

# **Aromatizität**

**Geschichte und mathematische Analyse  
eines fundamentalen chemischen Begriffs**

**Julia Neus**



HYLE Studies in History and Philosophy of Chemistry, No. 2

Julia Neus: *Aromatizität: Geschichte und mathematische Analyse eines fundamentalen chemischen Begriffs*

[www.hyle.org/publications/books/neus/](http://www.hyle.org/publications/books/neus/)

© 2002 by HYLE Publications  
Morgenstr. 2, D-76137 Karlsruhe, Germany  
e-mail: [publications@hyle.org](mailto:publications@hyle.org), fax: +49-69-79 12 35 861  
internet: [www.hyle.org/publications](http://www.hyle.org/publications)

All rights reserved. No parts of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means other than for personal use only, without the prior permission of HYLE Publications.

ISSN (Internet): 1610-6067  
ISSN (CD-ROM): 1610-6075

# Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1. Geschichte und Problematik des Begriffs „Aromatizität“	4
1.1. Historische Entwicklung des Aromatizitätsbegriffs	4
1.1.1. Anfänge des Aromatizitätsbegriffs	5
1.1.2. Aromatische Verbindungen als Benzolderivate – Das Konzept Kekulés	7
1.1.3. Reaktivität aromatischer Verbindungen – Die Ansichten Erlenmeyers	10
1.1.4. Die Theorie des „hexacentrischen Valenzsystem“ von Bamberger	13
1.1.5. Die Theorie der Partialvalenzen von Thiele	15
1.1.6. Das Elektronensextett von Armit und Robinson	17
1.1.7. Die Zwischenstufentheorie von Arndt	20
1.1.8. Die Entwicklung der Quantenmechanik: Schrödingergleichung, VB- und MO-Näherung	22
1.1.8.1. Die Schrödingergleichung	22
1.1.8.2. Die Valence-Bond (VB)- Näherung (1927), Benzol in der VB-Näherung	22
1.1.8.3. Die Molecular-Orbital (MO)-Näherung (1928)	24
1.1.9. Das Hückelmodell	25
1.1.10. Das Konzept des Ringstroms	31
1.1.11. Zwischenfazit	33
1.1.12. Ist der Aromatizitätsbegriff sinnlos?	34
1.1.13. Neuere Trends in der Entwicklung des Aromatizitätskonzepts	35
1.1.14. Zusammenfassender Überblick über die Geschichte des Aromatizitätsbegriffs	36
1.2. Verschiedene Aromatizitätskriterien	38
1.2.1. Energetische Kriterien I: thermodynamische Stabilität	39
1.2.1.1. Empirische Resonanzenergie	41
1.2.1.2. Dewar-Resonanzenergie (DRE)	42
1.2.1.3. Hess-Schaad-Resonanzenergie (HSRE)	43
1.2.1.4. Topologische Resonanzenergie (TRE)	44
1.2.1.5. Homodesmotische Stabilisierungsenergie (HSE)	46
1.2.1.6. Weitere energetische Kriterien	47
1.2.1.7. Zwischenfazit: tabellarische Zusammenstellung wichtiger energetischer Aromatizitätskriterien	48
1.2.2. Energetische Kriterien II: kinetische Stabilität	49
1.2.2.1. HOMO-LUMO-Lücke; absolute und relative Härte, $\eta_{\text{abs}}$ und $\eta_{\text{rel}}$	51
1.2.2.2. Reaktivitäts-Indizes bestimmter Reaktionen	53
1.2.3. Geometrische Kriterien	55
1.2.3.1. Julg-Parameter A	57
1.2.3.2. Harmonic Oscillator Model of Aromatic Stability (HOMA)	58
1.2.3.3. Aromatizitätsindex $\Delta\bar{N}$ nach Pozharskii	59
1.2.3.4. Bird-Index $I_A$	60
1.2.3.5. Bond Alternation-Coefficient (BAC)	61
1.2.3.6. Ringcurrent-Index (RC)	61
1.2.3.7. Longest-Bond-Index (LB)	63

1.2.3.8. Zwischenfazit: tabellarische Zusammenstellung wichtiger geometrische Aromatizitätskriterien	63
1.2.4. Magnetische Kriterien	64
1.2.4.1. Chemische Verschiebungen in NMR-Spektren	64
1.2.4.2. Magnetische Suszeptibilität, $\chi_M$	65
1.2.4.3. Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität $\chi_{anis}$	66
1.2.4.4. Exaltation der magnetischen Suszeptibilität, $\Lambda$	67
1.2.4.5. Nucleus Independent Chemical Shifts (NICS)	68
1.2.4.6. Zwischenfazit: tabellarische Zusammenstellung wichtiger magnetischer Aromatizitätskriterien	69
1.2.5. Sonstige Kriterien	70
1.2.5.1. Anisotropie der Polarisierbarkeit, $I_1$	70
1.2.5.2. Schwingungsspektren	70
1.2.5.3. UV-Spektren	72
1.2.6. Zusammenfassung	73
1.3. Zusammenhänge und Widersprüche zwischen verschiedenen Aromatizitätskriterien	74
1.3.1. Theoretisch hergeleitete mathematische Beziehungen zwischen unterschiedlichen Aromatizitätskriterien	75
1.3.1.1. Im Hückelmodell berechnete DRE (HDRE) und TRE von $[4n+2]$ -Annulenen	75
1.3.1.2. HOMO-LUMO-Lücke und HRDE bei $[4n+2]$ -Annulenen	76
1.3.1.3. Ringstrom, Londonsuszeptibilität und HDRE bei $[4n+2]$ -Annulenen	76
1.3.1.4. Bewertung	77
1.3.2. Widersprüche zwischen verschiedenen Kriterien	78
1.3.3. Fazit	81
2. Mathematische Analyse des Aromatizitätsbegriffs	82
2.1. Das statistische Verfahren der Faktorenanalyse	82
2.1.1. Problemstellung und Ansatz	82
2.1.2. Lösung	84
2.1.2.1. Bestimmung von L und F	84
2.1.2.2. Bestimmung der Faktorenzahl	88
2.1.2.3. Interpretation und Rotation der Faktoren	90
2.1.3. Konkretes Vorgehen und Einzelprobleme	92
2.1.3.1. Das Ziel der Faktorenanalyse	92
2.1.3.2. Die zu analysierenden Variablen	93
2.1.3.3. Umfang der Datensammlung	93
2.1.3.4. Lücken im Datensatz	93
2.1.3.5. Interpretation der Ergebnisse	94
2.1.3.6. Schlußbemerkung	95
2.1.4. Zusammenstellung der wichtigsten Matrizen und Vektoren	95
2.2. Zur Mehrdimensionalität des Aromatizitätsbegriffs und Orthogonalität verschiedener Aromatizitätstypen	97
2.2.1. Die Arbeiten von Katritzky et al.	97
2.2.1.1. Darstellung der Arbeiten	98
2.2.1.2. Kritik	103
2.2.1.3. Zusammenfassende Bewertung	114
2.2.2. Die Arbeit von Jug et al.	114
2.2.2.1. Darstellung der Arbeiten	114
2.2.2.2. Kritik	117

---

2.2.2.3. Zusammenfassende Bewertung	123
2.2.3. Die Arbeit von Krygowski et al.	124
2.2.3.1. Darstellung der Arbeit	124
2.2.3.2. Kritik	126
2.2.3.3. Zusammenfassende Bewertung	130
2.2.4. Zusammenfassende Schlußfolgerungen aus den drei Arbeiten	131
2.3. Einfache lineare Beziehungen zwischen Aromatizitätskriterien	133
2.3.1. Die Arbeit von Schleyer et al.	133
2.3.1.1. Darstellung der Arbeit	133
2.3.1.2. Kritik	136
2.3.1.3. Zusammenfassende Bewertung	139
2.3.2. Die Arbeit von Bird	139
2.3.2.1. Darstellung der Arbeit	139
2.3.2.2. Kritik	142
2.3.2.3. Zusammenfassende Bewertung	145
2.3.3. Zusammenfassende Schlußfolgerungen aus den beiden Arbeiten	145
2.4. Lösungsvorschläge	146
2.4.1. Korrelierte Aromatizitätstypen	146
2.4.1.1. Schiefwinklige Faktoren in Katritzkys Arbeit	146
2.4.1.2. Schiefwinklige Faktoren in Jugs Arbeit	148
2.4.1.3. Schiefwinklige Faktoren in Krygowskis Arbeit	149
2.4.2. Zwischenfazit	150
2.4.3. Nicht-chemische Beispiele für mehrdimensionale Phänomene	151
2.4.3. Eine weitergehende Erläuterung von Aromatizität als mehrdimensionalem Phänomen: ein halbgeordnetes System	152
2.4.5. Ausblick: weitere Analysen zur Klärung des Aromatizitätsphänomens	154
3. Schluß	156
4. Anhang	160
5. Literaturverzeichnis	171

E. HEILBRONNER: *On Mr. Binsch's slide the following definition is proposed:*

*"A conjugated  $\pi$ -electron system is called aromatic if it shows neither strong first-order nor second-order double bond fixation." Now, could you point out a molecule, except benzene, which classifies "aromatic".*

B. BINSCH: *Benzene is a perfect example!*

E. HEILBRONNER: *Name a second one.*

Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Biochemistry, Vol. 3, *Aromaticity, Pseudoaromaticity, Antiaromaticity*, Israel Academy of Science and Humanities, 1971 [16].

# Einleitung

Vom chemischen Begriff der Aromatizität kann dasselbe gesagt werden, was Carl Friedrich von Weizsäcker über den Wahrscheinlichkeitsbegriff sagte: Er „*ist eines der auffallendsten Beispiele für das ‘erkenntnistheoretische Paradoxon’, daß wir unsere Grundbegriffe erfolgreich anwenden können, ohne sie wirklich zu verstehen.*“<sup>1</sup>

Ohne Zweifel gehört die Aromatizität zu den bedeutendsten Konzepten der Organischen Chemie, dem in jedem Organik-Lehrbuch, und auch schon in den Schulbüchern, ein umfassendes Kapitel gewidmet wird. „*It is inconceivable to attempt to teach and practice organic chemistry without reference to the concept of aromaticity...*“<sup>2</sup>

In den mehr als 170 Jahren seit der Entdeckung des Benzols durch Faraday im Jahr 1825<sup>3</sup>, das allgemein als Prototyp der sog. aromatischen Verbindungen angesehen wird, haben sich Chemiker auf experimentelle und theoretische Weise mit der Klasse der Aromaten auseinandergesetzt und versucht, ein stimmiges Konzept zur Beschreibung und Erklärung der Eigenschaften dieser Verbindungen zu entwickeln. Zu den Aromaten zählen neben Benzol z.B. so bekannte Stoffe wie Naphthalin, das in Mottenkugeln verwendet wird, Phenol, ein Ausgangsstoff für die Herstellung von Kunststoffen, Kunstharzen und Farbstoffen, Gewürze wie Vanillin, Zimtaldehyd oder Benzaldehyd, ferner Acetylsalicylsäure, der Wirkstoff des Aspirins, und viele andere für die chemische Industrie wie das tägliche Leben wichtige Substanzen. Im Laufe der Zeit wurde der Begriff „aromatisch“ auf immer mehr Verbindungen von sehr unterschiedlicher Art angewandt: Unter den sog. „Aromaten“ finden sich z.B. mono- und polycyclische Kohlenwasserstoffe, cyclische organische Ionen, heterocyclische, auch organometallische Verbindungen und sogar dreidimensionale Strukturen wie die faszinierenden Fullerene. Sie alle können dank des Aromatizitätskonzepts systematisch behandelt werden, wobei eine Vielzahl von Eigenschaften betrachtet wird, die mit der Reaktivität, der energetischen Stabilität, der geometrischen Struktur und den magnetischen Eigenschaften der Moleküle zusammenhängen. Mit Hilfe des Konzeptes der Aromatizität können z.B. Eigenschaften noch nicht entdeckter oder synthetisierter Verbindungen vorhergesagt werden; so vermutete E. Hückel aufgrund seiner quantenchemischen Behandlung der Aromatizität die Existenz von [10]-Annulen.<sup>4</sup> Auch das besondere chemisch-reaktive Verhalten aromatischer Verbindungen, das eine Vielzahl interessanter Synthesen ermöglicht, kann im Rahmen des Aromatizitätskonzepts verstanden und gezielt genutzt werden. Nicht nur auf tatsächlich vorhandene, isolierbare

---

<sup>1</sup> Von Weizsäcker [135], 100.

<sup>2</sup> Katritzky et al. 1989 [79], 8.

<sup>3</sup> Vgl. Garrat, Vollhardt [49], 3; Faraday [42].

<sup>4</sup> Vgl. Hückel I [69], 255.

Stoffe läßt sich dieses Konzept anwenden, sondern auch auf Übergangszustände chemischer Reaktionen. So ist der Aromatizitätsbegriff z.B. für die Woodward-Hoffmann-Regeln von zentraler Bedeutung, die Erklärungen und Vorhersagen über den Verlauf elektrocyclischer Reaktionen ermöglichen.

Andererseits ist dieses so bedeutende Konzept mit Schwierigkeiten verbunden, die die Chemiker beinahe ebenso lange beschäftigen, wie sie sich überhaupt mit der Aromatizität befassen. Wie die Geschichte dieses Begriffes zeigt, gab es nie ein in sich stimmiges Konzept, das alle Fragen im Zusammenhang mit den als aromatisch bezeichneten Verbindungen klären konnte. Die Probleme entstanden im Zusammenhang mit der Entdeckung immer neuer „aromatischer“ Typen und der Entwicklung immer neuer Kriterien, mit denen Aromatizität qualitativ und quantitativ erfaßt wird. Nicht alle Klassifikationen entsprechend der unterschiedlichen Kriterien stimmen genau überein; in manchen Fällen gelangt man sogar zu widersprüchlichen Aussagen, ob eine bestimmte Verbindung überhaupt „aromatisch“ sei. So wurde Aromatizität einerseits zu einem immer umfassenderen Konzept und verlor dabei gleichzeitig an Klarheit.<sup>5</sup>

Eine weitere Schwierigkeit resultiert daraus, daß für die Interpretation von Aromatizität grundlegende Begriffe wie „Elektronen-Delokalisation“ oder „Konjugation“ ihrerseits ebenfalls bei näherer Betrachtung nicht ganz klar sind.<sup>6</sup> Dem Konzept der Aromatizität fehlt eine sichere physikalische Basis.<sup>7</sup>

Die Probleme, die man mit diesem Begriff hatte, gipfelten in der Forderung, ihn gänzlich aufzugeben und statt dessen mehrere andere und eindeutiger einzuführen.<sup>8</sup> Dieser Vorschlag setzte sich jedoch angesichts der langen Geschichte des Konzeptes der Aromatizität und des Erfolges, mit dem es angewendet wird, nicht durch. Statt dessen ist in den letzten Jahren wieder eine sehr lebhafte Beschäftigung mit dem Begriff zu verzeichnen, die sich einerseits in der Entwicklung neuer quantitativer Aromatizitätskriterien und der Überarbeitung älterer äußert, wobei die modernen Computertechniken erfolgreich genutzt werden<sup>9</sup>, aber auch in Versuchen, die Vielzahl der Kriterien mit Hilfe statistischer Verfahren auf Zusammenhänge hin zu untersuchen.<sup>10</sup>

Im ersten Hauptteil dieser Examensarbeit soll die Geschichte des Begriffes der Aromatizität nachgezeichnet werden, die sicher zu den interessantesten der Chemie des 19. und 20. Jahrhunderts gehört und die in der Frage nach der Aromatizität der Fullerene, für deren Entdeckung Harold Kroto, Richard Smalley und Robert Curl 1996 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurden, einen aktuellen Höhepunkt hat. Es wird dargestellt werden, wie es zur Entwick-

---

<sup>5</sup> Vgl. Minkin et al [107], 1-3.

<sup>6</sup> Vgl. Minkin et al. [107], 4; Schwarz [124], 178 f.

<sup>7</sup> Vgl. Minkin et al. [107], 1.

<sup>8</sup> Vgl. Lloyd, Marshall [100], 447 - 450.

<sup>9</sup> Vgl. z.B. Schleyer et al. 1996, NICS [121].

<sup>10</sup> Vgl. z.B. Katritzky et al. 1989 [79]; Jug, Köster [75]; Krygowski et al. [93]; Schleyer et al. 1995 [122]; Bird 1996 [22].

lung der verschiedenen Kriterien für den aromatischen Charakter einer Verbindung kam, wobei ausgewählte Kriterien eingehender erläutert werden. An einigen Beispielen wird aufgezeigt, worin die Schwierigkeiten und Unklarheiten bestehen, die mit dem Begriff der Aromatizität verbunden sind.

Im zweiten Hauptteil wird dann untersucht, wie mathematische Analysen zum Verständnis des Aromatizitätsbegriffs beitragen können. Es liegen einige Veröffentlichungen aus den letzten Jahren vor, in denen mit den statistischen Verfahren der Korrelationsrechnung und der Faktorenanalyse Zusammenhänge zwischen unterschiedlichen Aromatizitätskriterien studiert worden sind. Dabei kamen einige Arbeitsgruppen zu der Ansicht, daß Aromatizität ein mehrdimensionales Phänomen sei, zu dessen Beschreibung mindestens zwei zueinander orthogonale Basistypen nötig seien, während andere Autoren klare lineare Beziehungen zwischen den Kriterien gefunden haben und die Auffassung von der Mehrdimensionalität der Aromatizität zurückweisen. Nach der Erläuterung der mathematischen Hintergründe sollen diese Arbeiten kritisch diskutiert werden, um schließlich zu einer eigenen Stellungnahme zu gelangen.

# 1. Geschichte und Problematik des Begriffs „Aromatizität“

## 1.1 Historische Entwicklung des Aromatizitätsbegriffs<sup>1</sup>

Schaut man in aktuelle Schulbücher und an den Universitäten gängige Lehrbücher für Organische Chemie, so findet man eine ganze Palette von Definitionen für den Begriff „aromatisch“ bzw. „Aromatizität“, wie z.B.:

- 1) *„Aufgrund des starken Aromas, das viele Benzolderivate ausströmen, nennt man sie aromatische Verbindungen.“<sup>2</sup>*
- 2) *„Unter benzoiden Aromaten versteht man Verbindungen, die einen oder mehrere Benzolkerne enthalten.“<sup>3</sup>*
- 3) *„Aromatische Verbindungen sind Benzol und Verbindungen, die in ihrem chemischen Verhalten dem Benzol ähneln. Die aromatischen Eigenschaften des Benzols sind diejenigen, die es von den aliphatischen Kohlenwasserstoffen unterscheiden.“<sup>4</sup>*
- 4) *„Aromatische Verbindungen: Zu dieser Stoffklasse zählen das Benzol und seine Derivate sowie Verbindungen, die mehrere kondensierte Benzolringe enthalten [...]. Mit dem Auftreten des Benzolrings in einer organischen Verbindung sind bestimmte chemische Eigenschaften und eine Reihe typischer Reaktionen verknüpft [...] Nichtbenzoide Aromaten: Zu dieser Stoffklasse rechnet man einige carbocyclische Ringsysteme, die im Gegensatz zum Benzol eine ungerade Anzahl von Ringgliedern besitzen, aber trotzdem aromatischen Charakter aufweisen...“<sup>5</sup>*
- 5) *„Unter aromatischen Verbindungen“ oder kurz „Aromaten“ versteht man Derivate des Benzols oder anderer, benzolähnlicher Stoffe. Allen Aromaten gemeinsam ist ein ringförmiges Molekülgerüst mit einem ebenfalls ringförmig delokalisierten Elektronensystem.“<sup>6</sup>*
- 6) *„Bei Teilchen mit einem ebenen oder nahezu ebenen Ring und einer ringförmig geschlossenen  $\pi$ -Elektronenwolke liegt der aromatische Zustand vor. Zur Ausbildung eines solchen delokalisierten Elektronensystems sind insgesamt  $4n + 2$   $\pi$ -Elektronen ( $n = 1, 2, 3$  usw.; Hückel-Regel) erforderlich.“<sup>7</sup>*
- 7) *„...Ungeachtet der Tatsache, ob Verbindungen einen aromatischen Geruch besitzen oder nicht, zählt man heute zu den aromatischen Verbindungen außer dem Benzol auch seine*

<sup>1</sup> Die in diesem Kapitel angegebenen biographischen Daten wurden dem Buch „A History of Chemistry“ von J.R. Partington [109] und dem Lexikon der Naturwissenschaftler [47] entnommen.

<sup>2</sup> Vollhardt [133], 878.

<sup>3</sup> Buddrus [27], 260.

<sup>4</sup> Morrison, Boyd [108], 649.

<sup>5</sup> Beyer [17], 47 u. 568.

<sup>6</sup> Christen [29], 60.

<sup>7</sup> Elemente Chemie II [2], 219.

*Derivate und solche Verbindungen, die sich durch einen planaren Bau der Moleküle und eine hohe Mesomeriestabilisierung auszeichnen ...*<sup>8</sup>

- 8) „... Dewar bezeichnete Aromaten als cyclische Moleküle mit großer Mesomerieenergie, in denen alle Ringatome an einem konjugierten System teilnehmen. Zusammen mit dem Auftreten des Ringstroms ergibt sich somit eine brauchbare, wenn auch nicht umfassende Definition der Aromatizität.“<sup>9</sup>

In dieser Zusammenstellung von Definitionen werden sehr unterschiedliche Aspekte angesprochen: Geruch, chemisch-reaktives Verhalten, geometrische Struktur der Moleküle, Anzahl der  $\pi$ -Elektronen, energetische Stabilität, Auftreten eines Ringstroms.

Die Geschichte des Begriffs der Aromatizität, deren Meilensteine in diesem Kapitel dargestellt werden, wird zeigen, wo diese unterschiedlichen Definitionen ihren Ursprung haben. Sie geht Hand in Hand mit der Entwicklung des wissenschaftlichen Kenntnisstandes und der Analysemöglichkeiten in der Organischen Chemie seit Beginn des 19. Jahrhunderts. Man kann grob drei wichtige Phasen unterscheiden:

- Vorstellungen von Aromatizität vor Entdeckung des Elektrons durch J.J. Thomson (1865 - 1927) im Jahr 1897 (Kap. 1.1.1 - 1.1.5).
- Vorstellungen im Rahmen der elektronischen Valenztheorie, etwa bis Ende der zwanziger Jahre des zwanzigsten Jahrhunderts (Kap. 1.1.6 - 1.1.7).
- Vorstellungen nach Entwicklung der Quantentheorie, etwa ab den dreißiger Jahren (Kap. 1.1.8 - 1.1.10).

