSON und WILLIAMS⁹⁵, die sich mit den Kupferchelaten von Salicylaldehyd beschäftigt haben, anzunehmen. Diese Autoren haben – da

nach TICHANE und BENNETT⁹⁶ Cu^{2+} als σ -Elektronenakzeptor, aber als π -Elektronendonator auftritt – die Aciditätskonstanten verschiedener Salicylaldehyd-Derivate mit den Komplexstabilitätskonstanten verglichen, um so das Verhalten des Protons im Vergleich mit Cu^{2+} zu erfassen. Sie haben gezeigt⁹⁵, daß die von CALVIN und WILSON⁸⁵ diskutierten Ligandsysteme als $d\pi$ -Elektronenakzeptoren fungieren können, d.h. die Stabilisierung in den betrachteten Kupferchelaten kann einer Elektronenverschiebung vom Cu zum Liganden zugeschrieben werden, während nach CALVIN und WILSON der Ligand als π -Elektronendonator fungieren würde. In Übereinstimmung hiermit steht, daß Substituenten in 3- oder 5-Stellung die $d-d^*$ -Absorptionsbanden gegenüber den auf Grund der pK -Werte erwarteten verschieben, und zwar nach längeren Wellenlängen, wenn es sich um π -Elektronendonoren, nach kürzeren, wenn es sich um π -Elektronenakzeptoren handelt⁹⁵. Beispiele hierfür sind die Cu^{2+} -Komplexe von 5-Nitro- und 5-Brom-salicylaldehyd.

Die im vorhergehenden gegebene Übersicht zeigt die Wandlungen, die der Begriff «aromatisch» im Laufe der Zeit erfahren hat: Ursprünglich Bezeichnung einer Geruchseigenschaft, wird er in der Folge einer chemischen Stoffklasse zugeordnet, deren enorme Entwicklung in präparativer Richtung – ermöglicht vor allem durch die charakteristische elektrophile Substituierbarkeit – zu neuen Erkenntnissen über die Natur dieser Stoffklasse führt. Diesen Erkenntnissen stellt sich dann eine quantenchemische Theorie zur Seite, in welcher sich der Begriff der «Aromatizität» von der zyklischen Delokalisierung von π -Elektronen her ableitet. In jüngster Zeit schließlich hat – vor allem durch die Auffindung von Metallchelaten mit «aromatischen» Eigenschaften – dieser Begriff Erweiterungen erfahren, die – durch die Ausdrücke «pseudo»- und «quasi»-aromatisch nur vorläufig abgegrenzt – sich heute noch in voller experimenteller und theoretischer Entwicklung befinden.

Herr Professor H. ERLNMEYER hat die vorliegende Zusammenstellung angeregt; hierfür und für zahlreiche Diskussionen sei ihm auch an dieser Stelle gedankt. Den Herren PD Dr. H. BRINTZINGER, PD Dr. P. HEMMERICH und Dr. B. PRIJS danken wir für Ratschläge bei der Abfassung des vorliegenden Manuskriptes.

⁹³ Vgl. hierzu auch die Untersuchungen an Hydroxythiophencarbonsäureäthylestern: A. COURTIN, Diss. Basel 1965; A. COURTIN und H. Sigel, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 617.

⁹⁴ R. H. HOLM und F. A. COTTON, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 5658.

⁹⁵ J. G. JONES, J. B. POOLE, J. C. TOMKINSON und R. J. P. WILLIAMS, *J. Chem. Soc.* 1958, 2001.

⁹⁶ R. M. TICHANE und W. E. BENNETT, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 1293.