### 1.1.1 Anfänge des Aromatizitätsbegriffs

Der wesentliche Bestandteil des Begriffs „Aromatizität“ ist das Wort „Aroma“, das im Griechischen „Gewürz, wohlriechendes Kraut“<sup>10</sup> und im Lateinischen „Wohlgeruch“ oder „Gewürz“ bedeutet.<sup>11</sup>

Zu Anfang des vergangenen Jahrhunderts wurde das Adjektiv „aromatisch“ von Chemikern in ganz natürlicher Weise zur Beschreibung von Verbindungen verwendet, die einen besonderen aromatischen Geruch haben (vgl. Abb. 1.1.1). Solche Verbindungen wurden aus vielen flüchtigen pflanzlichen Ölen isoliert, so z.B. Benzaldehyd aus Bittermandelöl, Methylsalicylat aus Wintergrün, Anethol aus Anissamen oder Vanillin aus Vanilleschoten.<sup>12</sup> Aufgrund ihres angenehmen Geruchs wurden auch Verbindungen als Aromaten bezeichnet, die heute nicht mehr zu dieser Stoffklasse gezählt werden, so z.B. Menthol.<sup>13</sup>

<sup>8</sup> Flörke / Wolff [52], 38.

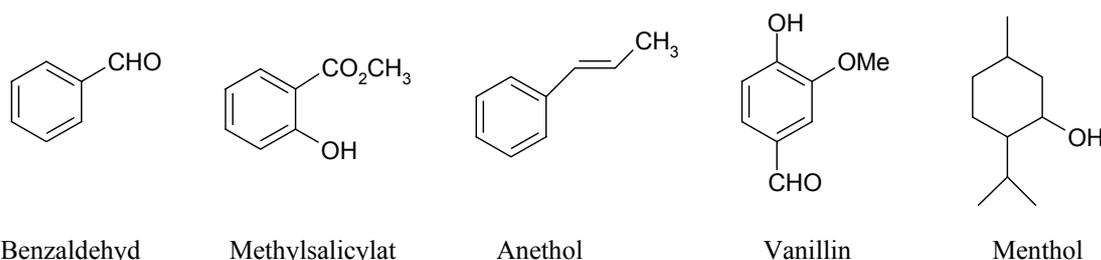
<sup>9</sup> Chemie heute [72], 281.

<sup>10</sup> Gemoll [50], Stichwort  $\alpha\rho\omega\mu\alpha$ .

<sup>11</sup> Langenscheidts Taschenwörterbuch Lateinisch [105], Stichwort „aroma“.

<sup>12</sup> Vgl. Lloyd [99], 2.

<sup>13</sup> Vgl. Snyder [128], 5 f.



Benzaldehyd

Methylsalicylat

Anethol

Vanillin

Menthol

Abb. 1.1.1: Einige „ursprüngliche Aromaten“.

Diese Verwendung des Begriffs entsprach also weitgehend dem auch heute noch in der alltäglichen Sprache üblichen Verständnis. So findet man im Fremdwörterduden unter „aromatisch“ die Definition: „1. Einen deutlich ausgeprägten, angenehmen Geschmack habend, wohlschmeckend. 2. wohlriechend.“<sup>14</sup>

Die Entwicklung der von Lavoisier eingeführten Verbrennungsanalyse durch Justus von Liebig (1803 - 1873) um 1830 ermöglichte eine weitergehende Untersuchung der sog. „aromatischen“ Verbindungen, bei der festgestellt wurde, daß die meisten dieser Substanzen einen höheren Kohlenstoffanteil aufweisen als die sog. „aliphatischen“ Verbindungen, die aus Fetten gewonnen wurden.<sup>15</sup> Dies veranlaßte z.B. Friedrich August Kekulé (1829 - 1896), auf dessen entscheidende Beiträge zum Aromatizitätskonzept im folgenden Abschnitt noch ausführlich einzugehen sein wird, dazu, aromatische Stoffe als „kohlenstoffreiche Verbindungen“ zu beschreiben: „Alle aromatischen Verbindungen, selbst die einfachsten, sind an Kohlenstoff verhältnismäßig reicher als analoge Verbindungen aus der Klasse der Fettkörper.“<sup>16</sup>

Bis etwa 1865 blieb dieses Verständnis aromatischer Substanzen vorherrschend. Dann rückte Benzol als Prototyp der aromatischen Verbindungen immer mehr ins Zentrum der Betrachtungen. Aus seinen Eigenschaften wurden wichtige Aromatizitätskriterien abgeleitet, die bis in die Mitte unseres Jahrhunderts, aber auch noch darüber hinaus, das Verständnis des Begriffes entscheidend prägten.

Benzol wurde im Jahre 1825 durch Michael Faraday (1791 - 1867) entdeckt, der diese Verbindung aus dem Kondensat des bei der Pyrolyse von Walöl entstehenden Gases isolierte.<sup>17</sup> Faraday konnte die Zusammensetzung von Benzol (heute entsprechend CH) sowie Dampfdruck, Siedepunkt, Schmelzpunkt und Dichte bestimmen, und die Erforschung dieser Substanz, besonders die Aufklärung der Molekülstruktur, wurde zu einem der Hauptprobleme der Chemie des 19. Jahrhunderts.<sup>18</sup> Seinen Namen erhielt Benzol, das vorher als Benzin bezeichnet worden war, im Jahr 1834 von Justus von Liebig (1803 - 1873), 1842 gelang Leigh die erste Benzolverstellung aus Teer, und 1865 schlug Kekulé die erste befriedigende Formel für Benzol vor.<sup>19</sup>

<sup>14</sup> Duden - Das Fremdwörterbuch [36], Stichwort „aromatisch“.

<sup>15</sup> Vgl. Lloyd [99], 3.

<sup>16</sup> Kekulé 1866, Untersuchungen [87], 132.

<sup>17</sup> Vgl. Garratt, Vollhardt [49], 3; Faraday [42].

<sup>18</sup> Vgl. Römpp Lexikon Chemie [41], Stichwort „Aromatizität“.

<sup>19</sup> Vgl. Kekulé 1865 [85], 108.

### 1.1.2 Aromatische Verbindungen als Benzolderivate – Das Konzept Kekulé

Mit Kekulé's Definition der aromatischen Verbindungen veränderte sich die bisher rein beschreibende Bedeutung des Ausdrucks „aromatisch“, und es rückten nun die strukturellen Eigenschaften ins Zentrum der Betrachtungen.<sup>20</sup> Kekulé stellte im Jahr 1865 in den Berichten der französischen chemischen Gesellschaft seine Vorstellungen „*Sur la constitution des substances aromatiques*“<sup>21</sup> dar. Ein Jahr später erst erschien die Arbeit in erweiterter Form in deutscher Sprache unter dem Titel „*Untersuchungen über aromatische Verbindungen*“<sup>22</sup> in Liebigs Annalen. Kekulé definiert darin implizit aromatische Verbindungen als Benzolabkömmlinge:

„ ...

- 3) *Die einfachsten aromatischen Verbindungen enthalten mindestens sechs Atome Kohlenstoff.*
- 4) *Alle Umwandlungsproducte aromatischer Substanzen zeigen eine gewisse Familienähnlichkeit, sie gehören sämtlich der Gruppe der aromatischen Verbindungen an. Bei tiefer eingreifenden Reactionen wird zwar häufig ein Theil des Kohlenstoffs eliminiert, aber das Hauptproduct enthält mindestens sechs Atome Kohlenstoff [...] Die Zersetzung hält bei der Bildung dieser Producte ein, wenn nicht vollständige Zerstörung der organischen Gruppe eintritt.*

*Diese Tatsachen berechtigen offenbar zu dem Schluß, daß in allen aromatischen Substanzen eine und dieselbe Atomgruppe, oder, wenn man will, ein gemeinschaftlicher Kern enthalten ist, der aus sechs Kohlenstoffatomen besteht. Innerhalb dieses Kerns sind die Kohlenstoffatome gewissermaßen in enger Verbindung oder in dichter Aneinanderlagerung. An diesen Kern können sich dann weitere Kohlenstoffatome anlagern, und zwar in derselben Weise und nach denselben Gesetzen, wie dies bei den Fettkörpern der Fall ist“<sup>23</sup>*

Kekulé beschreibt dann den Aufbau des Kerns aus sechs Kohlenstoffatomen: Sie seien untereinander abwechselnd durch je eine und durch je zwei „Verwandtschaftseinheiten“ (in heutiger Terminologie: abwechseln durch Einfach- und Doppelbindungen) miteinander verbunden, wobei sie eine geschlossene Kette, einen Ring, bildeten.<sup>24</sup> Von dieser geschlossenen Kette, die noch sechs freie „Verwandtschaftseinheiten“ (d.h. nach unserem Verständnis, sechs ungepaarte Elektronen) enthalte, leiten sich nach Kekulé alle anderen aromatischen Verbindungen ab.<sup>25</sup>

Kekulé führt zur Untermauerung seiner Thesen eine ganze Reihe aromatischer Verbindungen an, die auf diese Weise vorgestellt werden können. So führt die Absättigung der freien „Verwandtschaftseinheiten“ durch Wasserstoffatome zum Benzol. Die Wasserstoffatome

<sup>20</sup> Vgl. Lloyd [99], 3 f; Lloyd, Marshall [100], 447.

<sup>21</sup> Kekulé 1865 [85].

<sup>22</sup> Kekulé 1866, Untersuchungen [87].

<sup>23</sup> Kekulé 1866, Untersuchungen [87], 132 f.

<sup>24</sup> Es gibt im übrigen einen Proirritätenstreit, in dem manche die Meinung vertreten, der Österreicher Josef Loschmidt habe bereits im Jahr 1861 eine cyclische Struktur für Benzol vorgeschlagen. Vgl. hierzu z.B. Heilbronner, Hafner [62].

<sup>25</sup> Vgl. Kekulé 1866, Untersuchungen [87], 133 ff.

können auch durch Chlor-, Brom- oder Jodatome ersetzt sein. Phenol, Anilin bzw. Toluol erhält man durch Ersetzen eines Wasserstoffs im Benzol durch eine Hydroxyl-, Amino- bzw. Methylgruppe, um nur einige Beispiele zu nennen.<sup>26</sup>

Durch Kekulé's Überlegungen und die zahlreichen experimentellen Arbeiten zur Überprüfung der Theorien gelang es, Zusammenhänge zu erkennen und Ordnung in die Gruppe der aromatischen Verbindungen zu bringen. So untersuchte Kekulé z.B. auch die Anzahl möglicher Di-, Tri- und Tetrasubstitutionsprodukte des Benzols<sup>27</sup> und zeigte an Beispielen, daß manche Substitutionen, wie etwa die Nitrierung, bevorzugt am aromatischen Kern, andere eher an Seitenketten ablaufen.<sup>28</sup> Die Intention seiner Arbeit formuliert Kekulé selbst wie folgt: „Die mitgeteilten Beispiele genügen, wie ich hoffe, um die Grundidee meiner Ansicht verständlich zu machen, und ich denke es wird Niemand schwer sein, die gegebenen Prinzipien auch auf andere aromatische Substanzen anzuwenden [...] vielleicht macht es die Anwendung dieser Prinzipien möglich, neue Metamorphosen und neue Isomerien vorauszusehen.“<sup>29</sup>

Ein übergreifendes Verständnis chemischer Phänomene und die Anwendung von Prinzipien und Gesetzmäßigkeiten zur Erforschung und Entdeckung bisher unbekannter Zusammenhänge und Substanzen sind wohl auch heute das Ziel vieler chemischer Arbeiten, und wir werden im Laufe der Geschichte des Aromatizitätskonzepts noch öfter sehen, wie sich dieses ausdrückt.

Kekulé geht in seinen Untersuchungen weiter der Frage nach, ob alle sechs Wasserstoffatome des Benzols gleichwertig seien.<sup>30</sup> Für den Fall, daß dies so sein sollte, schlägt er die Darstellung des Benzols durch ein reguläres Sechseck vor, dessen Ecken die Wasserstoffatome bilden (Abb. 1.1.2)<sup>31</sup>. In seinem *Lehrbuch* verwendet Kekulé dann das bis heute vertraute Symbol des Sechsecks mit abwechselnden Einfach- und Doppelbindungen (Abb. 1.1.3).<sup>32</sup>



Abb. 1.1.2: Kekulé's Benzolsechseck von 1866.

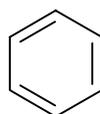


Abb. 1.1.3: Eine bis heute gebräuchliche Benzolformel.

<sup>26</sup> Vgl. Kekulé 1866, Untersuchungen [87], 136 ff.

<sup>27</sup> Vgl. Kekulé 1866, Lehrbuch [84], 513 - 515. (Die Bezeichnungen ortho, meta und para für die relative Stellung der Substituenten an Benzolderivaten wurde zuerst von Wilhelm Körner (1839 - 1925) verwendet, der auch eine Methode entwickelte, um die Positionen der Substituenten zu bestimmen (vgl. Partington [109], 556).)

<sup>28</sup> Vgl. Kekulé 1866, Untersuchungen [87], 136, 145; Göbl [54], 67f.

<sup>29</sup> Kekulé 1866, Untersuchungen [87], 155.

<sup>30</sup> Die Gleichwertigkeit aller sechs Wasserstoffatome wurde 1869 unabhängig voneinander von Kekulé's Schülern Wilhelm Körner und Albert Ladenburg (1842 - 1911) nachgewiesen (vgl. Göbl, [54] 68).

<sup>31</sup> Vgl. Kekulé 1866, Untersuchungen [87], 157 ff.

<sup>32</sup> Kekulé 1866, Lehrbuch [84], 496.

Der gewichtigste Einwand gegen Kekulé's Auffassung von der Struktur des Benzols bestand darin, daß es im Falle fixierter Einfach- und Doppelbindungen im Sechseck zwei verschiedenen ortho-Disubstitutionsprodukte geben müsse, eines, in dem die beiden die Substituenten tragenden Kohlenstoffatome des Rings durch eine Einfach- und ein anderes, in dem sie durch eine Doppelbindung miteinander verbunden sind (vgl. Abb. 1.1.4):



Abb. 1.1.4: Die beiden möglichen verschiedenen ortho-Disubstitutionsprodukte.

Einige Chemiker reagierten auf diese Unstimmigkeit mit Vorschlägen anderer Benzolformeln, die diagonale Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen enthalten (z.B. James Dewar (1842 - 1923), s. Abb. 1.1.17) oder in denen die Kohlenstoffatome durch Einfachbindungen verbunden und die sechs verbleibenden freien Valenzen auf das Zentrum des Ringes gerichtet sind (z.B. Lothar Meyer (1830 - 1895), Henry Edward Armstrong (1848 - 1937) und Adolf v. Baeyer (1865 - 1917), s. Abb. 1.1.6).<sup>33</sup> Diese Formeln erwiesen sich aber als nicht haltbar. Insgesamt muß man außerdem sagen, daß die oben dargestellte Problematik der Kekulé'schen Benzolformel von den Chemikern der damaligen Zeit als nicht so schwerwiegend, v.a. im Vergleich zum unbestreitbaren Erfolg des Konzepts, angesehen wurde. So meinte z.B. Viktor Meyer (1848 - 1897), man könne die Unterschiede zwischen den beiden ortho-Isomeren schlicht und einfach nicht nachweisen, da sie so gering seien.<sup>34</sup>

Kekulé selbst reagierte auf die Kritik mit der Entwicklung der bekannten *Oszillationstheorie*. Nach dieser Vorstellung sind die Atome in einem Molekül stets in Bewegung. Die Wertigkeit eines Atoms besteht in der Anzahl der Stöße, die es pro Zeiteinheit erfährt. Da Kohlenstoff vierwertig ist, kann man für die im Sechseck angeordneten Kohlenstoffatome des Benzols nun folgendes annehmen: Ein Kohlenstoffatom stößt in der ersten Zeiteinheit etwa zuerst mit seinem linken Nachbarkohlenstoffatom zusammen, dann mit dem rechten, dann mit dem Wasserstoffatom, dann wieder mit dem linken Nachbarn; in der nächsten Zeiteinheit stößt es nun zuerst mit dem rechten Nachbaratom zusammen, dann mit dem linken, mit dem Wasserstoffatom und wieder mit dem rechten benachbarten Kohlenstoffatom. So ist die Anzahl der Zusammenstöße mit jedem der beiden Nachbarkohlenstoffatome im Mittel gleich groß. Die gewöhnliche Benzolformel kann allerdings nur die Situation einer Zeiteinheit ausdrücken. In Wirklichkeit sind alle Stellungen im Kohlenstoffring gleich.<sup>35</sup>

<sup>33</sup> Vgl. Russel [118], 247 - 254.

<sup>34</sup> Vgl. Russel [118], 247.

<sup>35</sup> Vgl. Kekulé 1872 [86], 86 - 89.

Die in Schulbüchern übliche Darstellung der Oszillationstheorie als „Umklappen“ der Doppelbindungen<sup>36</sup> gibt Kekulé's Theorie eigentlich nicht ganz korrekt wieder, da sie suggeriert, daß Elektronen als Paare von einer Zeiteinheit zur nächsten ihre Plätze zwischen den Atomen ändern. Kekulé kannte aber noch gar keine Elektronen, und wollte man seine Vorstellung auf Elektronen übertragen, so müßte man eher sagen, daß einzelne Elektronen sich in den verschiedenen Zeiteinheiten mit unterschiedlichen Partnern zu einer Bindung zusammenschließen, als daß ganze Paare umklappen (vgl. Abb. 1.1.5). Diese Vorstellung ist schon recht nahe an der Idee der Delokalisierung des 20. Jahrhunderts.

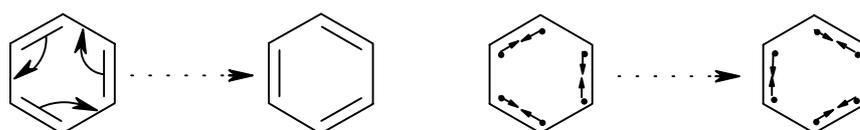


Abb. 1.1.5: Verschiedene Deutungen der Oszillationstheorie.

Zur Zeit Kekulé's fand die Oszillationstheorie nicht die verdiente Rezeption; die Annahme von zwei verschiedenen Formeln für dieselbe Verbindung erschien den meisten von Kekulé's Kollegen wohl zu widersinnig.<sup>37</sup> Es sollte bis in die dreißiger Jahre des zwanzigsten Jahrhunderts dauern, bis diese Vorstellung unter dem Begriff „Resonanztheorie“ weitere Akzeptanz fand (vgl. Abschn. 1.1.7 - 1.1.9).

Festzuhalten bleibt, daß Friedrich August Kekulé die Vorstellungen über aromatische Verbindungen ganz entscheidend und nachhaltig geprägt hat. Bis heute verbinden die meisten Chemiker mit dem Ausdruck „aromatisch“ die Bedeutung „irgendwie wie Benzol“, was auch in den Definitionen des Begriffs in verschiedenen Lehrbüchern deutlich wird (vgl. besonders Def. 1), 2) und 5) auf S. 4).

So ist offensichtlich, wie einflußreich Kekulé's Ansichten über aromatische Substanzen waren und sind, was sicher vor allem aufgrund der durch sie gebotenen recht weitreichenden Erklärungs- und Ordnungsmöglichkeiten nachvollziehbar ist. Aber trotz Kekulé's großer Leistungen löste seine Theorie nicht alle Probleme. So konnte sie vor allem nicht erklären, warum Benzol und verwandte Systeme relativ reaktionsträge sind und nicht wie andere ungesättigte Verbindungen leicht Additionsreaktionen eingehen. Dem Reaktionsverhalten von Benzol und anderen Aromaten wandte sich verstärkt Emil Erlenmeyer (1825 - 1909) zu.

### 1.1.3 Reaktivität aromatischer Verbindungen – Die Ansichten Erlenmeyers

Ebenfalls im Jahr 1866 schlug Erlenmeyer vor, das Konzept der Aromatizität auf alle Substanzen auszudehnen, deren chemisches Verhalten dem des Benzols ähnele, auch wenn ihre

<sup>36</sup> Vgl. z.B. Elemente Chemie II [2], 216 f.

<sup>37</sup> Vgl. Russel [118], 255 f.

Struktur nicht den nach Kekulé für aromatische Verbindungen typischen Kern aus sechs Kohlenstoffatomen aufweise. Erlenmeyers Ansichten sind zusammengefaßt in seiner „*Studie ueber die s. g. aromatischen Säuren*“, die 1866 in Liebigs Annalen veröffentlicht wurde und in der ein Abschnitt überschrieben ist „*Ueber die relative Constitution der Zimmtsäure, Homotoluylsäure und der daraus entstehenden Kohlenwasserstoffe*.“<sup>38</sup> Erlenmeyer geht darin der Frage nach, worin der Unterschied zwischen den sog. aromatischen Verbindungen und den sog. Fettkörpern bestehe. Er hält Kekulé's Annahme, daß (in moderner Terminologie gesprochen) im Benzolkern Einfach- und Doppelbindungen abwechselnd angeordnet seien, für „*so einleuchtend, daß man sie als die wahrscheinlichste anerkennen darf*.“<sup>39</sup> Dann geht er auf den (nicht korrekten)<sup>40</sup> Bericht von Ludwig Carius ein, der die Synthese einer aromatischen Säure der Zusammensetzung  $C_6H_4O_2$  behauptet. Aus dieser entstehe ein Kohlenwasserstoff  $C_5H_4$ , was im Widerspruch zur Annahme Kekulé's stehe, daß *alle* aromatischen Verbindungen den Kern  $C_6A_6$ <sup>41</sup> enthalten müßten. Die näheren Überlegungen, die Erlenmeyer über die mögliche Konstitution der erwähnten Säure und des Kohlenwasserstoffs anstellt, sind für unsere Darstellungen weniger interessant.<sup>42</sup> Entscheidend ist, daß er die Definition aromatischer Verbindungen schrittweise erweitert. Seine Intention dabei formuliert er ganz klar: „*Wenn man dem Ausdruck „aromatisch“ eine wissenschaftliche Bedeutung geben will, so wird man alle die Körper darunter begreifen müssen, welche das in chemischer Beziehung Charakteristische der, früher so genannten, aromatischen Verbindungen an sich tragen*.“<sup>43</sup> Erlenmeyers Interesse richtet sich also in erster Linie auf das typisch chemische Verhalten der Aromaten, das übrigens auch Kekulé schon beschrieben hatte: „*Wenn man die Umwandlung der aromatischen Substanzen an allgemeinem Gesichtspunkt aus zusammenfaßt, so kommt man zu dem Schluß, daß bei allen Körpern, welche kohlenstoffhaltige Seitenketten enthalten, die meisten Metamorphosen vorzugsweise in diesen Seitenketten stattfinden. Nur die Substitutionen finden häufig in der Hauptkette statt, und die Nitrosubstitutionen scheinen sogar vorzugsweise in diesem Kern zu erfolgen*.“<sup>44</sup> Relative Unveränderlichkeit des aromatischen Kerns und Substitution als bevorzugte Art der Reaktion werden hier deutlich, aber von Kekulé nicht zum Inhalt einer Definition erhoben. Erlenmeyer nun hält es für Zufall, daß die zuerst untersuchten aromatischen Substanzen einen Kern aus sechs Kohlenstoffatomen hatten, was aber keine ausreichende Grundlage für eine Abgrenzung der Aromaten von den Fettkörpern sein könne. Als Charakteristikum dieser Verbindungen sieht er nicht die Zahl sechs, sondern die Tatsa-

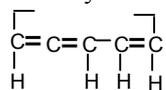
<sup>38</sup> Vgl. Erlenmeyer [40], 341 - 350.

<sup>39</sup> Erlenmeyer [40], 343.

<sup>40</sup> Vgl. Snyder [128], 13.

<sup>41</sup> A bedeutet hier eine freie Affinität.

<sup>42</sup> Erlenmeyer hält z.B. folgende Konstitution für denkbar (347):



<sup>43</sup> Erlenmeyer [40], 344.

<sup>44</sup> Kekulé 1866, Untersuchungen [87], 145.

che, daß ebenso viele Doppel- wie Einfachbindungen vorkommen, und so ist seine erste Verallgemeinerung, daß „*alle Kohlenstoffverbindungen von der Formel  $C_{2n}A_{2n}$ , in welchen gleich viel die Bindung 2/2 wie 1/1 in der Reihenfolge 2/2, 1/1 vorkommt*“<sup>45</sup> als Grundlagen aromatischer Verbindungen auftreten können. Dazu zählt er auch Ethin und Cyclobutadien, und er macht sich Gedanken, warum letztere Verbindung noch nicht entdeckt worden ist.<sup>46</sup> Im Zusammenhang mit den Überlegungen bezüglich der möglichen Konstitution des Kohlenwasserstoffs  $C_5H_4$  kommt er zu einer weiteren Begriffserweiterung: „*Man könnte vielleicht ganz allgemein sagen: Alle Kohlenwasserstoffe, in welchen mindestens eben so oft, oder öfter die Bindung 2/2 als 1/1 vorkommt, können als aromatische Grundlage fungieren.*“<sup>47</sup> Schließlich gelangt er zu der Schlußfolgerung, daß sogar alle Stoffe zu den aromatischen zu zählen sind, in denen überhaupt mindestens eine Doppelbindung enthalten ist.<sup>48</sup>

All diese Überlegungen Erlenmeyers beinhalten mehrere interessante Aspekte: Zunächst bleibt festzuhalten, daß sich Erlenmeyer bei der Einordnung einer Verbindung in die Gruppe der Aromaten an ihrem chemischen Verhalten orientiert. In einem nächsten Schritt versucht er aber auch, gewisse Gemeinsamkeiten in der Struktur herauszuarbeiten, wobei er weit über den von Kekulé gesetzten Rahmen hinausgeht und auch weit über die heute üblichen Vorstellungen, nach denen Ethin und Cyclobutadien ja gerade nicht zu den aromatischen Substanzen gehören, auch aufgrund ihres chemischen Verhaltens. Erlenmeyer zählt hier eigentlich alle ungesättigten Verbindungen zu den Aromaten und unterscheidet so gerade nicht zwischen den typischen Reaktionen, die Aromaten bzw. „normale“ ungesättigte Verbindungen eingehen, nämlich elektrophile Substitution im Gegensatz zur elektrophilen Addition, was ihm z.B. von Schleyer in dessen Übersicht über die Geschichte des Aromatizitätsbegriffs in den Mund gelegt wird.<sup>49</sup>

Man sieht, wie die Möglichkeiten der Zeit die theoretischen Ansichten beeinflussen. Mit der Einführung der allgemeinen Formel  $C_{2n}A_{2n}$  geht Erlenmeyer schon einen Schritt über die heute als benzoide Aromaten bezeichneten Verbindungen hinaus. Ein wenig erinnert diese Formel in ihrer Allgemeinheit an die spätere von Erich Hückel, auf die noch ausführlich eingegangen wird. Insgesamt kommt Erlenmeyer zu einer derart weiten Ausdehnung der Gruppe der Aromaten, daß er selbst erkennt, wie das Konzept an Klarheit verliert, und so schreibt er: „*Es ergibt sich daraus eigentlich, wie es mir scheint, daß man mit der Unterscheidung der Kohlenstoffverbindungen in Fettkörper und aromatische Körper nicht ausreicht [...] Ich habe mit diesen Auseinandersetzungen zeigen wollen, daß man den aromatische Substanzen entweder ein größeres Feld anweisen muß wie Kekulé, oder daß man noch besser thut, wenn man den Namen aromatische Substanzen gar nicht mehr als wissenschaftliche Bezeichnung gelten*

---

<sup>45</sup> Erlenmeyer [40], 344.

<sup>46</sup> Vgl. Erlenmeyer [40], 344 ff.

<sup>47</sup> Erlenmeyer [40], 348.

<sup>48</sup> Vgl. Erlenmeyer [40], 348.

<sup>49</sup> Vgl. Schleyer, Jiao [119], 209.

läßt.<sup>50</sup> An diesem Zitat ist in meinen Augen besonders bemerkenswert, wie deutlich die Verwirrungen, die mit dem Konzept der Aromatizität verbunden sind, bereits ein Jahr nach der Einführung der Benzolformel hervortraten. Sogar die Forderung nach Aufgabe des Begriffs „Aromatizität“ als wissenschaftliche Bezeichnung ist keine Idee des 20. Jahrhunderts<sup>51</sup>, sondern wird schon bei Erlenmeyer in die Erwägungen einbezogen. Gehalten bis heute hat sich die Interpretation von Aromatizität nach dem chemischen Verhalten der betrachteten Verbindungen, das für die praktische Chemie ja auch das konkreteste und interessanteste Kriterium ist. Unter dem Stichwort „aromatisch“ findet man im Römpp Lexikon z.B. als erste Erklärung: „Für Chemiker bedeutet der Begriff aromatisch, daß eine ungesättigte Verbindung, die eigentlich wie andere Cycloalkene reagieren sollte, stabil und gegenüber Additionsreagenzien unreaktiv ist.“<sup>52</sup> (Vgl. auch Def. 3) und 4), S. 4.)

In den Jahren nach 1890 wurden detailliertere Überlegungen angestellt, wie die auffallenden Eigenschaften der aromatischen Verbindungen zu erklären seien. Dabei klangen vor allem in den Theorien von Eugen Bamberger (1857 - 1932) und Johannes Thiele (1865 - 1927) schon recht moderne Vorstellungen über Bindungsverhältnisse in Aromaten an, und das noch vor Entdeckung des Elektrons durch J. J. Thomson 1897.

#### 1.1.4 Die Theorie des „hexacentrischen Valenzsystems“ von Bamberger

Bamberger beschäftigte sich in den frühen 1890er Jahren mit dem Konzept der aromatischen Verbindungen. Er favorisierte die von A. Baeyer, L. Meyer und H. E. Armstrong vorgeschlagene Benzolformel, in der die sechs Kohlenstoffatome im Sechseck angeordnet und durch Einfachbindungen verknüpft sind. Die sechs freien Valenzen sind auf das Zentrum des Ringes gerichtet, so daß die Affinität insgesamt völlig symmetrisch verteilt ist (Abb. 1.1.6).<sup>53</sup>

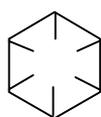


Abb. 1.1.6: Die „centric formula“ von Baeyer, Meyer, und Armstrong.

Bamberger erkannte nun, daß die besonderen Eigenschaften des Benzols mit diesem „Affinitätensextekt“ in Beziehung stehen. Er war der Ansicht, daß der Schlüssel zum aromatischen Charakter in bestimmten Eigenschaften liegt, für deren Auftreten das Vorhandensein von sechs Affinitäten notwendig ist. Solche Systeme nannte Bamberger „hexacentrisch“: „... ein centrisches (potentielles) Valenzsystem kann nur als hexacentrisches bestehen; [...] Alle hexacentrischen Systeme – mögen sie fünf- oder sechsgliedrig, mögen sie nur aus Kohlen-

<sup>50</sup> Erlenmeyer [40], 348 f.

<sup>51</sup> Vgl. z.B. Lloyd, Marshall [100] oder Binsch [18].

<sup>52</sup> Römpp Lexikon Chemie [41], Stichwort „Aromatizität“.

<sup>53</sup> Vgl. Armstrong [5], 264; Meyer [106], 183; Baeyer [10], 127.

stoffmaterial oder zugleich aus anderen Elementen aufgebaut sein – sind durch einen bestimmten ‘aromatischen Typus’ charakterisiert, durch welchen sie sich in entschiedenem Gegensatz zu denjenigen (aliphatischen und alicyclischen) Verbindungen stellen, welchen jene potentiellen Bindungen fehlen.“<sup>54</sup> Bamberger wandte diese Vorstellungen auch auf Naphthalin und auf heterocyclische Systeme an. So erklärte er Unterschiede zwischen Naphthalin und Benzol sowie die Tatsache, daß diese verschwinden, wenn an einem Kern des Naphthalins eine Addition vorgenommen wird, z.B. dadurch, daß im Naphthalinmolekül zwar zwei zentrische Systeme enthalten seien, sich diese aber von dem des Benzols unterschieden. Im Fall einer Addition an das eine System gehe das andere in das benzoide System über (vgl. Abb. 1.1.7)<sup>55</sup>:

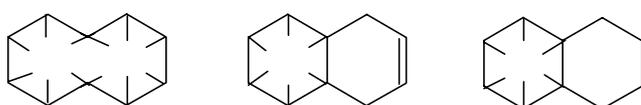
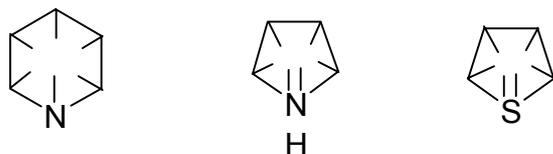


Abb. 1.1.7: Die zentrische Formel für Naphthalin und die Erklärung der Veränderung des Systems durch Addition.<sup>56</sup>

Für bekannte Heterocyclen sehen die Formeln Bambergers wie folgt aus (Abb. 1.1.8):



Pyridin

Pyrrol

Thiophen

Abb. 1.1.8: Bambergers Formeln für Heterocyclen.<sup>57</sup>

Mit Hilfe der Bamberger'schen Theorie konnte z.B. erklärt werden, warum Pyrrol im Gegensatz zu Pyridin nur schwach basisch reagiert: Die beiden freien Valenzen des Stickstoffatoms werden zur Bildung des Affinitätensexetts benötigt.<sup>58</sup>

So formulierte Bamberger in einer „Vor-Elektronen-Terminologie“ das später von Armit und Robison (vgl. Abschnitt 1.1.6) entwickelte Konzept des Elektronensexetts. Er erkannte auch, daß dies noch nicht die endgültige Antwort auf die Frage nach dem aromatischen Charakter sein konnte: „Dass auch die centrischen Formeln vieles unerklärt lassen, liegt auf der Hand. Woher z.B. die merkwürdige Thatsache, dass Indol basischer ist als Pyrrol...“<sup>59</sup>

<sup>54</sup> Bamberger 1891 [13], 1759 u. 1762.

<sup>55</sup> Vgl. Bamberger 1890 [12], 13ff.

<sup>56</sup> Vgl. Thiele [131], 137.

<sup>57</sup> Vgl. Bamberger 1891 [13], 1761 u. 1763.

<sup>58</sup> Vgl. Bamberger 1891 [13], 1758ff; Bamberger 1893 [14].

<sup>59</sup> Bamberger 1891[13], 1764.

### 1.1.5 Die Theorie der Partialvalenzen von Thiele

In der Darstellung seiner „Theorie der ungesättigten und aromatischen Verbindungen“ aus dem Jahr 1899<sup>60</sup> versuchte Johannes Thiele „eine Reihe von Erscheinungen, die an ungesättigten und aromatischen Verbindungen beobachtet sind, ohne dass man bis jetzt eine ausreichende Erklärung dafür finden konnte, von einem gemeinsamen Gesichtspunkte aus zu erklären und untereinander in Zusammenhang zu bringen.“<sup>61</sup>

Um die 1,4-Addition an 1,3-Butadien verständlich zu machen, entwickelte er das Konzept der sog. Partialvalenzen, nach dem die Addition an eine Doppelbindung dadurch ermöglicht wird, daß die „Affinitätskraft [der an der Doppelbindung beteiligten Atome] nicht völlig verbraucht ist und an jedem Atom noch ein Affinitätsrest oder eine Partialvalenz vorhanden ist“.<sup>62</sup> Im Falle konjugierter Doppelbindungen im 1,3-Butadien sättigen sich die Partialvalenzen der beiden mittleren Kohlenstoffatome gegenseitig ab, so daß nur an den endständigen ein „Affinitätsrest“ übrigbleibt, der eine Addition ermöglicht. Zwischen den mittleren Kohlenstoffatomen, die keine Paritalvalenz mehr haben, ist eine „inactive Doppelbindung“<sup>63</sup> entstanden. Diese Vorstellung ist sehr bemerkenswert für eine Zeit, in der es noch keine physikalischen Belege (wie Bindungslängen, Bindungsenergie, Kraftkonstanten) für eine erhöhte Bindungsordnung in der Mitte gibt. Thiele drückt sein Konzept durch folgende Symbolik aus (Abb. 1.1.9):

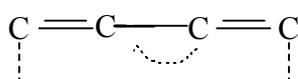


Abb. 1.1.9: Die Theorie der Partialvalenzen.<sup>64</sup>

Er überträgt diese Theorie auf das Benzol und andere aromatische Verbindungen und kann so deren besondere Eigenschaften erklären.

Für Benzol verwendet er zwei Formeln, die die gegenseitige Absättigung aller Partialvalenzen im Ring zeigen (Abb. 1.1.10):

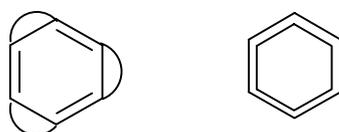


Abb. 1.1.10: Benzolformeln nach Thiele.<sup>65</sup>

<sup>60</sup> Vgl. Thiele [131].

<sup>61</sup> Vgl. Thiele [131], 87.

<sup>62</sup> Thiele [131], 89.

<sup>63</sup> Thiele [131], 89.

<sup>64</sup> Vgl. Thiele [131], 89.

<sup>65</sup> Vgl. Thiele [131], 126 f.

Auffällig ist die große Ähnlichkeit der zweiten Formel mit der heute gängigen Darstellung des Benzolringes als Sechseck mit innerem Kreis (Abb. 1.1.11)

Thiele kann mit seinem Konzept erklären, warum Benzol so reaktionsträge bei Additionen ist und warum es keine zwei verschiedenen ortho-Disubstitutionsprodukte gibt: „*Da durch Ausgleich der Partialvalenzen auch die ursprünglichen drei Doppelbindungen inaktiv geworden sind, können sie sich von den drei sekundären Doppelbindungen nicht mehr unterscheiden, das Benzol enthält also sechs inactive Doppelbindungen [...] Damit verschwindet auch der Unterschied zwischen den o-Stellungen 1,2 und 1,6, welchen Kekulé durch seine bekannte Oscillationshypothese zu überwinden suchte.*“<sup>66</sup>

Des weiteren erklärt Thiele das thermische Verhalten des Benzols und seiner Hydrierungsprodukte, sowie auffällige Eigenschaften anderer Aromaten, so z.B. die Tatsache, daß Phenol ein charakteristischer Fall ist, in dem die Hydroxylform stabiler als die Ketoform ist,<sup>67</sup> oder die Beobachtung, daß Naphthalin bei Additionsreaktionen leichter in  $\alpha$ - als in  $\beta$ -Position angegriffen wird.<sup>68</sup> So sieht Thiele selbst einen wesentlichen Vorteil seiner Theorie der Partialvalenzen darin, daß sie nicht nur auf Benzol angewandt werden kann, sondern auch die Eigenschaften anderer aromatischer Kohlenwasserstoffe zu erklären vermag und einen Zusammenhang zwischen aromatischen und ungesättigten Verbindungen herstellt.<sup>69</sup>

Im Hinblick auf die Frage nach dem Verständnis des Begriffes „Aromatizität“ kann man festhalten, daß Bamberger und Thiele sich bei der Zuordnung einer Verbindung zur Gruppe der Aromaten ganz auf der Linie Erlenmeyers am chemischen Verhalten der Stoffe orientieren und dann nach einer Erklärung für dieses suchen. Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß Thiele infrage stellt, ob man Furan, Pyrrol und Thiophen mit Recht zu den aromatischen Verbindungen zählen kann, obwohl sie in ihrer Konstitution dem Benzol ähnlich sind; aber in ihrem chemischen Verhalten ähneln besonders die beiden erstgenannten stark den ungesättigten Verbindungen.<sup>70</sup> Hier taucht wieder ein deutlicher Konflikt zwischen verschiedenen Aromatizitätskriterien, dem strukturellen und dem der Reaktivität, auf.

Im Rahmen der Theorie Thieles wäre zu erwarten, daß auch Cyclobutadien und Cyclooctatetraen ein dem Benzol ähnliches Verhalten zeigen sollten, was große Bemühungen nach sich zog, diese Verbindungen zu synthetisieren. Als Richard Willstätter (1857 - 1917) und seinen Mitarbeitern 1911 die Synthese von Cyclooctatetraen gelang und sich zeigte, daß dieses eher den Alkenen als den Aromaten ähnelte<sup>71</sup>, wirkte sich dies zu Ungunsten von Thieles Konzept aus.<sup>72</sup> Cyclobutadien konnte erst im Jahr 1965 von Watts et al. in einer eingefrorenen

---

<sup>66</sup> Thiele [131], 126 f.

<sup>67</sup> Vgl. Thiele [131], 129.

<sup>68</sup> Vgl. Thiele [131], 136 ff.

<sup>69</sup> Vgl. Thiele [131], 140.

<sup>70</sup> Vgl. Thiele [131], 142.

<sup>71</sup> Vgl. Willstätter, Waser [137]; Willstätter, Heidelberger [136].

<sup>72</sup> Vgl. Garratt, Vollhardt [49], 7; Russel [118], 257.

Matrix erhalten werden<sup>73</sup> und ist die typische „antiaromatische“ Verbindung, deren Eigenschaften denen des Benzols genau entgegengesetzt sind.

Dennoch kann man wohl sagen, daß der Erkenntnisstand von Thiele wahrscheinlich mit der höchste war, der ohne die Quantenmechanik erreicht werden konnte.<sup>74</sup>

Um die Jahrhundertwende waren also viele Ideen vorgetragen worden, die, ohne Elektronen zu kennen, bereits Vorstellungen von Delokalisierung und dem aromatischen Sextett andeuteten.<sup>75</sup> Die Entdeckung des Elektrons durch Thomson im Jahr 1897 führte dann zu Beginn des 20. Jahrhunderts zur Entwicklung der elektronischen Valenztheorie; Affinität wurde mit der Verfügbarkeit von Elektronen in Verbindung gebracht, und Walther L. J. P. H. Kossel (1888 - 1956) und Gilbert Newton Lewis (1875 - 1946) erklärten die Struktur des Atoms, in dem die Elektronen aufeinanderfolgende Schalen besetzen, so wie wir es heute noch in der Schule lernen. Lewis schließlich schlug vor, daß Bindungen zwischen Atomen in Molekülen durch Elektronenpaare<sup>76</sup> zustande kommen, die beiden Atomen gemeinsam angehören, da dadurch jedes Atom eine stabile Edelgaskonfiguration erreiche.<sup>77</sup> Seitdem identifizierte man die klassischen Valenzstriche in den Strukturformeln mit Elektronenpaaren, und auch heute noch lernen Schüler und Studenten die sog. „Lewis-Formeln“.

### 1.1.6 Das Elektronensextett von Armit und Robinson

James Wilson Armit und Robert Robinson (1886 - 1975) wandten die elektronische Valenztheorie auf das Benzol an und stellten in ihrer 1925 veröffentlichten Arbeit „*Polynuclear Heterocyclic Aromatic Types. Part II. Some Anhydronium Bases*“<sup>78</sup> einen Zusammenhang zwischen dem aromatischen Charakter von Verbindungen und der Elektronentheorie her. Sie sahen die Ursache für die typischen Eigenschaften benzoider Systeme (nämlich ihren nur schwachen ungesättigten Charakter und ihre Tendenz zur Erhaltung des Typs, d.h. zur Substitution statt zur Addition) im Vorhandensein einer Gruppe aus sechs Elektronen: „...*the possession of such [electron] groups, confers chemical stability as shown, for example, by reduced unsaturation and a tendency to maintain the type. These are, of course, the chief characteristics of benzenoid systems, and here the explanation is obviously that six electrons are able to form a group which resists disruption, and may be called the aromatic sextet.*“<sup>79</sup> Diese Darstellung kann man als Reinterpretation der Vorstellungen Bambergers aus elektronischer Sicht auffassen<sup>80</sup>

---

<sup>73</sup> Vgl. Watts [134].

<sup>74</sup> Vgl. Russel [118], 257.

<sup>75</sup> Vgl. Lloyd [99], 6.

<sup>76</sup> Nach Ruedenbergs tiefergehender quantenmechanischer Analyse ist „sharing, not pairing“ der Ursprung der chemischen Bindung (vgl. Ruedenberg [117]).

<sup>77</sup> Vgl. Garrat, Vollhardt [49], 8.; Kutzelnigg 1978 [96], 2.

<sup>78</sup> Vgl. Armit, Robinson [4].

<sup>79</sup> Armit Robinson [4], 1604 f.

<sup>80</sup> Vgl. Lloyd [99], 7; Garrat, Vollhardt [49], 8.

Armit und Robinson waren es auch, die unsere heute noch übliche Bezolformel mit den inneren Kreis zur Darstellung des Elektronensextetts einführten (Abb. 1.1.11):



Abb. 1.1.11: Benzolformel von Armit und Robinson.<sup>81</sup>

Sie verstehen den Kreis dabei als Symbol dafür, daß sechs Elektronen im Benzolmolekül eine stabile Assoziation eingehen, die für den aromatischen Charakter der Substanz verantwortlich ist.<sup>82</sup> An ihren Formulierungen wird erkennbar, daß auch bei Armit und Robinson das chemische Verhalten der betrachteten Verbindungen ausschlaggebend für ihre Bezeichnung als „aromatisch“ ist, nicht die Molekülstruktur: Das Elektronensextett wird „lediglich“ als Erklärung für die typischen Eigenschaften der aromatischen Verbindungen angesehen. Man muß offensichtlich sachlogisch unterscheiden zwischen den Eigenschaften eines Stoffes, die zu seiner Klassifizierung als Aromat führen, z.B. dem chemischen Verhalten, und der Erklärung für diese (dem Elektronensextett). Beachtenswert ist freilich, daß sich solche Erklärungskonzepte dann quasi zu Definitionen weiterentwickeln.

Auch Naphthalin und Anthracen wurden von Armit und Robinson mit Hilfe innerer Kreise symbolisiert (Abb. 1.1.12):

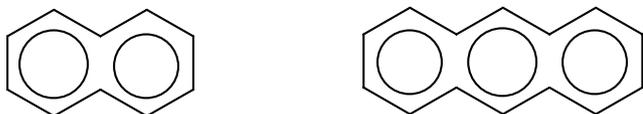


Abb. 1.1.12: Naphthalin und Anthracen in der Darstellung von Armit und Robinson.<sup>83</sup>

Armit und Robinson erklären ferner (ähnlich wie schon Bamberger) auch das Verhalten der Heterocyclen durch das Vorhandensein eines Elektronensextetts, zu dessen Bildung im Pyrrolmolekül das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms benötigt wird, so daß Pyrrol schwächer basisch reagiert als erwartet, während im Pyridinmolekül das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom nicht in das Sextett einbezogen wird.<sup>84</sup>

Nach Armit und Robinson bedeutet das Vorhandensein eines Elektronensextetts aber nicht automatisch, daß die entsprechende Verbindung einen vollkommenen aromatischen Charakter habe. In einigen typischen aromatischen Substanzen seien die Valenzen ungleich verteilt. Als Beispiel wird die Serie Pyridin, Benzol, Naphthalin, Anthracen, Glyoxalin, Thiophen, Pyrrol und Furan angeführt. Hier wird also bereits in gewisser Weise Aromatizität als quantitatives

<sup>81</sup> Vgl. Armit, Robinson [4], 1605.

<sup>82</sup> Vgl. Armit, Robinson [4], 1605.

<sup>83</sup> Vgl. Armit, Robinson [4], 1605.

<sup>84</sup> Vgl. Armit, Robinson [4], 1605.

Konzept verstanden. Armit und Robinson sprechen desweiteren von Abstufungen zwischen der Kekuléformel und den vorgeschlagenen symmetrischen Strukturen für Benzol.<sup>85</sup>

Während Armit und Robinson das Elektronensextett als verantwortlich für die typischen Eigenschaften aromatischer Verbindungen herausstellen, erkennen sie gleichzeitig auch, daß Gruppen aus einer anderen Anzahl an Elektronen diese Effekte nicht haben: „*The unsaturated nature of cyclooctatetraene suggests that a stable group of eight electrons analogous to the aromatic sextet is not formed.*“<sup>86</sup>

Warum gerade die Zahl sechs eine so ausgezeichnete Rolle spielt, konnten sie freilich noch nicht beantworten. Die Erklärung hierfür wurde erst im Rahmen der Quantenmechanik möglich und von Erich Hückel (1896 - 1980) 1931 in seiner Hückeltheorie geliefert (vgl. Abschn. 1.1.9).

Ferner war es noch nicht in jedem Fall einfach, die Anwesenheit eines Elektronenringes in einem Molekül nachzuweisen. Dies wurde durch die Entwicklung der magnetischen Techniken, besonders der NMR-Spektroskopie, ermöglicht, worauf ebenfalls noch näher eingegangen wird (Vgl. Abschn. 1.1.10 und 1.2.4).<sup>87</sup>

Zunächst soll aber einer von den Zeitgenossen wenig beachteten Arbeit von Fritz Georg Arndt (1885 - 1969) et al. aus dem Jahr 1924 Aufmerksamkeit geschenkt werden, in der er ausgehend von chemischen Beobachtungen unkonventionelle Vorstellungen von *Resonanz* entwickelte, die in den dreißiger Jahren durch quantenmechanische Arbeiten von Linus Carl Pauling (1901 - 1994), E. Hückel und Christopher Kelk Ingold<sup>88</sup> (1893 - 1970) bestätigt und auf eine solide physikalische Basis gestellt wurden.<sup>89</sup>

<sup>85</sup> Vgl. Armit, Robinson [4], 1606.

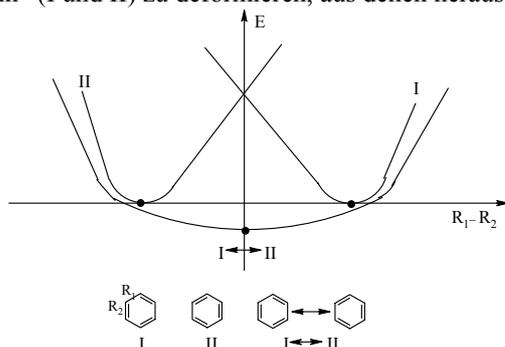
<sup>86</sup> Armit, Robinson [4], 1606.

<sup>87</sup> Vgl. March [102], 40.

<sup>88</sup> Von Ingold stammt der Begriff „Mesomerie“ für das auch als „Resonanz“ bezeichnete Phänomen. Er wollte damit betonen, daß der tatsächliche Zustand eines entsprechend beschriebenen Moleküls zwischen (gr. μέσος = zwischen) den Grenzformeln liegt und sich diese Formen nicht wie im Fall der Tautomerie wirklich ineinander umwandeln (vgl. Ingold [71]).

<sup>89</sup> Vgl. Russel [118], 298.

g: Bei ausreichender quantenmechanischer „Resonanz“ ist der Zwischenzustand (I ↔ II) der Grundzustand, und eine nur geringe Energieaktivierung reicht, um das Molekül in eine der geometrisch verschiedenen „Grenzformeln“ (I und II) zu deformieren, aus denen heraus es dann weiterreagieren kann. Am Beispiel von Benzol:



### 1.1.7 Die Zwischenstufentheorie von Arndt<sup>90</sup>

Arndt legte am Beispiel der Pyrone dar, daß ihr chemisches Verhalten durch keine der beiden nachstehenden Formeln (Abb. 1.1.13, I und II) richtig wiedergegeben wird, „sondern dass es einem ‘Zustand zwischen’ diesen beiden extremen, formelmäßig darstellbaren Zuständen der Bindungs-(Elektronenpaar)-verteilung entspricht, bzw. dass die Pyrone ‘Zwischenstufen’ zwischen I und II sind.“<sup>91</sup> Beide klassischen Formeln sind also nötig, um das Molekül angemessen zu beschreiben.

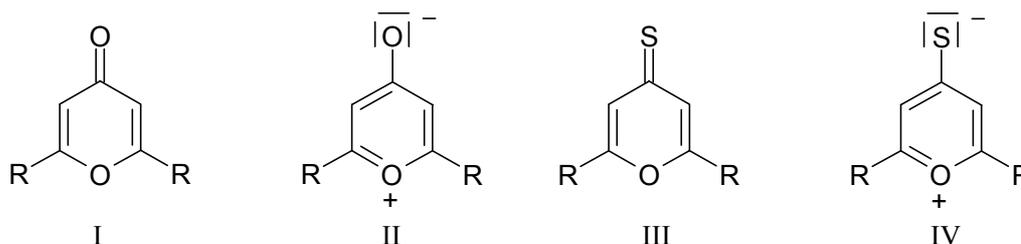


Abb. 1.1.13: Grenzformeln für Pyrone und 4-Thiopyrone.<sup>92</sup>

Arndt et al. gingen bei der Herleitung dieser Theorie zunächst vom unterschiedlichen chemischen Verhalten verschiedener 4-Thiopyrone (vgl. Abb. 1.1.13 III u. IV) aus:

4-Thiochelidonsäureester (III, R = COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) geht leicht in Dipyrylentetracarbonsäureester (vgl. Abb. 1.1.14, R = COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) über. 2,6-Diphenyl-4-thiopyron (III, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) reagiert schwerer; 2,6-Dimethyl-4-thiopyron und 4-Thiopyron gehen die entsprechende Umwandlung nicht ein.

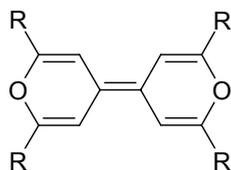


Abb. 1.1.14: Dipyrylenderivate.<sup>93</sup>

Die Umwandlung verläuft also leichter, wenn die 4-Thiopyrone in  $\alpha$ -Stellung elektronenziehende Substituenten tragen. Arndt stellt diese unterschiedlichen Verhaltensweisen durch die Formeln III und IV dar, wobei III den Typ des 4-Thiochelidonsäureesters und IV den des 2,6-Dimethyl-4-thiopyrons beschreibt. Er sagt, daß sich die Bindungsverhältnisse im Molekül IV in Richtung auf die durch Formel III symbolisierten in dem Maße verschieben, in dem die basischen Eigenschaften des Sauerstoffatoms durch elektronenziehende Substituenten in

<sup>90</sup> Vgl. Arndt et al. [8]; Arndt, Eistert [7].

<sup>91</sup> Arndt, Eistert [7], 126.

<sup>92</sup> Vgl. Arndt et al. [8], 1905.

<sup>93</sup> Vgl. Arndt et al. [8], 1904.

$\alpha$ -Position geschwächt werden. Beide Formeln seien „*extreme Formulierungen*“<sup>94</sup>, da z.B. 2,6-Dimethyl-4-thiopyron aufgrund seines Löslichkeitsverhaltens sicher kein Betain-Dipol wie IV sein könne. Für Arndt sind „*alle Zwischenstufen denkbar*“<sup>95</sup>. Er belegt seine These mit weiteren Darstellungen des chemischen Verhaltens der Thiopyrone und überträgt sie auf die Pyrone selbst, was er auch durch das unterschiedliche Verhalten von 2,6-Dimethyl-4-thiopyron und 2,6-Diphenyl-4-thiopyron gegenüber Brom unterstreicht: Da 2,6-Diphenyl-4-thiopyron in Chloroform direkt Brom addiert, sollten im Molekül additionsfähige Doppelbindungen vorhanden sein, wie es Formel I entspricht, die in 2,6-Dimethyl-4-thiopyron entsprechend Formel II fehlen.<sup>96</sup>

Die Grenzformeln, die für die Pyrone formuliert werden können, unterscheiden sich durch die Lage von Elektronenpaaren und stellen nicht den „*normalen Zustand eines Moleküls, wie er etwa bei manchen physikalischen Messungen beobachtet wird*“<sup>97</sup> dar. Diese Vorstellung fiel vielen Zeitgenossen schwer; zudem war in Deutschland in den zwanziger Jahren das Interesse an theoretischen Abhandlungen in der Organischen Chemie gering, so daß diese bemerkenswerten Ansätze von Arndt keine angemessene Rezeption fanden.<sup>98</sup> Arndt folgert später aus einer Betrachtung von Verbrennungswärmen, daß „*der als Zwischenstufe charakterisierte Normalzustand tatsächlich energieärmer als [...] für eine der Grenzformeln errechnet*“<sup>99</sup> sei. Hier wird eine entscheidende Schwäche dieser Resonanztheorie deutlich: Aus den formulierbaren Grenzformeln allein kann man nicht auf die Stabilität der „Zwischenstufe“ schließen. So ist zwar Benzol als Paradebeispiel stabiler als es den beiden Kekulé-Grenzformeln entsprechen würde (vgl. FU 89), aber für Cyclobutadien, für das man analoge Formeln aufstellen kann, ist diese Aussage falsch. Der durch III symbolisierte Zwischenzustand ist energetisch ungünstiger (vgl. Abb. 1.1.15).

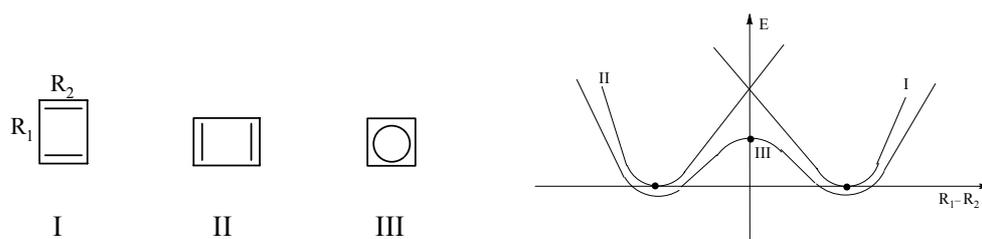


Abb. 1.1.15: Grenzformeln und „Zwischenzustand“ von Cyclobutadien.

Arndt schreibt 1930: „Ob die durch die Formeln symbolisierten Grenzzustände überhaupt erreicht werden [...] oder ob das Elektronen-System dauernd, auch im strengsten Sinne, zwi-

<sup>94</sup> Arndt et al. [8], 1906.

<sup>95</sup> Arndt et al. [8], 1906

<sup>96</sup> Vgl. Arndt et al. [8], 1907.

<sup>97</sup> Arndt, Eistert [7], 129.

<sup>98</sup> Vgl. Russel [118], 297 f.

<sup>99</sup> Arndt, Eistert [7], 130.

schen beiden Zuständen irgendwo ‘in der Schwebelage bleibt’, das ist eine Frage, die wohl nur vom Standpunkt der Quanten- und Wellen-Mechanik gestellt und beantwortet werden könnte.<sup>100</sup>

Wie die Quantentheorie Antworten auf diese Frage fand, soll im folgenden geschildert werden.

## 1.1.8 Die Entwicklung der Quantenmechanik: Schrödingergleichung, VB- und MO-Näherung

### 1.1.8.1 Die Schrödingergleichung<sup>101</sup>

Ausgehend von der klassischen Wellenmechanik entwickelte Erwin Schrödinger (1887 - 1961) im Jahr 1926 die berühmte „Schrödingergleichung“, indem er den physikalischen Observablen Differentialoperatoren zuordnete. So wurde aus der klassischen Hamiltonfunktion  $H$ , der Summe aus kinetischer Energie  $T$  und potentieller Energie  $V$ , der *Hamiltonoperator*, der Operator der Gesamtenergie des betrachteten Systems (z.B. des Elektrons im Wasserstoffatom):

$$\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V} \quad (\text{Gl. 1.1.1.})$$

Die Schrödingergleichung hat die Gestalt

$$\mathbf{H}\psi = \varepsilon\psi \quad (\text{Gl. 1.1.2})$$

und ist ein Eigenwertproblem. Die Eigenwerte  $\varepsilon_i$  liefern die Energien, die zugehörigen Eigenfunktionen  $\psi_i$ , *Wellenfunktionen* oder *Zustandsfunktionen* genannt, beschreiben den der Energie  $\varepsilon_i$  entsprechenden Zustand des Systems. An  $\psi$  werden sog. Randbedingungen gestellt, die zur Quantisierung der Energie führen:  $\psi$  soll eindeutig, stetig und normierbar sein. Die Zustandsfunktion  $\psi$ , die ein Elektron im Atom oder Molekül beschreibt, wird als (*Atom- bzw. Molekül-)* *Orbital* bezeichnet.

Heisenberg, Born und Jordan stellten die Observablen nicht als Differentialoperatoren, sondern als quadratische Matrizen dar, so daß die Schrödingergleichung zu einem linearen Gleichungssystem wird. Dieses Vorgehen unterscheidet sich von Schrödingers Ansatz nur durch eine andere, mathematisch äquivalente Darstellung und führt auf die gleichen physikalischen Resultate.

### 1.1.8.2 Die Valence-Bond (VB)- Näherung (1927), Benzol in der VB-Näherung<sup>102</sup>

Die sog. VB-Näherung geht auf Walter Heinrich Heitler (1904 - 1981), Fritz Wolfgang London (1900 - 1954), John Clarke Slater (1900 - 1976) und Linus Pauling zurück. Sie kann durch ein Gedankenexperiment erklärt werden, in dem eine chemische Bindung zwischen

---

<sup>100</sup> Arndt [6], 2965.

<sup>101</sup> Vgl. Schrödinger [123]; Reinhold [114], 21 ff.

<sup>102</sup> Vgl. Streitwieser [129], 20-22 u. 24-26; Russel [118], 303 u.309.

zwei Atomen dadurch zustande kommt, daß die beiden getrennten Atomorbitale, die je ein Elektron mit entgegengesetztem Spin enthalten, zusammengebracht werden. Bei einem bestimmten Gleichgewichtsabstand, der der Bindungslänge im Molekül entspricht, wird die Energie des Systems minimal; es kommt zur Bindung. Jedes Elektron kann sich im so entstandenen Molekül auch am jeweils „fremden“ Kern aufhalten. Das Molekül wird also als aus einzelnen Atomorbitalen zusammengesetzt vorgestellt. Für die Zustandsfunktion wird (sieht man einmal vom Spinanteil ab) der Ansatz gemacht:

$$\psi = \varphi_r(1)\varphi_s(2) + \varphi_r(2)\varphi_s(1) \quad (\text{Gl. 1.1.3}),$$

wobei  $\varphi_r$  bzw.  $\varphi_s$  das Atomorbital des Atoms  $r$  bzw.  $s$  ist, und 1 und 2 die beiden Elektronen mit entgegengesetztem Spin bezeichnen. Die Bindung kommt also durch ein Elektronenpaar zustande (vgl. aber FU 76). Ein großer Teil der Bindungsenergie rührt in der VB-Näherung daher, daß die Elektronen der beiden Atome einander ausweichen. Der „klassische“ Dispersionsseffekt wird stark betont, während der typisch quantenmechanische Sharing-Effekt bei Überlapp (Heisenberg-Unschärfe) unterbetont wird. Der bisherige Ansatz vernachlässigt die Möglichkeit, daß sich beide Elektronen am selben Kern aufhalten können, daß also neben der Struktur 1 auch die Fälle 2 bzw. 3 auftreten könnten (vgl. Abb. 1.1.16)

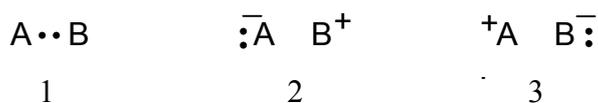


Abb. 1.1.16: Grenzformeln für eine chemische Bindung in der VB-Näherung. Die Punkte symbolisieren die Elektronen.

In einer realistischeren Zustandsfunktion müssen Terme, die den drei Strukturen entsprechen, linear kombiniert werden:

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3 \quad (\text{Gl. 1.1.4}).$$

Die Koeffizienten  $c_i$  werden durch Minimieren der Energie berechnet. Die Bindung im Molekül entspricht dann keinem der Fälle tatsächlich, sondern zeigt „Resonanz“ zwischen ihnen; alle tragen zur Beschreibung bei, was auf Verständnisschwierigkeiten stieß<sup>103</sup> (und stößt).

Eine Beschreibung des Benzols im Rahmen der VB-Näherung lieferten z.B. Pauling und Wheland 1933.<sup>104</sup>

Sie beziehen fünf Strukturen für Benzol mit lokalisierten Doppelbindungen in ihre Berechnungen ein; die beiden Kekulé-Formeln (Abb. 1.1.17, 1 und 2) und die drei Dewar-Strukturen (Abb. 1.1.17, 3, 4 und 5).

<sup>103</sup> Vgl. Russel [118], 306 - 309.

<sup>104</sup> Vgl. Pauling, Wheland [112].

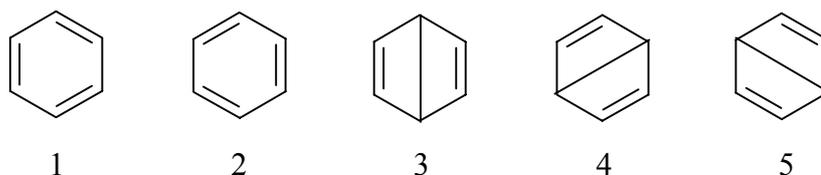


Abb. 1.1.17: Kekulé- und Dewar-Formeln für Benzol.

Zwischen diesen Strukturen zeige Benzol Resonanz. Die beiden Kekulé-Formeln bewirken dabei den größten Effekt: Das Verhältnis der Koeffizienten  $c_1$  (bzw.  $c_2$ ) zu  $c_3$  (bzw.  $c_4, c_5$ ) ist 1:0,4341. Resonanz zwischen den Kekulé-Strukturen stabilisiere das Benzolmolekül um  $0,9J_\pi$  ( $J_\pi$  ist das sog. „Austauschintegral“, das die Energie repräsentiert, die aus dem Austausch der Elektronen zwischen den Kernen resultiert) gegenüber einem Ring mit drei lokalisierten Doppelbindungen. Bei Berücksichtigung aller fünf Strukturen ergibt sich eine Stabilisierung von  $1,1055J_\pi$ . In dieser Arbeit wird auch der Begriff der *Resonanzenergie* für diese Stabilisierung des aromatischen Moleküls im Vergleich zu einer Struktur mit lokalisierten Doppelbindungen verwendet. Pauling und Wheland kommen zu dem Schluß: „*It is resonance among these structures which imparts to the molecule its peculiar aromatic properties.*“<sup>105</sup>

Auf Kritik stieß die VB-Näherung unter anderem deshalb, weil sie die Gefahr beinhaltet, Resonanz mit Tautomerie oder Oszillation zu verwechseln.

### 1.1.8.3 Die Molecular-Orbital (MO)-Näherung (1928)<sup>106</sup>

Einen alternativen Ansatz zur VB-Näherung stellt die MO-Näherung dar, in der ein Molekül nicht aus einzelnen Atomorbitalen, sondern aus einzelnen Molekülorbitalen „zusammengesetzt“ wird. Sie geht auf Robert Sanderson Mulliken (1896 - 1986) und Friedrich Hund (1896 - 1997) zurück und erreichte in der Hückeltheorie einen bedeutenden Höhepunkt (vgl. Abschn. 1.1.9). Man kann sich die MO-Näherung erklären, indem man von den Atomkernen in Gleichgewichtsabstand ausgeht und die Elektronen sukzessive gemäß dem *Aufbauprinzip* (d.h. die Orbitale werden in der Reihenfolge steigender Energie besetzt, energiegleiche Orbitale zunächst einfach und jedes Orbital mit maximal zwei Elektronen entgegengesetzten Spins) in die Molekülorbitale, die alle Kerne umfassen, einsetzt. Die Molekülorbitale werden als Linearkombinationen aus Atomorbitalen (**L**inear **C**ombination of **A**tomic **O**rbitals) konstruiert (*LCAO-Ansatz*):

$$\psi = \sum c_k \varphi_k \quad (\text{Gl. 1.1.5}),$$

wobei die Koeffizienten  $c_k$  durch Einsetzen dieses Ansatzes in die Schrödingergleichung und Lösen des entstehenden Eigenwertproblems bestimmt werden können. Im Gegensatz zur

<sup>105</sup> Pauling Wheland [112], 365.

<sup>106</sup> Vgl. Streitwieser [129], 22-24; Russel [118], 309-312.

VB-Näherung überbewertet die MO-Näherung ionische Strukturen bzw. unterbetont das klassische Ausweichen der Elektronen wegen ihrer gegenseitigen Coulomb-Abstoßung.

E. Hückel behandelte das Benzolproblem im Rahmen der MO-Näherung sehr erfolgreich, was nun ausführlicher dargestellt werden soll.

### 1.1.9 Das Hückelmodell

Im Jahr 1931 erschien Hückels Habilitationsschrift für theoretische Physik an der Technische Hochschule Stuttgart mit dem Titel „*Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem. I. Die Elektronenkonfiguration des Benzols und verwandter Verbindungen*“<sup>107</sup>. Hückel geht darin davon aus, daß die Frage nach der räumlichen Anordnung der Atome im Benzolmolekül als so gut wie beantwortet gelten könne, da die Kekulé'sche Hypothese der Anordnung im ebenen Sechseck mit den Beobachtungen des chemisch-reaktiven Verhaltens des Benzols im Einklang stehe und da außerdem röntgenographische Bestimmungen der Kristallstruktur sowie Untersuchungen der Atomanordnung des Benzoldampfes mit Elektronenwellen für diese Struktur sprächen.<sup>108</sup> Aber Erklärungen für das im Vergleich zu gesättigten und ungesättigten Kohlenstoffverbindungen so besondere Verhalten des Benzols, für seine ausgezeichnete Stellung gegenüber (dem noch nicht synthetisierten) Cyclobutadien und (dem wie eine „normale“ ungesättigte Verbindung reagierenden) Cyclooctatetraen sowie für die Bedeutung der Zahl sechs, die ja schon Bamberger erkannt hatte (s. Abschn. 1.1.4) konnten bisher noch nicht gegeben werden.<sup>109</sup> Dies liefert nun die sog. Hückeltheorie, die mit der Separierung von Molekülorbitalen in  $\sigma$ - und  $\pi$ -Orbitale arbeitet. In diesem Konzept werden die besonderen Eigenschaften ungesättigter Verbindungen allein mit Hilfe des  $\pi$ -Systems erklärt. Die zweite von Hückel dargestellte und die als besser erkannte seiner beiden verwendeten Näherungsmethoden ist ein MO-Ansatz<sup>110</sup> und noch heute als HMO-Methode (**H**ückelsche **M**olekülorbital-Methode) bekannt und in Lehrbüchern weit verbreitet. Sie soll in ihrer einfachsten Form im folgenden erläutert werden<sup>111</sup>. Zunächst werden eine Reihe von Näherungen gemacht:

1. Man behandelt nur die Valenzelektronen.
2. Als Basis für die Darstellung der Molekülorbitale als Linearkombinationen von Atomorbitalen ( $\psi_i = \sum c_{ik} \phi_k$ ) werden nur die Valenz-Atomorbitale zugrundegelegt.
3. Die Korrelation zwischen den Elektronen wird vernachlässigt.
4. Integrale über nicht-direkt-benachbarte Atomorbitale werden ebenfalls vernachlässigt.

---

<sup>107</sup> Hückel I [69].

<sup>108</sup> Vgl. Hückel I [69], 204.

<sup>109</sup> Vgl. Hückel I [69], 205 - 213.

<sup>110</sup> Die andere Methode ist ein VB-Ansatz.

<sup>111</sup> Vgl. Reinhold [114], 151 ff; Engelke [39], 306 ff; Kutzelnigg 1978 [96], 259 ff.

5. Die Überlappmatrix  $\mathbf{S}$ , die die Überlappungsintegrale  $s_{kl} = \int \varphi_k^* \varphi_l d\tau$  zwischen den Atomorbitalen  $\varphi_k$  und  $\varphi_l$  enthält, wird als Einheitsmatrix angesetzt.<sup>112</sup> Man arbeitet also mit einer orthogonalisierten Basis.
6. Man setzt für den Fall, daß alle Atome im  $\pi$ -System gleichartig sind, z.B. Kohlenstoffatome, alle Diagonalelemente der Hamiltonmatrix gleich:  $H_{ii} = \alpha$ , wobei für  $\alpha$  (sog. Coulomb-Integral) die negative Ionisierungsenergie für das  $2p_z$ -Elektron des neutralen Atoms eingesetzt werden kann.
7. Die Nichtdiagonalelemente  $H_{ij}$  der Hamiltonmatrix für direkt-benachbarte Basisorbitale werden gleich einem festen Wert  $\beta$  (sog. Resonanzintegral) gesetzt.

Man beachte, daß für  $\alpha$  und  $\beta$ , die beide negativ sind, experimentelle Werte eingesetzt werden, das HMO-Modell somit ein semiempirisches Verfahren ist. Für den Hamiltonoperator in Matrixgestalt ergibt sich also:

$$\mathbf{H} = \alpha \cdot \mathbf{E} + \beta \cdot \mathbf{I} \quad (\text{Gl. 1.1.6}),$$

wobei  $\mathbf{E}$  die Einheitsmatrix und  $\mathbf{I}$  die Inzidenzmatrix ist, die dort Einsen enthält, wo Basisfunktionen direkt benachbart sind, und sonst Nullen. Umstellen der Schrödingergleichung und Division durch  $\beta$  liefert das Eigenwertproblem

$$(x_i \mathbf{E} + \mathbf{I}) \cdot \mathbf{c}_i = 0 \quad (\text{Gl. 1.1.7})$$

mit  $x_i = (\alpha - \varepsilon_i) / \beta$  und  $\mathbf{c}_i$  als dem Vektor, der die Koeffizienten der Linearkombination  $\psi_i = \sum c_{ik} \varphi_k$  enthält. Zur Lösung dieses Problems muß die Determinante der Matrix  $(x_i \mathbf{E} + \mathbf{I})$  (die sog. *Säkulärdeterminante*) gleich Null gesetzt werden:

$$|x_i \mathbf{E} + \mathbf{I}| = 0 \quad (\text{Gl. 1.1.8}),$$

was auf eine polynomiale Gleichung führt, aus deren Wurzeln  $x_i$  man die Eigenwerte  $\varepsilon_i$  und dann schließlich die Eigenfunktionen  $\psi_i$  berechnen kann.

Bei der Anwendung auf cyclische Systeme macht Hückel die Annahme, daß die Atome eines Ringsystems  $C_n H_n$  in einem planaren regulären  $n$ -Eck angeordnet sind.<sup>113</sup>

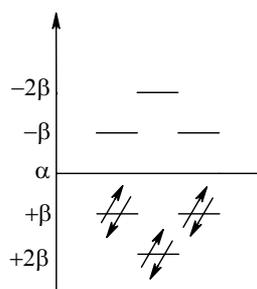
Für Benzol hat die Säkulärdeterminante die Form

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x^6 - 6x^4 + 9x^2 - 4 = 0 \quad (\text{Gl. 1.1.9}),$$

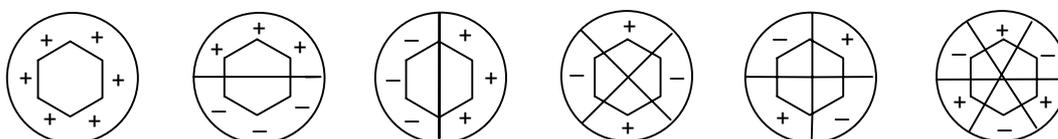
woraus man  $x = \pm 2, \pm 1, \pm 1$  erhält und somit folgendes *HMO-Diagramm* für Benzol:

<sup>112</sup> Das ist eine bemerkenswerte Vereinfachung, denn tatsächlich kommt die Bindung ja erst durch die Überlappung zustande.

<sup>113</sup> Vgl. Hückel I [69], 214.

Abb. 1.1.18: HMO-Diagramm des Benzols.<sup>114</sup>

Die zugehörigen Energieniveaus sind in aufsteigender Reihenfolge  $\alpha+2\beta$ ,  $\alpha+\beta$  (zweifach entartet),  $\alpha-\beta$  (zweifach entartet) und  $\alpha-2\beta$ . Die entsprechenden Molekülorbitale können folgendermaßen symbolisiert werden (Abb. 1.1.19):

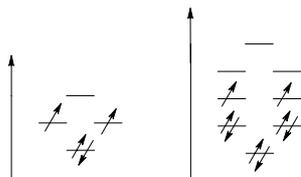
Abb. 1.1.19: Die Molekülorbitale des Benzols. Die + - und - -Zeichen entsprechen den Vorzeichen der Wellenfunktion, die geraden Linien symbolisieren Knotenebenen.<sup>115</sup>

Es wird sofort ersichtlich, daß die sechs Elektronen, die das  $\pi$ -System des Benzolringes bilden, eine abgeschlossene und somit stabile Konfiguration ausbilden.

Hückel kommt allgemein zu der Erkenntnis: „Hiernach gibt es nämlich für einen n-Ring die durch „Quantenzahlen“ k charakterisierten Elektronenzustände.  $k = 0$  liefert (ohne Spin) einen Zustand,  $k = 1$  ist zweifach entartet und liefert (ohne Spin) zwei Zustände,  $k = 2$  ebenso usw. [...] Da jeder Zustand nach dem Pauliprinzip nur doppelt besetzt werden kann, so erhält man eine erste abgeschlossene Elektronengruppe für 2 Elektronen, eine zweite für 4 weitere ( $2 + 4 = 6$ ) und eine weitere für 4 weitere Elektronen ( $2 + 4 + 4 = 10$ ).“<sup>116</sup>

So gelangt Hückel zu einer Erklärung der besonderen Bedeutung der Zahl sechs und allgemein der Zahlen der Gestalt  $4n + 2$ , was heute noch als „Hückelregel“ jedem Chemiker geläufig ist. Zu Cyclobutadien sagt er, daß es, falls es nicht schon aufgrund von Gerüstspannungen instabil sei, in jedem Falle leicht chemisch reagieren werde, da es keine abgeschlossene Elektronengruppe habe; auch Cyclooctatetraen besitze keine solche und sei deshalb ebenfalls reaktionsfähiger als Benzol (vgl. Abb. 1.1.20).

<sup>114</sup> Vgl. Heilbronner, Bock [61], 117.<sup>115</sup> Vgl. Engelke [39], 337.<sup>116</sup> Hückel I [69], 255.

Abb. 1.1.20: HMO-Diagramme von Cyclobutadien und Cyclooctatetraen.<sup>117</sup>

So kann Hückel die Frage nach dem Grund des unterschiedlichen Verhaltens von Benzol, Cyclobutadien und Cyclooctatetraen, die Thiele offenlassen mußte, beantworten. Ferner erwartet er eine geringere Reaktivität wieder für den 10-Ring, der eine abgeschlossene Elektronengruppe hat und dessen Synthese Hückel anregt. Er ist sich aber auch bewußt, daß Spannungsverhältnisse im Molekülgerüst einen Einfluß auf die chemischen Eigenschaften haben werden.<sup>118</sup>

Zur Kekulé'schen Benzolformel mit alternierenden Einfach- und Doppelbindungen und seiner Oszillationstheorie sagt Hückel: „Bei der hier gegebenen Deutung der Elektronenkonfiguration des Benzols verliert die Kekulé'sche Formulierung des Benzolrings mit abwechselnden Doppel- und Einfachbindungen ihren Sinn. [...] Man ersieht hieraus, daß man die Symmetrien der Elektronenkonfiguration nicht im gewöhnlichen Raume darstellen kann, ...“<sup>119</sup>

Die Hückeltheorie ermöglicht auch eine Diskussion der Energien des betrachteten Moleküls.<sup>120</sup> So können etwa die  $\pi$ -Gesamtenergie

$$E_{\pi}^{\text{tot}} = \sum^{\text{occ}} \epsilon_i n_i \quad (\text{Gl. 1.1.10})$$

( $n_i$ : Besetzungszahl des  $i$ -ten Molekülorbitals),

die  $\pi$ -Bindungsenergie

$$E_{\pi}^{\text{Bind}} = E_{\pi}^{\text{tot}} - \alpha \sum^{\text{occ}} n_i \quad (\text{Gl. 1.1.11}),$$

die  $\pi$ -Anregungsenergie

$$E_{\pi}^{\text{Anr}} = \epsilon_{\text{empty}} - \epsilon_{\text{occ}} \quad (\text{Gl. 1.1.12})$$

und die Resonanzenergie

$$E_{\text{Res}} = E_{\pi}^{\text{Bind}} - \beta \sum^{\text{occ}} n_i \quad (\text{Gl. 1.1.13})$$

<sup>117</sup> Vgl. Heilbronner, Bock [61], 117. Im Fall des Cyclobutadiens führt Zulassen von Bindungsalternierung zur Aufhebung der Entartung der beiden nichtbindenden Molekülorbitale, und der Grundzustand ist ein Singulett mit rechteckiger statt quadratischer Struktur (vgl. Kutzelnigg 1978 [96], 283).

<sup>118</sup> Vgl. Hückel I [69], 255 f.

<sup>119</sup> Hückel I [69], 256.

<sup>120</sup> Vgl. Reinhold [114], 160 f; sowie die Bücher von Heilbronner, Bock [61] und Kutzelnigg [96].

berechnet werden. Die Resonanzenergie ist für quantitative Vergleiche zwischen Molekülen sehr interessant. Sie gibt den Unterschied zwischen der Energie eines cyclisch konjugierten Systems (mit „delokalisierten“ Doppelbindungen) und der aufgrund der Anzahl vorhandener Doppelbindungen für eine normale ungesättigte Verbindung (mit „lokalisierten“, isolierten Doppelbindungen) eigentlich zu erwartende Energie an.<sup>121</sup>

Man darf die im Rahmen der Hückelmethode erreichten quantitativen Aussagen aber aufgrund der gemachten Vereinfachungen nicht überbewerten.

Für Benzol ergibt sich nach diesem Modell eine Resonanzenergie von

$$E_{\text{Res}} = 2\beta,$$

für Cyclobutadien von

$$E_{\text{Res}} = 0\beta.$$

Benzol ist also aromatisch stabilisiert, Cyclobutadien nicht.<sup>122</sup>

Hückel wandte seine Theorie ebenfalls auf geladene Polyene an und erklärte z.B. die Tatsache, daß Cyclopentadien im Gegensatz zum Cycloheptatrien ein stabiles Kaliumsalz bildet.<sup>123</sup> Desweiteren dehnte er seinen Ansatz auf Heterocyclen aus, indem er die cyclische Symmetrie als durch das Heteroatom gestört betrachtet, was durch eine andere Wahl der Parameter  $\alpha$  und  $\beta$  in den Berechnungen berücksichtigt werden kann.<sup>124</sup> In einem zweiten Aufsatz zum Benzolproblem mit dem Titel „*Quantentheorie der induzierten Polaritäten*“<sup>125</sup> untersucht er das Verhalten substituierter Benzole bei chemischen Reaktionen und erklärt die Bevorzugung bestimmter Positionen für die Zweitsubstitution.

So muß man insgesamt festhalten, daß Hückels Theorie die Erklärung für viele z.T. schon lange wahrgenommener Besonderheiten der aromatischen Spezies lieferte, besonders für die sprunghafte Änderung der Eigenschaften der Annulene. Darüber hinaus konnten ausgehend von den Ergebnissen Hückels gut begründete Vermutungen über die Stabilität noch nicht bekannter Verbindungen angestellt werden, z.B. des Cycloheptatrienkations, und so wurde eine gezielte Forschung ausgelöst, die auf die Synthesen neuer Verbindungen ausgerichtet war. Auch im Zusammenhang mit der Frage nach der Aromatizität der Fullerene wurden erste qualitative Aussagen im Rahmen der Hückeltheorie gemacht, die eine intensive Beschäftigung mit diesem Problem auslösten.<sup>126</sup>

<sup>121</sup> Wenn in der Vergleichsstruktur von konjugieren statt isolierten Doppelbindungen ausgegangen wird, berechnet man  $E_{\text{Res}} = E_{\pi}^{\text{bind}} - \beta \sum \frac{9}{8} n_i$ .

<sup>122</sup> Mit dem Ansatz aus FU 121, ergibt sich für Benzol  $E_{\text{Res}} = 1,25\beta$  und für Cyclobutadien  $E_{\text{Res}} = -0,5\beta$ , also eine antiaromatische Destabilisierung.

<sup>123</sup> Vgl. Hückel, 257 f.

<sup>124</sup> Vgl. Hückel I [69], 258 ff; Reinhold [114], 172 ff.

<sup>125</sup> Vgl. Hückel II [70].

<sup>126</sup> Vgl. Minkin et al. [107], 10; Haymet [60].

Die Bedeutung der HMO-Methode wird in der Literatur als sehr hoch eingeschätzt. Reinhold schreibt: „In gewissem Sinne begann damit die eigentliche Quantenchemie. [...] Die HMO-Methode ist die einfachste, insgesamt aber wohl erfolgreichste quantenchemische Methode.“<sup>127</sup> Dennoch dauerte es besonders in Deutschland, wo das Interesse immer noch mehr auf die synthetische als auf die theoretische Chemie gerichtet war, Jahrzehnte, bis dies erkannt wurde.<sup>128</sup> Heute aber ist die „Hückel-Regel“ sogar in Schulbüchern weit verbreitet. Die entsprechende Definition aromatischer Verbindungen lautet dann etwa: „Aromatisch sind alle monocyclischen planaren Ringe, die  $(4n+2)$   $\pi$ -Elektronen in cyclischer Anordnung enthalten.“<sup>129</sup> (Vgl. auch Def. 6), S. 4.)

Aber auch die Hückeltheorie bietet keine umfassende Lösung der mit dem Aromatizitätskonzept verbundenen Fragen. So fallen z.B. die durchgängig als aromatisch bezeichneten Verbindungen Naphthalin oder Anthracen aus dem durch die Hückelregel gesteckten Rahmen, weil es sich um Polycyclen handelt. Pyren, das ebenfalls aromatische Eigenschaften zeigt, erfüllt als Polycyclus auch noch nicht einmal die Monocyclen-Hückelregel: Es hat 16  $\pi$ -Elektronen. Die größten Unzulänglichkeiten der Hückelmethode liegen vor allem in den doch recht groben Näherungen, die gemacht werden, so daß keine zuverlässigen quantitativen Aussagen etwa über Resonanzenergie oder Elektronenspektren erhalten werden können.<sup>130</sup> So wurden in den folgenden Jahrzehnten eine Vielzahl weiterer Verfahren entwickelt, mit denen genauere quantitative Aussagen über die Aromatizität von Substanzen möglich wurden, wobei man in erste Linie versuchte, die besondere energetische Stabilisierung aromatischer Verbindungen zu berechnen. Auf eine Auswahl dieser Verfahren und energetischen Kriterien wird im Abschnitt 1.2.1 eingegangen werden. An dieser Stelle soll als ein Beispiel die Dewar-Resonanzenergie erwähnt werden (vgl. Unterabschn. 1.2.1.2), die den Energieunterschied zwischen einem cyclischen Polyen und einer hypothetischen cyclischen Vergleichsstruktur angibt. Im Vergleich zur Referenzverbindung stabilisierte Verbindungen werden aufgrund dieses Kriteriums als aromatisch bezeichnet (vgl. Def. 7) und 8), S. 5). Für destabilisierte Verbindungen verwandte R. Breslow als einer der ersten den Begriff „antiaromatisch“: „*By this definition of aromaticity*<sup>131</sup>, *an opposite phenomenon can be imagined in which cyclic delocalisation of electrons is destabilizing. Such a phenomenon could be called ‘antiaromaticity’.*“<sup>132</sup>

---

<sup>127</sup> Reinhold [114], 150. Vgl. ferner Lloyd [99], 11f.

<sup>128</sup> Vgl. Frenking [46].

<sup>129</sup> Buddrus [27], 309.

<sup>130</sup> Vgl. Garrat, Vollhardt [49], 45.

<sup>131</sup> Breslow spricht hier von der thermodynamischen Definition der Aromatizität, nach der cyclisch konjugierte Systeme als aromatisch bezeichnet werden, falls cyclische Elektronendelokalisation einen beträchtlichen negativen Beitrag zum Bildungswärme der Verbindung ausmacht (Vgl. Breslow et al. [24], 4383).

<sup>132</sup> Breslow et al. [24], 4383.

Am Ende dieses Abschnitts bleibt festzuhalten, daß die im Rahmen der Hückeltheorie mögliche Berechnung der „Hückel-Resonanzenergie“ einen ersten, wenn auch noch recht groben Ansatz für die quantitative Erfassung der Aromatizität darstellt.<sup>133</sup>

Nur fünf Jahre nach der Entwicklung der Hückelmethode zur Analyse der Elektronenkonfiguration aromatischer und ungesättigter Verbindungen veröffentlichte Pauling die Idee des „Ringstroms“ in konjugierten cyclischen Molekülen, die eine Untersuchung aromatischer Verbindungen mit Hilfe magnetischer Techniken und die Entwicklung magnetischer Kriterien zur Erfassung der Aromatizität nach sich zog. Das Konzept des Ringstroms wird nun hier vorgestellt; die einzelnen Kriterien zur quantitativen Bestimmung des aromatischen Charakters auf dieser Basis werden in Abschnitt 1.2.4 behandelt.

### 1.1.10 Das Konzept des Ringstroms

In einer Arbeit mit dem Titel „The Diamagnetic Anisotropy of Aromatic Molecules“ aus dem Jahr 1936 nahm Pauling an „...that the  $p_z$  electrons (one per aromatic carbon atom) are free to move from carbon atom to adjacent carbon atom under the influence of the impressed [magnetic] fields.“<sup>134</sup>

Dieser durch die cyclische Elektronenbewegung induzierte Ringstrom hat Auswirkungen auf das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aromatischer Verbindungen.<sup>135</sup>

Durch ein äußeres Magnetfeld, das senkrecht zu der durch das Benzolmolekül definierten Ebene verläuft, wird im Molekül der Ringstrom hervorgerufen, der seinerseits ein zweites Magnetfeld induziert. Dieses kann durch das Feld eines Dipols beschrieben werden, der im Zentrum des Benzolringes lokalisiert und dem äußeren Magnetfeld genau entgegen gerichtet ist. Dadurch werden die Protonen an der Außenseite des Benzolringes einem insgesamt stärkeren Feld ausgesetzt; sie werden entschirmt, und man beobachtet im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei tieferem Feld, d.h. höherem  $\delta$ -Wert (vgl. Abb. 1.1.21). Bei Benzol beobachtet man eine  $^1\text{H}$ -chemische Verschiebung von  $\delta = 7,26$  ppm, bei Ethen dagegen  $\delta = 5,28$  ppm.<sup>136</sup>

Der durch den Ringstrom verursachte Effekt wird besonders deutlich bei Molekülen, die nicht nur äußere Protonen haben wie Benzolmoleküle, sondern auch Protonen im Innern des Ringes, wo das durch ihn induzierte Magnetfeld dem äußeren entgegen gerichtet ist und es somit abschwächt (vgl. Abb. 1.1.21). Innere Protonen werden also abgeschirmt, ihr Signal im Spektrum zu höheren Feldstärken (kleineren  $\delta$ -Werten) verschoben. So zeigt z.B. [18]-Annulen Signale bei  $\delta = 9,28$  ppm und bei  $\delta = -2,99$  ppm für die äußeren bzw. inneren Protonen.<sup>137</sup>

<sup>133</sup> Vgl. auch Minkin et al. [107], 10.

<sup>134</sup> Pauling [111], 673.

<sup>135</sup> Vgl. Pople [113]; Garrat, Vollhardt [49], 28 ff; Lloyd [99], 10f; Maier [101], 138 ff; March [102], 41; Minkin et al. [107], 63.

<sup>136</sup> Schleyer, Jiao [119], 212.

<sup>137</sup> Vgl. Lloyd [99], 10.

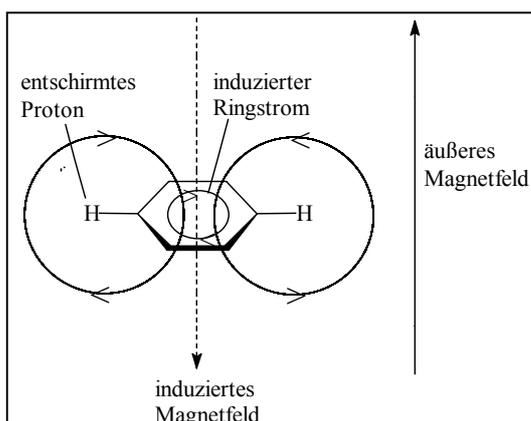


Abb. 1.1.21: Der „Ringstromeffekt“.

Ringströme mit einem derartigen Effekt nennt man *diamagnetisch*; die Verbindungen, in deren Molekülen solche Ringströme bei Anlegen eines magnetischen Feldes induziert werden, *diatrop*.

Nach der Hückelregel nicht aromatische Verbindungen mit  $4n$   $\pi$ -Elektronen zeigen ein genau entgegengesetztes Verhalten: Äußere Protonen werden abgeschirmt, innere entschirmt. So liegen die entsprechenden Signale im Fall von [16]-Annulen bei  $\delta = 5,40$  ppm bzw.  $\delta = 10,43$  ppm.<sup>138</sup> Hier treten sog. *paramagnetische* Ringströme auf; die entsprechende Verbindung wird als *paratrop* bezeichnet.

Desweiteren gibt es einen Zusammenhang zwischen dem durch ein äußeres Magnetfeld induzierten Ringstrom und der magnetischen Suszeptibilität, die, wie P. Pascal schon 1910 beobachtet hatte, im Fall von Benzol und seinen Derivaten außergewöhnlich groß ist.<sup>139</sup> In den sechziger und siebziger Jahren wurden die besondere Erhöhung und die Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität als Charakteristika aromatischer Verbindungen intensiv studiert.<sup>140</sup> Die genauen Zusammenhänge werden im Abschnitt 1.2.4 dargestellt. An dieser Stelle bleibt festzuhalten, daß mit der Entwicklung magnetischer Techniken aromatische Verbindungen aus einer ganz neuen Perspektive betrachtet werden konnten. Man konnte Aromatizität z.B. als das Auftreten eines diamagnetischen Ringstroms bei Anlegen eines äußeren Magnetfeldes definieren, wie es z.B. Elvidge und Jackman taten: „*We can define an aromatic compound, therefore, as a compound which will sustain an induced ring current.*“<sup>141</sup> (Vgl. auch Def. 8), S. 5.) Diesen Ringstrom kann man zwar nicht direkt messen, aber er ist über die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren, die magnetischen Suszeptibilitäten, ihre Erhöhungen und Anisotropien

<sup>138</sup> Vgl. Lloyd [99], 10.

<sup>139</sup> Vgl. Pascal [110]; Schleyer, Jiao [119], 209; Dauben et al. 1968 [31] u. 1969 [32].

<sup>140</sup> Vgl. Schleyer, Jiao [119]; Dauben et al. 1968 [31] u. 1969 [32]; Flygare et al. 1973 [45] u. 1974 [44]; Kutzelnigg 1980 [97].

<sup>141</sup> Elvidge, Jackmann [38], 859.

experimentell zugänglich. Auch theoretische Berechnungen etwa der diamagnetischen Suszeptibilität sind möglich.<sup>142</sup>

### 1.1.11 Zwischenfazit

In den gut einhundert Jahren nach dem Vorschlag der Kekulé'schen Benzolformel sind bis etwa 1970 eine ganze Reihe verschiedener Definitionen und Kriterien für die Aromatizität von Verbindungen diskutiert worden.<sup>143</sup> Man betrachtete wie z.B. Kekulé die Molekülstruktur der Verbindungen oder stellte wie Erlenmeyer das chemisch-reaktive Verhalten in den Vordergrund. Armit und Robinson sahen im Elektronensextett die Grundlage der Aromatizität, aus Hückels quantenchemischem Ansatz ergab sich die „ $4n + 2$ -Regel“ und in der Folge versuchte man, die besondere energetische Stabilisierung aromatischer Verbindungen in Form der Resonanzenergie quantitativ zu erfassen. Schließlich eröffnete sich in der Analyse der magnetischen Eigenschaften ein weiterer Zugang. Insgesamt scheint Übereinstimmung darin zu bestehen, daß Aromatizität mit einem cyclischen  $\pi$ -Elektronensystem zusammenhängt, in dem Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen zu bestimmten physikochemischen Eigenschaften (wie erhöhte thermodynamische Stabilität, Bindungslängenausgleich oder Ringstromeffekt) führt.<sup>144</sup>

Alle zu Beginn dieses Kapitels zusammengestellten Definitionen (s. S. 4f) ergeben sich aus den bisher dargestellten Beschäftigungen mit dem Aromatizitätsphänomen.

Anzumerken ist, daß diese Definitionen ursprünglich nicht in allen Fällen explizit als solche formuliert worden sind, sondern sich z.T. aus der Erklärung der besonderen Eigenschaften von aromatischen Verbindungen ergaben, die aufgrund anderer Kriterien schon als solche bezeichnet worden waren.<sup>145</sup>

Mit der Entdeckung immer weiterer typischer Eigenschaften der sog. aromatischen Substanzen wurden immer mehr, z.T. sehr unterschiedliche Verbindungen in den Blick genommen, die solche Eigenschaften zeigten und dann ebenfalls als aromatisch bezeichnet wurden. Angefangen beim Benzol und seinen Derivaten führte der Weg über polyclische und heteroaromatische Verbindungen sowie bestimmte cyclische Ionen zu den  $[4n+2]$ -Annulenen.

Schwierigkeiten mit dem Aromatizitätskonzept erwachsen aus der Tatsache, daß die Definitionen des Begriffs offensichtlich nicht äquivalent sind. Nur einige prägnante Beispiele seien hier kurz erwähnt. Weitere finden sich in Abschnitt 1.3.2, wo die Zusammenhänge zwischen verschiedenen Aromatizitätskriterien behandelt werden.

---

<sup>142</sup> Vgl. z.B. Flygare et al. 1973 [45] u. 1974 [44].

<sup>143</sup> S. auch Kapitel 1.2 und 1.3.

<sup>144</sup> Vgl. z. B. Krygowski, Cyranski [94], 1713.

<sup>145</sup> Armit und Robinson z.B. bezeichneten Verbindungen aufgrund ihres chemisch-reaktiven Verhaltens als aromatisch und sahen im Elektronensextett „lediglich“ eine Erklärung für diese besonderen Eigenschaften der Verbindungen (Vgl. Armit, Robinson [4], 1605).

- *Fünfgliedrige Heterocyclen* wie Pyrrol oder Thiophen weisen zwar ein Elektronensextett, aber keine geometrische Molekülstruktur wie Benzol auf.
- *Furan* ist zwar in seiner elektronischen Struktur dem Benzol ähnlich, zeigt aber kein typisch aromatisches Reaktionsverhalten, worauf schon Thiele aufmerksam machte.<sup>146</sup> So geht Furan z.B. wie eine ungesättigte Verbindung mit dem Dienophil Maleinsäureanhydrid eine Diels-Alder-Reaktion ein.<sup>147</sup>
- *Polycyclische Verbindungen* wie Naphthalin, Anthracen oder Pyren können mit der Hückelregel nicht erfaßt werden.
- *[4n+2]-Annulene* enthalten (außer für  $n = 1$ ) keinen Benzolring.
- Das *Tropylium-Ion* genügt zwar der Hückelregel, geht aber natürlich keine elektrophile Substitution ein.
- *[18]-Annulen* genügt der Hückelregel und ist auch eine diatropische Verbindung, zersetzt sich aber bei kurzem Stehen an der Luft schnell und hat nur eine sehr geringe Dewar-Resonanzenergie von 12,56 kJ/mol.<sup>148</sup> (Insgesamt ähneln die *[4n+2]-Annulene* mit wachsendem  $n$  immer mehr den ungesättigten Verbindungen.)

Die hier nur angedeuteten Schwierigkeiten mit dem Aromatizitätskonzept führten zu Beginn der siebziger Jahre zu Forderungen, diesen Begriff aus dem wissenschaftlichen Sprachgebrauch zu streichen. Einige Überlegungen, die in diesem Zusammenhang angestellt wurden, sollen im folgenden referiert werden.

### 1.1.12 Ist der Aromatizitätsbegriff sinnlos?

Diese Frage stellten Douglas Lloyd und D.R. Marshall<sup>149</sup>, Günther Maier<sup>150</sup> und Gerhard Binsch<sup>151</sup> angesichts der gerade angedeuteten Probleme, die sich in der Anwendung des Begriffs „aromatisch“ ergaben. Binsch schreibt über das Konzept der Aromatizität: „*If one were to rank general chemical topics according to intrinsic frustration, the problem of aromaticity would probably range close to the top.*“<sup>152</sup>

Die Autoren zeichnen zunächst den Bedeutungswandel nach, den der Begriff im Laufe der Geschichte, wie wir gesehen haben, erfahren hat. Sie weisen anhand von vielen Beispielen auf die Widersprüche hin, die zwischen den verschiedenen Definitionen bestehen und die zu ironischen Äußerungen Anlaß gaben, in denen Fälle wie das [18]-Annulen (s.o.) als „*schizoaromatisch*“ bezeichnet wurden.<sup>153</sup>

---

<sup>146</sup> Vgl. Thiele [131], 142.

<sup>147</sup> Vgl. Buddrus [27], 728.

<sup>148</sup> Vgl. Maier [101], 141; Lloyd, Marshall [100], 448.

<sup>149</sup> Vgl. Lloyd, Marshall [100].

<sup>150</sup> Vgl. Maier [101].

<sup>151</sup> Vgl. Binsch [18].

<sup>152</sup> Vgl. Binsch [18], 369.

<sup>153</sup> Vgl. z.B. Maier [101], 141.

Ferner wird auf die Unklarheiten aufmerksam gemacht, die durch Einführung von Begriffen wie „antiaromatisch“, „pseudoaromatisch“, „quasiaromatisch“, „homoaromatisch“, „bicycloaromatisch“ und „spiroaromatisch“ noch zusätzlich entstanden sind.<sup>154</sup>

Insbesondere Maier setzt sich kritisch mit verschiedenen Aromatizitätskriterien auseinander und kommt zu dem Ergebnis, daß keines der vorhandenen Kriterien eine eindeutige, allumfassende Definition von Aromatizität ermögliche. Da das folgende Kapitel der ausführlichen Diskussion wichtiger Kriterien gewidmet ist, soll an dieser Stelle auf die genaueren Ausführungen Maiers nicht weiter eingegangen werden.

Lloyd und Marshall fordern aufgrund der Unklarheiten und Widersprüchlichkeiten, die der Begriff „aromatisch“ in sich birgt, diesen aus dem wissenschaftlichen Sprachgebrauch zu streichen und durch verschiedene andere Begriffe zu ersetzen: Um die Struktur von Molekülen, die einen Benzolring enthalten, zu beschreiben, schlagen sie die Bezeichnungen *benzoid*, *Aren* und *Aryl* vor. Cyclisch konjugierte Systeme sollten je nach Anzahl der beteiligten  $\pi$ -Elektronen als *Hückel-* oder *anti-Hückel-Systeme* benannt werden, und für die Tendenz eines ungesättigten Moleküls, bevorzugt Substitutions- statt Additionsreaktionen einzugehen, empfehlen sie den Ausdruck *regenerativ* oder *meneid* (aus dem Griechischen: μένειν = bleiben, εἶδος = der Typ, die Form).<sup>155</sup> Ähnliche Überlegungen finden sich auch bei Maier.<sup>156</sup>

Binsch ist zwar ebenfalls der Ansicht, daß keiner der vielen bisherigen Ansätze, Aromatizität klar zu erfassen, eine voll befriedigende Lösung bietet, aber er sieht darin keinen zwingenden Grund, den Begriff aufzugeben, und er hebt außerdem hervor, daß die mit diesem Begriff verbundenen Schwierigkeiten nichts Außergewöhnliches in der Wissenschaft der Chemie seien, sondern „*symptomatic of much that passes for 'chemical theory'*“<sup>157</sup>

Wie mit dem Konzept der Aromatizität nach dieser Infragestellung in neueren Arbeiten umgegangen wird, wird im nächsten Abschnitt dargestellt.

### 1.1.13 Neuere Trends in der Entwicklung des Aromatizitätskonzepts

Trotz aller mit ihm verbundenen Schwierigkeiten gehört der Begriff der Aromatizität nach wie vor zu den fundamentalen Konzepten der Organischen Chemie, wie einige Zitate belegen mögen:

So schreibt z.B. A.T. Balaban 1980: „... instead of trying to turn our thumbs down on a frequently used term, we should better make the best use of it.“<sup>158</sup>

A.R. Katritzky bewertet in seiner im zweiten Teil noch ausführlicher zu besprechenden Arbeit aus dem Jahr 1989 Aromatizität folgendermaßen: „*Aromaticity is arguably the most important general concept for the understanding of organic chemistry in general and of he-*

<sup>154</sup> Vgl. Lloyd, Marshall [100], 448; Maier [101], 131.

<sup>155</sup> Vgl. Lloyd, Marshall [100], 449 f.

<sup>156</sup> Vgl. Maier [101], 133.

<sup>157</sup> Binsch [18], 369.

<sup>158</sup> Balaban [11], 1417.

*terocyclic chemistry in particular. Its influence is ubiquitous in determining stability and reactivity, the nature of the reaction products to be expected, the symmetry and geometry of molecules, and numerous physicochemical properties. It is inconceivable to attempt to teach or to practice organic chemistry without reference to the concept of aromaticity, and suggestions that it should be abandoned [...] are quite unrealistic.*<sup>159</sup> Überzeugter kann man die Bedeutung des Aromatizitätsbegriffes trotz aller mit ihm verbundener Probleme wohl kaum zum Ausdruck bringen.

Allein die Tatsache, daß sich eine Vielzahl von Chemikern weiterhin intensiv bemühen, das Phänomen der Aromatizität genauer zu verstehen, zeigt, wie wichtig es ist. So werden immer neue Aromatizitätskriterien vorgeschlagen<sup>160</sup> und immer weiter verbesserte Verfahren zu ihrer Berechnung.

Ein interessanter Diskussionspunkt in den letzten Jahren ist die besonders von S. Shaik et al. behandelte Frage, warum Benzol  $D_{6h}$ -Symmetrie hat, insbesondere, ob die  $\pi$ -Elektronen des Benzols eine Tendenz zur Verzerrung der  $D_{6h}$ -Struktur haben.<sup>161</sup> Auf diese Thematik wird im Zusammenhang mit der Diskussion geometrischer Aromatizitätskriterien in Abschnitt 1.2.3 etwas näher eingegangen.

Eine weitere Frage, die kontrovers diskutiert wird, lautet, ob Aromatizität ein mehrdimensionales Phänomen sei, zu dessen Beschreibung mindestens zwei verschiedene, zueinander orthogonale Kriterien, etwa ein energetisches und ein magnetisches, nötig seien. Mit diesem Ansatz, der auf statistischen Analysen verschiedener Aromatizitätskriterien beruht und wohl zuerst von Katritzky et al. vorgetragen wurde, beschäftigen sich eine Vielzahl neuerer Arbeiten.<sup>162</sup> Die Ergebnisse dieser Studien, die für die Mehrdimensionalität des Aromatizitätskonzeptes sprechen, werden aber von anderer Seite infrage gestellt.<sup>163</sup> Im zweiten Hauptteil der vorliegenden Arbeit werden ausgewählte wichtige Veröffentlichungen zu diesem Thema ausführlich analysiert, so daß hier im Zusammenhang mit der Geschichte des Aromatizitätsbegriffes lediglich die Frage festgehalten werden muß, die den aktuellen Stand der Diskussion prägt: Ist Aromatizität ein mehrdimensionales Phänomen?

#### 1.1.14 Zusammenfassender Überblick über die Geschichte des Aromatizitätsbegriffs

An das Ende dieses Kapitels soll ein kurzer zusammenfassender graphischer Überblick über die Geschichte des Begriffs gestellt werden (Abb. 1.1.22), um noch einmal deutlich vor Augen zu haben, wie das Konzept der Aromatizität im Laufe der Zeit immer ausgedehnter und gleichzeitig immer unübersichtlicher und unklarer wurde:

---

<sup>159</sup> Katritzky et al. 1989 [79], 7f.

<sup>160</sup> Vgl. z.B. Zhou, Parr [140]; Schleyer et al. 1996, NICS [121].

<sup>161</sup> Vgl. z.B. Shaik, Hiberty [125]; Shaik et al. 1995 [126] u. 1997 [127].

<sup>162</sup> Vgl. z.B. Katritzky et al. 1989 [79], Jug, Köster [75]; Krygowski et al. [93].

<sup>163</sup> Vgl. Schleyer et al. 1995 [122]; Bird 1996 [22].

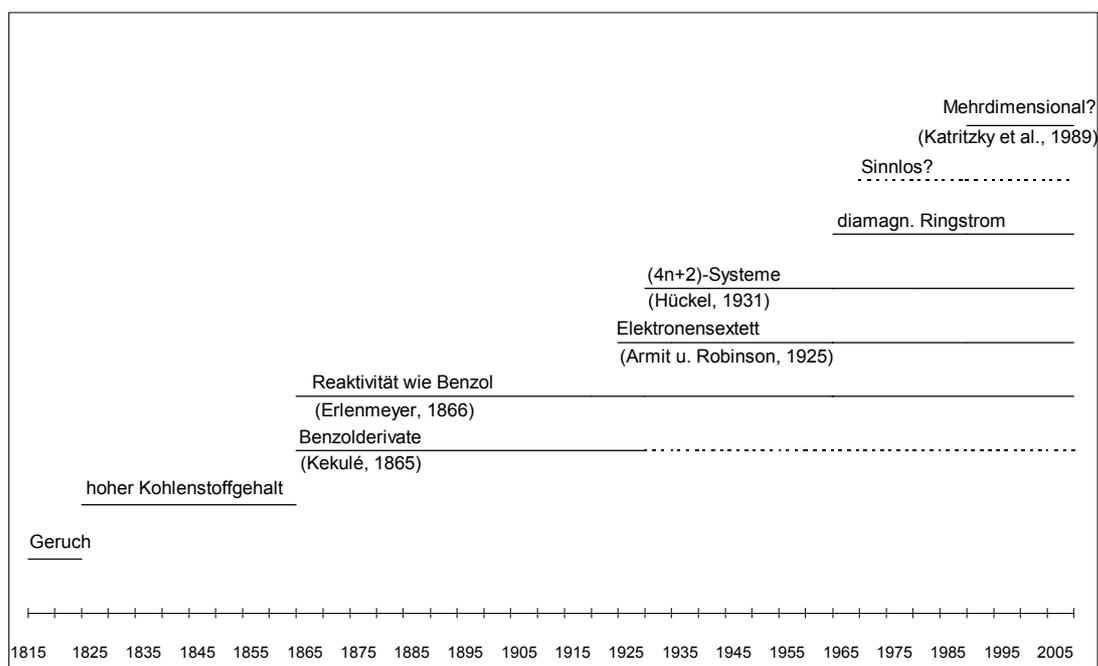


Abb. 1.1.22: Überblick über die historische Entwicklung des Aromatizitätsbegriffs.<sup>164</sup>

Anmerken möchte ich auch noch, daß ich die Ursache für diese Entwicklung darin sehe, daß die von Kekulé grundlegende Orientierung am Benzol als Prototyp aromatischer Verbindungen eigentlich nie verloren ging. Es ging stets darum, Ähnlichkeiten von Verbindungen mit Benzol aufzuspüren und zu erklären. Da sich Benzol gleich durch eine ganze Reihe hervorragender Eigenschaften struktureller, chemisch-reaktiver, energetischer und magnetischer Art auszeichnet, und die anderen „aromatischen“ Verbindungen ihm eben nur in einigen dieser Eigenschaften mehr oder weniger ähneln, wurde Aromatizität zu einem derart facettenreichen Begriff.

<sup>164</sup> Vgl. Lloyd [99], 2.

## 1.2 Verschiedene Aromatizitätskriterien

Eine Definition von Aromatizität und Kriterien, dieses Phänomen qualitativ zu erfassen oder quantitativ zu messen, bedingen sich gegenseitig: Anhand bestimmter Kriterien definiert man, was „aromatisch“ bedeutet, und auf der Grundlage dieser Definition beurteilt man dann andere Aromatizitätskriterien.

Minkin et al. definieren Aromatizität am Anfang ihres Buches z.B. wie folgt: „The aromaticity (antiaromaticity) of cyclic systems will, in the first place, be manifested in the effects of cyclic electron (bond) delocalization and the nonadditivity of the collective, primarily energetic, properties.“<sup>1</sup> Dabei wird die Delokalisation von Elektronen nicht in einem konkreten physikalischen Sinn verstanden, da genau genommen alle Elektronen in einem Molekül delokalisiert sind. Man kann aber im Modell die Elektronen der inneren Schalen sinnvollerweise als lokalisiert betrachten. Gleiches ist bei freien und bindenden Elektronenpaaren möglich, sofern die Eigenschaften des Moleküls wie Dipolmomente, diamagnetische Suszeptibilitäten, Bildungsenthalpien,... sich additiv aus denen von Molekülteilen berechnen lassen. Von Bindungs-Delokalisation der Elektronen spricht man dann, wenn Eigenschaften des Moleküls als Ganzes sich gerade nicht als Summe individueller Beiträge darstellen lassen, also z.B. die Atomisierungsenthalpie eines Moleküls nicht die Summe der einzelnen Bindungsenthalpien ist.<sup>2</sup>

Im Falle cyclischer Systeme sprechen Minkin et al. also von Aromatizität (Antiaromatizität), wenn derartige Delokalisationseffekte der cyclisch angeordneten Bindungselektronen auftreten, wobei ihr Augenmerk in erster Linie auf energetische Eigenschaften gerichtet ist. Auf der Grundlage dieses Verständnisses von Aromatizität geben sie dann eine kritische Darstellung verschiedener Kriterien.

Schleyer et al. z.B. gehen einen anderen Weg. Sie definieren: „Compounds which exhibit significant exalted diamagnetic susceptibility are aromatic.“<sup>3</sup> und beurteilen somit die unterschiedlichen Aromatizitätskriterien danach, wie gut sie diese magnetische Eigenschaft der Verbindungen erfassen.

Es ist in der Regel sinnvoll, so vorzugehen, daß man zunächst seine Definition von Aromatizität formuliert und darauf dann weitere Analysen aufbaut. Aber schon die beiden angeführten Beispiele zeigen, wie verschieden die eingenommenen Positionen sein können, und die interessante Frage ist, welche Zusammenhänge (Gemeinsamkeiten) es zwischen den vielen verschiedenen Kriterien gibt, die im Laufe der Geschichte des Aromatizitätskonzepts vor-

---

<sup>1</sup> Minkin et al. [107], 4.

Dies ist in erster Linie eine physikalische Definition, die sich nur auf einen bestimmten Aspekt des vielseitigen chemischen Phänomens „Aromatizität“ konzentriert und die chemischen Eigenschaften (Reaktivität, Struktur, Stoff-Eigenschaften) weitgehend unberücksichtigt läßt.

<sup>2</sup> Vgl. Minkin et al. [107], 4.

<sup>3</sup> Schleyer, Jiao [119], 209. Diese Definition ist noch enger gefaßt als die bei Minkin et al.

geschlagen worden sind. Und diese Geschichte verlief ja, wie wir gesehen haben, gerade nicht in derartig systematischen Bahnen.

Allen Kriterien gemeinsam ist wohl, daß sie versuchen, bestimmte Ähnlichkeiten zwischen der betrachteten Verbindung und dem Benzol als der „idealen“ aromatische Substanz zu messen. In Anlehnung an Minkin sind zwei besondere Anforderungen an sinnvolle Kriterien zu stellen: Sie müssen erstens direkt auf bekannten physikochemischen, experimentell quantifizierbaren Effekten basieren, die allgemein als Manifestation von Aromatizität angesehen werden. Darüber hinaus sollte zweitens eine aufgrund eines bestimmten Kriteriums als aromatisch klassifizierte Verbindung gleichzeitig auch die wesentlichen anderen für Aromaten als typisch betrachteten Eigenschaften haben.<sup>4</sup>

Man kann die Vielzahl der entwickelten Kriterien gut in Gruppen zusammenfassen, was in den folgenden Kapiteln geschehen soll:

- Zunächst werden energetische Kriterien vorgestellt, die die besondere *thermodynamische Stabilisierung* der Verbindung im Vergleich zu nicht aromatischen Referenzsubstanzen messen. Als wichtigstes Stichwort ist hier die „*Resonanzenergie*“ zu nennen.
- Als zweite Gruppe energetischer Kriterien sind solche anzuführen, die die *kinetische Stabilität* (Reaktivität) der Aromaten erfassen. Auch *Mechanismen*, nach denen die typischen Reaktionen der Aromaten ablaufen, werden andiskutiert.
- Danach werden *geometrische Kriterien* aufgeführt, die den Bindungslängenausgleich in einem Molekül angeben. Im Hinblick auf die regelmäßige Sechseckstruktur des Benzolmoleküls wird es als typisch für aromatische Verbindungen angesehen, daß alle Bindungen möglichst gleich lang sind.
- Eine weitere Gruppe bilden *magnetische Kriterien*, mit denen der diatropische Ringstrom erfaßt wird, der in als aromatisch zu betrachtenden Verbindungen bei Anlegen eines äußeren Magnetfelds in den Molekülen induziert wird.
- Schließlich werden in einem fünften Punkt verschiedenen andere Kriterien, z.B. Schwingungsspektren, behandelt.

### 1.2.1 Energetische Kriterien I: thermodynamische Stabilität

Betrachtet man die besondere Stabilität aromatischer Verbindungen, so muß man zwischen thermodynamischer und kinetischer Stabilität unterscheiden. Erstere ist eine Grundzustandseigenschaft der (aromatischen) Verbindung, die durch die Energie aller besetzten Orbitale bestimmt wird, wohingegen die kinetische Stabilität (Reaktivität) von vielen verschiedenen Faktoren abhängt, so z.B. von der Energiedifferenz zwischen **Highest Occupied Molecular Orbital** (HOMO) und **Lowest Unoccupied Molecular Orbital** (LUMO), aber auch von der

---

<sup>4</sup> Vgl. Minkin et al. [107], 6.

Geometrie des Moleküls.<sup>5</sup> Kriterien für die Rektivität aromatischer Verbindungen werden im folgenden Abschnitt 2.2.2 behandelt.

Ferner muß man sich darüber im klaren sein, daß die Stabilität oder Instabilität einer Verbindung nicht nur auf ihrer Aromatizität bzw. Antiaromatizität beruht, sondern auch auf anderen Einflüssen, etwa Spannungen innerhalb des Molekülgerüsts, wie z.B. im Fall des C<sub>60</sub>-Moleküls. Daher sollten sinnvolle energetische Kriterien den Anteil der (De)Stabilisierung herausrechnen, der wirklich durch die cyclische Elektronendelokalisation verursacht wird.<sup>6</sup>

Die entscheidende Größe, die quantitative Aussagen über die thermodynamische Stabilisierung einer aromatischen Verbindung macht, ist die Resonanzenergie. Diese gibt die Differenz zwischen dem Energiegehalt des betrachteten Moleküls und dem einer geeigneten Referenzstruktur ohne cyclische  $\pi$ -Elektronendelokalisation an. Die Schwierigkeit besteht darin, daß diese Referenzverbindung eine hypothetische Verbindung ist, deren Energiegehalt durch additive Rechenschemata aus den Energien der verschiedenen Bindungen berechnet werden muß.

Differenzen zwischen verschiedenen Resonanzenergien resultieren zum einen aus unterschiedlichen Werten, die für diese Bindungsenergien eingesetzt werden. Besonders problematisch ist die Bestimmung der Energie einer sp<sup>2</sup>-sp<sup>2</sup>-CC-Einfachbindung ohne Konjugation.<sup>7</sup>

Desweiteren gibt es verschiedene Möglichkeiten, Referenzverbindungen zu wählen: Man kann etwa das Benzolmolekül mit einem hypothetischen Cyclohexatrienmolekül mit lokalisierten  $\pi$ -Bindungen und gleicher regelmäßiger Geometrie vergleichen. In diesem Fall erhält man die sog. vertikale oder *quantenmechanische Resonanzenergie (QMRE)*, die den durch die gesamte  $\pi$ -Elektronendelokalisation verursachten Energiebeitrag angibt (vgl. Abb. 1.2.1a).<sup>8</sup> Ein Beispiel hierfür wäre die Hückel-Resonanzenergie (vgl. Abschn. 1.1.9). Andere Ansätze, z.B. der von M. J. S. Dewar, wählen als Referenzstruktur acyclische konjugierte Polyene mit Gleichgewichtsgeometrie, die dieselbe Anzahl Doppel- und Einfachbindungen haben wie das fragliche Molekül. Hierdurch erhält man als Resonanzenergie den Betrag, der durch die *cyclische* Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen ausgemacht wird. Diese Resonanzenergie wird als *thermochemische Resonanzenergie (TCRE)* bezeichnet (vgl. Abb. 1.2.1b).<sup>9</sup> Die sog. *empirische Resonanzenergie* schließlich gibt auf der Basis empirischer, gewählter Bindungsenergieinkremente die Differenz zwischen der Energie des aromatischen Moleküls und der eines cyclischen Referenzsystems mit lokalisierten  $\pi$ -Bindungen in dessen Gleichgewichtsgeometrie (alternierende Bindungslängen) an (vgl. Abb. 1.2.1c).<sup>10</sup> Empirische und quantenmechanische Resonanzenergie des Benzols unterscheiden sich also um die Distorsionsenergie von regulärer zu verzerrter Kekuléstruktur.

---

<sup>5</sup> Vgl. Lloyd [99], 13.

<sup>6</sup> Vgl. Minkin et al. [107], 7.

<sup>7</sup> Vgl. Kollmar [90], 4832 f.

<sup>8</sup> Vgl. Kollmar [90], 4834 f.; Minkin et al. [107], 8.

<sup>9</sup> Vgl. Minkin et al. [107], 8.

<sup>10</sup> Vgl. Streitwieser [129], 245; Kollmar [90], 4832.

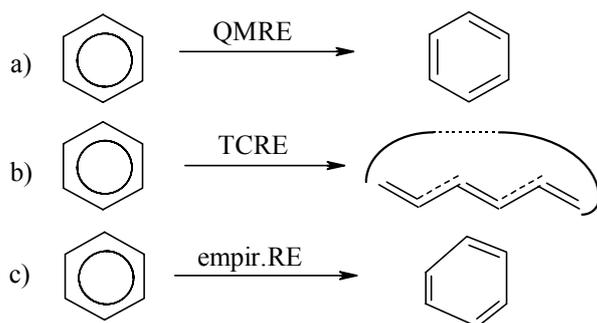


Abb. 1.2.1: Unterschiede zwischen verschiedenen Arten von Resonanzenergie.

Bei der Berechnung der Resonanzenergie kann man darüber hinaus zwei grundsätzlich verschiedene Formalismen unterscheiden: Zum einen kann man numerische Werte aus experimentellen thermochemischen Daten oder quantenchemischen Berechnungen erhalten (vgl. Abschn. 1.2.1.1 - 1.2.1.3 und 1.2.1.5), zum anderen kann man ausgehend von einer graphentheoretischen Betrachtung der Molekülgeometrie und kombinatorischen Methoden analytische Ausdrücke für die Resonanzenergie entwickeln (vgl. Abschn. 1.2.1.4), wobei diese allerdings keine exakten Zahlenwerte, wohl aber wichtige Trends enthüllen können.

Im folgenden wird eine Auswahl wichtiger energetischer Kriterien vorgestellt.<sup>11</sup>

### 1.2.1.1 Empirische Resonanzenergie

Bei der Bestimmung der empirischen Resonanzenergie werden thermodynamische Daten von Reaktionen verrechnet, bei denen das cyclisch delokalisierte  $\pi$ -Elektronensystem zerstört (oder gebildet) wird. Verbreitet ist etwa die Berechnung der Resonanzenergie aus Hydrierungs- oder Verbrennungsenthalpien, aus Säure-Base-Gleichgewichtskonstanten oder aus Aktivierungsparametern von Valenzisomerisierungen.<sup>12</sup> Als Beispiel soll hier die klassische Arbeit von Kristiakowsky et al. aus dem Jahr 1936 Erwähnung finden<sup>13</sup>, in der er die Resonanzenergie des Benzols aus dem Vergleich seiner Hydrierungswärme und der des Cyclohexens errechnete: Bei der Hydrierung von Cyclohexen zu Cyclohexan werden 119,7 kJ/mol frei, so daß man für die vollständige Hydrierung von Benzol den dreifachen Wert, also -359 kJ/mol erwarten würde. Tatsächlich beträgt die Hydrierungswärme von Benzol nur -208,4 kJ/mol, und somit ergibt sich eine thermochemische Stabilisierung des **Benzols**, also eine Resonanzenergie, von **150,6 kJ/mol (1,56 eV)**. Den gleichen Wert erhält man mit Hilfe der Verbrennungswärmen, wenn man die experimentell bestimmbare Verbrennungsenergie von Benzol mit der für ein hypothetisches Cyclohexatrien vergleicht, die wiederum aus den

<sup>11</sup> Die bekannte Hückel-Resonanzenergie, die erste, die mit quantenmechanischen Methoden berechnet wurde, ist bereits im Abschn. 1.1.9. behandelt worden und wird hier nicht noch einmal aufgegriffen.

<sup>12</sup> Vgl. Minkin et al. [107], 75 ff.

<sup>13</sup> Vgl. Kristiakowsky et al. [91]; Garratt, Vollhardt [49], 32f.

Verbrennungs- und Dissoziationsenthalpien der Elemente und den Bindungsenthalpien des Cyclohexatriens ( $3C=C$ ,  $3C-C$ ,  $6C-H$ ) berechnet werden kann.<sup>14</sup>

Auch wenn die empirische Resonanzenergie qualitativ interessante Unterschiede zwischen Molekülen und bestimmte Trends aufzeigen kann, ist sie doch nicht geeignet, exakte quantitative Angaben über die aromatische Stabilisierung einer Verbindung zu machen, da bei den erfaßten Reaktionen nicht nur die cyclische Delokalisation von Elektronen in  $\pi$ -Bindungen eine Rolle spielt, sondern viele weitere Faktoren Einfluß haben wie Spannungen innerhalb der Molekülgerüste oder z.B. bei Säure-Base-Reaktionen Lösungsmiteleinflüsse. So berechnen Kristiakowsky et al. offensichtlich nicht den Energieunterschied zwischen dem tatsächlichen Benzolmolekül und der hypothetischen regulären Kekulé-Vergleichsstruktur, sondern einer verzerrten mit ungleich langen Einfach- und Doppelbindungen (s.o.). Außerdem sind die Delokalisationseffekte nicht herausgerechnet, die sich schon im nicht aromatischen 1,3-Cyclohexadien zeigen.<sup>15</sup>

Im folgenden sollen nun Möglichkeiten dargestellt werden, die die auf der cyclischen  $\pi$ -Elektronen-Bindungs-Delokalisation beruhende aromatische Stabilisierung quantitativ exakter erfassen können.

### 1.2.1.2 Dewar-Resonanzenergie (DRE)<sup>16</sup>

Die Dewar-Resonanzenergie ergibt sich als Differenz der Energie des interessierenden Moleküls und eines hypothetischen cyclischen Polyens mit derselben Anzahl an  $\pi$ - und  $\sigma$ -Bindungen als Referenzverbindung. Bei der Berechnung des Energiegehalts der Vergleichsstruktur wird darauf aufgebaut, daß semiempirischen MO-Berechnungen zufolge die energetischen Auswirkungen konjugierter Bindungen in acyclischen Polyenen pro Bindung immer gleich sind, unabhängig davon, wie lang das konjugierte System ist. So kann man „effektive“ Bindungsenthalpien für  $C-C$ -,  $C=C$ - und  $C-H$ -Bindungen in konjugierten Polyenen erhalten, aus denen man in additiven Schemata die Atomisierungsenthalpie der Vergleichs-substanz berechnen kann. Die Resonanzenergie ergibt sich dann gemäß

$$DRE = \Delta H_a^M - \Delta H_a^{add} \quad (\text{Gl. 1.2.1}),$$

wobei  $\Delta H_a^M$  die experimentell bestimmte oder – sofern diese Daten fehlen – die durch quantenchemische Verfahren berechnete Atomisierungsenthalpie des gegebenen Moleküls M ist und  $\Delta H_a^{add}$  die für die Referenzverbindung errechnete. Für **Benzol** erhält man z.B.

$$\Delta H_a^M = 57,19 \text{ eV und}$$

$$\Delta H_a^{add} = 3E(C=C) + 3E(C-C) + 6E(C-H) = 56,29 \text{ eV}$$

und somit eine Resonanzenergie von

<sup>14</sup> Vgl. Maier [101], 132 ff.

<sup>15</sup> Für eine ausführlichere Auseinandersetzung mit empirischen Resonanzenergien vgl. z.B. George [51].

<sup>16</sup> Vgl. Minkin et al. [107], 11f; Maier [101], 134; und für die theoretische Herleitung z.B. Dewar, Gleicher [34].

**DRE = 0,87 eV ( 83,94 kJ/mol).**

Verglichen mit der oben behandelten empirischen Resonanzenergie aus Hydrierungsreaktionen ist die Resonanzenergie nach Dewar also geringer, was daran liegt, daß die Stabilisierung aufgrund der Konjugation im offenkettigen Polyen in der DRE nicht mehr enthalten ist. Sie erfaßt nur den durch die cyclische Delokalisation erreichten Energiegewinn (bzw. im Fall antiaromatischer Systeme -verlust).

Anstelle der Atomisierungsenthalpien können auch Verbrennungsenthalpien zur Berechnung der DRE herangezogen werden.

Für eine Vielzahl von Verbindungen, auch für Heterocyclen, sind DRE-Werte berechnet worden.<sup>17</sup> Substanzen mit positiver DRE werden als aromatisch klassifiziert, solche mit negativer DRE, die also gegenüber der Referenzverbindung destabilisiert sind, als antiaromatisch, und Verbindungen, die den gleichen Energiegehalt wie das Modell haben, nennt man nicht-aromatisch.

Ein Nachteil des Dewar-Ansatzes zur Bestimmung der Resonanzenergie besteht darin, daß nur zwei Arten von CC-Bindungen berücksichtigt werden, so daß das Verfahren nur für Moleküle anwendbar ist, für die man tatsächlich von einer linearen Referenzstruktur ausgehen kann, da die Bindungsenergie auch von der Verzweigung innerhalb eines Moleküls abhängt. Hess und Schaad schlugen demzufolge ein erweitertes Modell vor, in dem sie verschiedene Bindungen in acyclischen Polyenen unterschieden.

### 1.2.1.3 Hess-Schaad-Resonanzenergie (HSRE)<sup>18</sup>

Um eine genauere Erfassung unterschiedlicher Moleküle zu ermöglichen, klassifizierten Hess und Schaad die Bindungen in acyclischen Polyenen in acht Typen, je nach Anzahl der mit den Kohlenstoffatomen verbundenen Wasserstoffatome. Sie bestimmten die Energien dieser Bindungen im Rahmen der Hückelmethode, wobei sie ein System aus sechs Gleichungen mit acht Unbekannten erhielten. So mußten sie zwei Werte frei wählen und setzten  $E_{H_2C=CH} = E_{H_2C=C} = 2\beta$ . Das hat natürlich zur Folge, daß die angegebenen Bindungsenergien und damit die HSRE-Werte rein formalen Charakter haben. Für die von Hess und Schaad unterschiedenen Bindungen ergeben sich folgende Energien (in  $\beta$ -Einheiten) (Tab. 1.2.1):

Tab. 1.2.1: Bindungsenergien nach Hess und Schaad.<sup>19</sup>

$E_{H_2C=CH} = 2,000$	$E_{HC=CH} = 2,0699$
$E_{H_2C=C} = 2,000$	$E_{HC=C} = 2,1083$
$E_{C=C} = 2,1716$	$E_{HC-CH} = 0,4660$
$E_{HC=C} = 0,4362$	$E_{C-C} = 0,4358$

<sup>17</sup> Vgl. z.B. Minkin et al. [107], 20f; Katritzky et al. 1989 [79].

<sup>18</sup> Vgl. Minkin et al. [107], 12 ff; Hess, Schaad [66].

<sup>19</sup> Minkin et al. [107], 12.

Die Resonanzenergie erhält man nun als Differenz der HMO- $\pi$ -Energie des betreffenden Moleküls und der Summe der Energiebeiträge der einzelnen Bindungen der geeigneten Referenzstruktur:

$$\begin{aligned} \text{HSRE} = E_{\pi}^{\text{M}} - (n_{\text{H}_2\text{C}=\text{CH}} \cdot E_{\text{H}_2\text{C}=\text{CH}} + n_{\text{H}_2\text{C}=\text{C}} \cdot E_{\text{H}_2\text{C}=\text{C}} + n_{\text{C}=\text{C}} \cdot E_{\text{C}=\text{C}} + n_{\text{HC}=\text{C}} \cdot E_{\text{HC}=\text{C}} \\ + n_{\text{HC}=\text{CH}} \cdot E_{\text{HC}=\text{CH}} + n_{\text{HC}=\text{C}} \cdot E_{\text{HC}=\text{C}} + n_{\text{HC}-\text{CH}} \cdot E_{\text{HC}-\text{CH}} + n_{\text{C}-\text{C}} \cdot E_{\text{C}-\text{C}}) \end{aligned} \quad (\text{Gl. 1.2.2})$$

Für **Benzol** ergibt sich somit

$$\text{HSRE} = (8,000 - 3 \cdot 2,0699 - 3 \cdot 0,4660) \beta = \mathbf{0,392} \beta.$$

HSRE-Werte sind für eine große Bandbreite verschiedener Moleküle, auch für heterocyclische berechnet worden, und das Verfahren wurde sogar auf Ionen und Radikale ausgedehnt, was aber einige Schwierigkeiten mit sich bringt, da zusätzliche Parameter eingeführt werden müssen. Desweiteren ist kritisch anzumerken, daß in die Berechnung der HSRE die groben Vereinfachen des Hückelmodells eingehen.

Ein weiteres Schema zur Berechnung der Resonanzenergie, das frei von diesen Schwierigkeiten ist, besteht in einem graphentheoretischen Formalismus zur Bestimmung der sogenannten topologischen Resonanzenergie.

#### 1.2.1.4 Topologische Resonanzenergie (TRE)<sup>20</sup>

Die Berechnung der topologischen Resonanzenergie geht von den Überlegungen der Hückeltheorie aus, nach der die Orbitalenergien aus der Säkulargleichung

$$|(\alpha - \varepsilon_i) / \beta \cdot \mathbf{E} + \mathbf{I}| = 0 \quad (\text{Gl. 1.2.3})$$

erhalten werden können ( $\alpha$ : Coulombintegral,  $\beta$ : Resonanzintegral,  $\varepsilon_i$ : Energie des  $i$ -ten Molekülorbitals,  $\mathbf{E}$ : Einheitsmatrix,  $\mathbf{I}$ : Inzidenzmatrix).<sup>21</sup>

Betrachtet man nun das Molekül als Graph, so kann man ihm ein sog. charakteristisches Polynom

$$P(\mathbf{G}; x) = |x \cdot \mathbf{E} - \mathbf{I}| \quad (\text{Gl. 1.2.4})$$

zuordnen, das offensichtlich eng mit der Säkulargleichung zusammenhängt, denn es gilt

$$|(\alpha - \varepsilon_i) / \beta \cdot \mathbf{E} + \mathbf{I}| = 0 \Leftrightarrow |x_i \cdot \mathbf{E} - \mathbf{I}| = 0,$$

wobei

$$x_i = (\varepsilon_i - \alpha) / \beta \quad (\text{Gl. 1.2.5}).$$

Folglich kann man aus den Wurzeln  $x_i$  des charakteristischen Polynoms des Graphen die  $\pi$ -Energie des entsprechenden Moleküls berechnen. Da die Matrizen  $\mathbf{H} = \alpha \cdot \mathbf{E} + \beta \cdot \mathbf{I}$  und  $\mathbf{I}$  kommutieren, haben sie identische Eigenvektoren. Das bedeutet aber, daß man mit den Eigenvektoren der Inzidenzmatrix  $\mathbf{I}$  die Molekülorbitale bestimmt hat. Die TRE liefert nun den

<sup>20</sup> Vgl. Minkin et al. [107], 14 ff.

<sup>21</sup> Vgl. Abschnitt 1.1.9.

Anteil an der  $\pi$ -Elektronenenergie, der durch die cyclische Konjugation zustande kommt: Zunächst wird graphentheoretisch das charakteristische Polynom

$$P(G; x) = \sum_{n=0}^N a_n x^{N-n} \quad (\text{Gl. 1.2.6})$$

ermittelt, wobei die Koeffizienten  $a_n$  auf der Basis des Sachs-Theorems wie folgt erhalten werden können:

$$a_n = \sum_{s \in S_n} (-1)^{c(s)} 2^{r(s)}, \quad 1 \leq n \leq N, \quad a_0 = 1 \quad (\text{Gl. 1.2.7}).$$

Dabei ist  $N$  die Anzahl der Ecken des Graphen (Atome) und  $S_n$  die Menge aller Sachs-Graphen<sup>22</sup> mit  $n$  Ecken.  $c(s)$  bzw.  $r(s)$  geben die Anzahl der Komponenten bzw. Kreise des Sachs-Graphen an. Aus den Wurzeln  $x_i$  des charakteristischen Polynoms und den Besetzungszahlen  $g_i$  der entsprechenden Orbitale erhält man die  $\pi$ -Energie des interessierenden Moleküls

$$E_{\pi}^M = \sum_{i=1}^N g_i (\beta x_i + \alpha) \quad (\text{Gl. 1.2.8}).$$

Analog kann man das Polynom  $P^R$  für die acyclische Referenzstruktur bestimmen, indem man im Graphen auftretende Kreise nicht berücksichtigt, also bei der Ermittlung der Koeffizienten  $a_n$  stets  $r(s) = 0$  setzt. Aus den Wurzeln  $x_i^{\text{acc}}$  des Referenzpolynoms und den entsprechenden Besetzungszahlen  $g_i^{\text{acc}}$  ergibt sich die  $\pi$ -Energie der Referenzverbindung

$$E_{\pi}^R = \sum_{i=1}^N g_i^{\text{acc}} (\beta x_i^{\text{acc}} + \alpha) \quad (\text{Gl. 1.2.9}),$$

und man erhält schließlich die topologische Resonanzenergie

$$\text{TRE} = E_{\pi}^M - E_{\pi}^R \quad (\text{Gl. 1.2.10}).$$

Unter der Annahme  $g_i^{\text{acc}} = g_i$  ergibt sich

$$\text{TRE} = \sum_{i=1}^N g_i (x_i - x_i^{\text{acc}}) \beta \quad (\text{Gl. 1.2.11}).$$

Für das **Benzol**molekül gilt

$$P(G; x) = x^6 - 6x^4 + 9x^2 - 4 \quad (\text{Gl. 1.1.9}),$$

$$P^R(G; x) = x^6 - 6x^4 + 9x^2 - 2 \quad (\text{Gl. 1.2.12}),$$

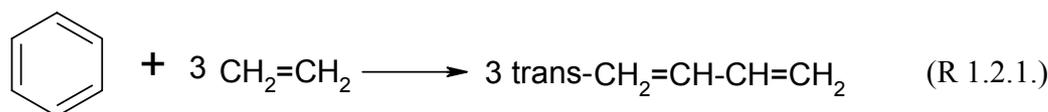
und es ist **TRE = 0,273** $\beta$ .

<sup>22</sup> Ein Graph ist genau dann ein Sachs-Graph, wenn jede Komponente entweder einen vollständigen Graphen  $K_2$  (zwei miteinander verbundene Ecken) oder einen Kreis darstellt.

Die Bestimmung der TRE ist ohne Zweifel ein sehr elegantes Verfahren, aber die Aussagekraft der quantitativen Angaben wird durch die aus dem Hückelmodell einfließenden Vereinfachungen relativiert.<sup>23</sup>

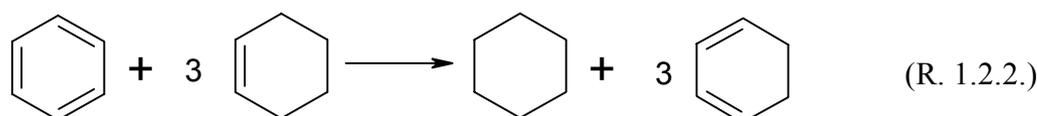
### 1.2.1.5 Homodesmotische Stabilisierungsenergie (HSE)<sup>24</sup>

In der letzten Zeit hat ein weiteres Verfahren zur Bestimmung der Resonanzenergie größere Verbreitung gefunden, bei dem sogenannte homodesmotische Reaktionen betrachtet werden, deren Reaktionsenthalpie als Resonanzenergie angesehen werden kann. Bei diesen Reaktionen zwischen der fraglichen aromatischen Verbindung und anderen, nicht aromatischen kommt es darauf an, daß die Art und Anzahl der verschiedenen Bindungstypen auf der Edukt- und auf der Produktseite genau übereinstimmen. Auf beiden Seiten müssen gleich viele Kohlenstoffatome in gleichem Hybridisierungszustand und mit je gleicher Zahl und Art benachbarter Atome vorhanden sein. So kann dann der Beitrag, der durch die cyclische Delokalisation bindender  $\pi$ -Elektronen ausgemacht wird, gut angenähert werden. Die HSE ist also wie die DRE eine Form der TCRE. Die HSE von **Benzol** kann man z.B. aus folgender Reaktion erhalten:



Für diese homodesmotische Reaktion gilt  $\Delta H = \text{HSE} = 90,8 \text{ kJ/mol (0,94 eV)}$ .

Allerdings sind die möglichen homodesmotischen Reaktionen, die man zur Berechnung der HSE heranziehen kann, nicht eindeutig. So könnte man im Fall des Benzol auch die Reaktion



betrachten, die eine **HSE von 147,3 kJ/mol (1,53 eV)** liefert. (Die Unterschiede könnten auf den Spannungsverhältnissen in den beteiligten Molekülen beruhen.)

Darin zeigt sich bereits, daß auch die Homodesmotische Resonanzenergie mit Problemen behaftet ist, die in der Wahl geeigneter Reaktionspartner als Referenzverbindungen liegen.

<sup>23</sup> Man kann auch TRE-Werte für einzelne Ringe in polycyclischen Verbindungen berechnen, indem man bei der Bestimmung des Referenzpolynoms nur den entsprechenden Kreis wegläßt. Ein großes Problem liegt jedoch darin, daß das Referenzpolynom von einzelnen Ringen in polycyclischen Verbindungen imaginäre Wurzeln haben kann. Ein recht einfaches Beispiel für einen solchen Fall ist Benzocyclobutadien (vgl. Herndon 1982 [63]):

 Es gilt  $P(x; G) = x^8 - 9x^6 + 22x^4 - 16x^2 + 1$ . Möchte man etwa die TRE für den Sechsring berechnen, braucht man das Referenzpolynom für den Graphen G/R6, der aus G durch Weglassen des Sechsrings entsteht. Dieses ist  $P^R(x; G/R6) = x^8 - 9x^6 + 22x^4 - 14x^2 - 1$  und hat zwei imaginäre Wurzeln ( $\pm 0,2534\dots i$ ), was physikalisch keinen Sinn macht, da die Wurzeln eigentlich Energieniveaus entsprechen sollten.

<sup>24</sup> Vgl. Minkin et al. [107], 9f, 29ff; Glukovtsev [53], 133; Schleyer, Jiao [119], 211.

Ein großer Vorteil der HSE besteht darin, daß die schnelle Entwicklung von ab initio Rechnungen auch in solchen Fällen die Bestimmung der HSE erlaubt, in denen experimentelle thermodynamische Daten fehlen. Auch die Behandlung heteroaromatischer und polycyclischer Systeme ist innerhalb dieses Schemas möglich.

### 1.2.1.6 Weitere energetische Kriterien

Bevor nun Indizes für die kinetische Stabilisierung aromatischer Verbindungen diskutiert werden, sollen an dieser Stelle kurz die weiteren energetischen Kriterien angeführt werden, die in einzelnen statistischen Arbeiten<sup>25</sup> über die Zusammenhänge zwischen verschiedenen Aromatizitätskriterien auftauchen, aber nicht zu den wichtigsten und verbreitetsten gehören.

a) Die von Bird verwendete Resonanzenergie (B-RE)<sup>26</sup>

Bird berechnet die in seinen Arbeiten eingesetzten Resonanzenergien (RE) aus Bildungsenthalpien, wobei er ein Laidler-Bindungsenergie-Schema verwendet, sowie einen bestimmten Satz Bindungsenergien.

Für **Benzol** gibt er einen Wert von

$$\mathbf{B-RE = 191,6 \text{ kJ/mol (1,99 eV) an.}}$$

b) Energiekriterium basierend auf Distorsionsenergien nach Jug ( $J-\Delta E/E$ )<sup>27</sup>

Jug et al. führen in ihrer Arbeit aus dem Jahr 1990 ein neues energetisches Kriterium,  $J-\Delta E/E$ , ein, das angibt, wie stabil ein Molekül relativ zum Gleichgewichtszustand gegen Verzerrung in die Kekulé-Struktur ist.  $\Delta E$  ist die Energiedifferenz zwischen der Kekulé- und der Gleichgewichtsstruktur, und  $E$  ist der Energiegehalt der Gleichgewichtsstruktur selbst. Für **Benzol** gilt

$$\mathbf{J-\Delta E/E = 6,8 \cdot 10^{-4}}$$

c) Von Krygowski aus Bindungslängen berechnete Bindungsenergie (K-BE)<sup>28</sup>

Krygowski et al. schlagen für die Behandlung von Benzolringen in polycyclischen Kohlenwasserstoffen einen Bindungsenergie-Index (K-BE) vor, der den gesamten Energiegehalt der CC-Bindungen im Molekül (bzw. Molekülfragment) angibt:

$$\mathbf{K-BE = \sum_{n=1}^N E_n} \quad \text{(Gl. 1.2.13).}$$

<sup>25</sup> Vgl. Kap. 2.2 und 2.3.

<sup>26</sup> Vgl. Bird 1992 [21] u. 1996 [22].

<sup>27</sup> Vgl. Jug, Köster [75].

<sup>28</sup> Vgl. Krygowski et al. [93].

$N$  ist die Anzahl der CC-Bindungen und  $E_n$  die Energie der  $n$ -ten Bindung. Die einzelnen Bindungsenergien  $E_n$  werden in einer semiempirischen Formel aus den Bindungslängen berechnet:

$$E_n = E_1 \cdot \exp[\alpha \cdot (R_1 - R_n)] \quad (\text{Gl. 1.2.14}).$$

Hierbei sind  $R_1$  und  $R_n$  die Längen einer CC-Einfachbindung bzw. der fraglichen Bindung  $n$ ,  $E_1$  ist die Energie einer CC-Einfachbindung und  $\alpha$  eine empirische Konstante. Die Formel ergibt sich durch Kombination einer von Pauling definierten gebrochenen Bindungszahl  $n$  ( $R_n - R_1 = -c \cdot \ln(n)$ ;  $c$ : empirische Konstante) und einer empirischen Regel, die die Bindungsenergie  $E_n$  mit dieser Bindungszahl  $n$  in Beziehung setzt ( $E_n = E_1 \cdot n^p$ ). Es ist  $\alpha = p/k$ . Krygowski et al. gehen von folgenden Werten aus:

$$E_1 = 368,15 \text{ kJ/mol}$$

$$R_1 = 1,533 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 2,255.$$

Für **Benzol** erhalten sie

$$\mathbf{K-BE = 3001,69 \text{ kJ/mol.}}$$

Mit den so berechneten Bindungsenergien und einer eingesetzten Energie von 420,62 kJ/mol für jede CH-Bindung im Molekül können die Enthalpien für die Bildung benzoider Kohlenwasserstoffe aus den Atomen gut reproduziert werden, was für die Zuverlässigkeit der angegebenen Formel spricht. Schwierigkeiten treten dadurch auf, daß die Bindungslängen experimentell oft nicht sehr exakt bestimmt werden können. Ferner stellt die Annahme einer konstanten Energie für die CH-Bindung eine recht grobe Vereinfachung dar, die sich bei Berechnungen der Bildungsenergie von Molekülen, die viele CH-Bindungen enthalten, negativ auswirkt.

### 1.2.1.7 Zwischenfazit: tabellarische Zusammenstellung wichtiger energetischer Aromatizitätskriterien

Tab. 1.2.2: Zusammenstellung wichtiger energetischer Aromatizitätskriterien. (PE = pro Elektron)

	<b>DREPE<sup>1)</sup></b> (in kJ/mol)	<b>HSEPE</b> (in kJ/mol)	<b>HSREPE<sup>1)</sup></b> (in $\beta$ )	<b>TREPE<sup>1)</sup></b> (in $\beta$ )
<b>Benzol</b>	13,97	15,53 <sup>2)</sup>	0,065	0,046
<b>Naphthalin</b>	12,76		0,055	0,039
<b>Pyrrol</b>	3,67	4,25 <sup>3)</sup>	0,039	0,040
<b>Thiophen</b>	4,53	3,73 <sup>3)</sup>	0,032	0,033
<b>Furan</b>	2,99	3,30 <sup>3)</sup>	0,007	0,007
<b>Cyclooctatetraen</b>	-5,21	-14,85 <sup>2)</sup>	-0,060	-0,074
<b>Cyclobutadien</b>	-18,62	-41,55 <sup>2)</sup>	-0,268	-0,307

<sup>1)</sup> Minkin et al. [107], 20.

<sup>2)</sup> Glukovsev [53], 133; Werte für die  $D_{2h}$ - bzw.  $D_{4h}$ -Struktur von Cyclobutadien bzw. Cyclooctatetraen.

<sup>3)</sup> Schleyer et al. 1995 [122], 333.

### 1.2.2 Energetische Kriterien II: kinetische Stabilität

Wie schon in der Einleitung von Abschnitt 1.2.1 gesagt, ist von der thermodynamischen Stabilität einer Verbindung ihre kinetische Stabilität, ihre Reaktivität zu unterscheiden. Dem besonderen Reaktionsverhalten der Aromaten im Vergleich zu normalen ungesättigten Verbindungen wurde schon früh in der Geschichte des Aromatizitätskonzepts Beachtung geschenkt. Es war eines der frühesten, ein sehr wesentliches Kriterium zur Identifizierung aromatischer Verbindungen und ist ein zutiefst chemischer Parameter.<sup>29</sup> Es zeichnet sich durch zwei miteinander in Beziehung stehende Aspekte aus:<sup>30</sup> Der eine betrifft die *Reaktionsgeschwindigkeit* und den *Mechanismus*, der andere die Natur der *Produkte*. Dies erkennt man z.B. beim Vergleich der Bromierung von aromatischen und olefinischen Systemen, die über unterschiedlich hohe energetische Barrieren und zu verschiedenen Produkten führt (vgl. Abb. 1.2.2).

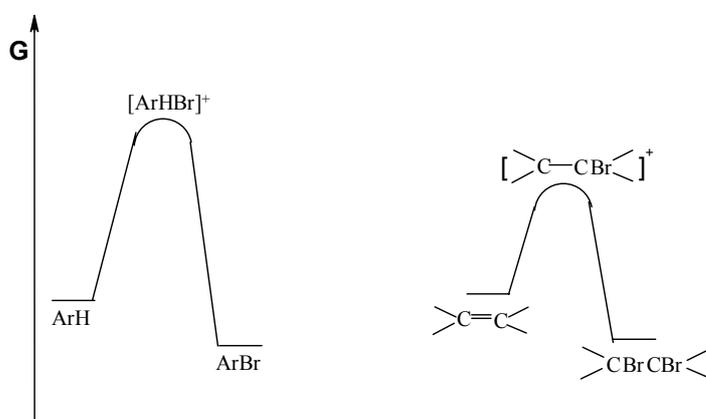


Abb. 1.2.2: Bromierung aromatischer und olefinischer Systeme.<sup>31</sup>

Die Höhe der Barrieren zwischen aromatischem Edukt und dem durch „[...]“ gekennzeichneten Übergangszustand, in dem die aromatische Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen aufgebrochen ist, ist höher als im Fall nicht aromatischer ungesättigter Verbindungen. Aufgrund dieser höheren Aktivierungsenthalpie verlaufen Reaktionen an Aromaten i.d.R. langsamer. Die Größe der *freien Aktivierungsenthalpie*  $\Delta G^\ddagger$  oder die *Geschwindigkeitskonstanten* können also als Maß für die Aromatizität des Edukts dienen (vgl. Unterabschn. 1.2.2.2). Es ist aber schwierig, diesen Effekt quantitativ exakt zu erfassen, denn die Reaktivität wird nicht nur von der Aromatizität, sondern von vielen Faktoren beeinflusst, etwa von Substituenteneffekten (z.B. im reaktiven Phenolat), vom Reaktionspartner, vom Lösungsmittel usw. Auch der Versuch, relative Angaben im Vergleich zu einer olefinischen Referenzverbindung zu machen, ist nicht einfach, da eine geeignete Vergleichssubstanz gefunden werden muß, wobei die Mechanismen der Reaktionen bekannt und weitgehend vergleichbar sein müssen.

<sup>29</sup> Vgl. Abschn. 1.1.3.

<sup>30</sup> Vgl. Lewis, Peters [98], 23 f.

<sup>31</sup> Lewis, Peters [98], 24.

Aromaten tendieren in Reaktionen oft dazu, die elektronische Struktur der cyclischen  $\pi$ -Elektronendelokalisation zu erhalten, die ja auch durch die thermodynamisch-energetischen Kriterien beschrieben wird. So gehen aromatische Verbindungen nur sehr schwer Additionen ein, aber leicht. *elektrophile Substitutionen*. Der Mechanismus kann als aufgeklärt gelten (vgl. Abb. 1.2.3): Zunächst erfolgt Addition eines Elektrophils E an das aromatische System, wobei als Zwischenprodukt ein positiv geladener  $\sigma$ -Komplex entsteht, in dem die cyclische Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen aufgebrochen ist. Die positive Ladung ist über das verbleibende konjugierte Restsystem delocalisiert, wodurch der  $\sigma$ -Komplex energetisch so weit begünstigt wird, daß die Reaktionen ablaufen kann. Andernfalls wäre  $\Delta G^\ddagger_1$  sehr viel größer. Im zweiten Schritt führt die Abspaltung eines Protons zum Substitutionsprodukt, in dem das aromatische System wiederhergestellt ist. Es ist offensichtlich, daß die Aromatizität des Edukts selbst nicht direkt über die Alternative Substitution oder Addition entscheiden kann, denn der erste Schritt, die Addition eines Elektrophils, erfolgt auch bei gewöhnlichen ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Ob dann ausgehend vom Zwischenprodukt Eliminierung eines Protons oder Addition eines Nucleophils erfolgt, hängt nicht mehr vom Edukt ab. Als möglicher Grund für die Bevorzugung der Substitution durch Aromaten wird oft die große thermodynamische Stabilität des Substitutionsprodukts mit regeneriertem aromatischem System gegenüber einem denkbaren „nur“ ungesättigten Additionsprodukt angeführt. Für kinetisch kontrollierte Reaktionen wie z.B. die Nitrierung von Toluol<sup>32</sup> ist aber tatsächlich die Begünstigung des entsprechenden Übergangszustandes mit möglichst weitgehend delokalisiertem Elektronensystem ausschlaggebend. Der Übergangszustand ÜZ 2 zwischen dem  $\sigma$ -Komplex und dem Substitutionsprodukt liegt energetisch viel tiefer als der ÜZ 3 auf dem Weg zum Additionsprodukt. Die Aktivierungsenergie für die Substitution ist also deutlich geringer, die Reaktion verläuft wesentlich schneller.

Der Aussagewert von aus dem Reaktionsverhalten abgeleiteten Aromatizitätskriterien wird dadurch beeinträchtigt, daß das regenerative Verhalten in Substitutionsreaktionen nicht allein typisch für Aromaten ist, sondern z.B. auch bei Carbonsäurederivaten beobachtet wird.<sup>33</sup>

Insgesamt werden kinetische Kriterien hauptsächlich zur qualitativen Unterscheidung aromatischer und nicht- (oder anti-) aromatischer Verbindungen herangezogen; sie können aber kaum aussagekräftige quantitativen Angaben machen, es sei denn, man vergleicht einander sehr ähnliche Strukturen in gleichen Reaktionen.<sup>34</sup>

Verschiedene Kriterien, die die Reaktivität der Aromaten erfassen können, sollen nun genauer dargestellt werden.

---

<sup>32</sup> Vgl. Sykes [130], 50.

<sup>33</sup> Vgl. Maier [101], 136.

<sup>34</sup> Vgl. Minkin et al. [107], 84 f.

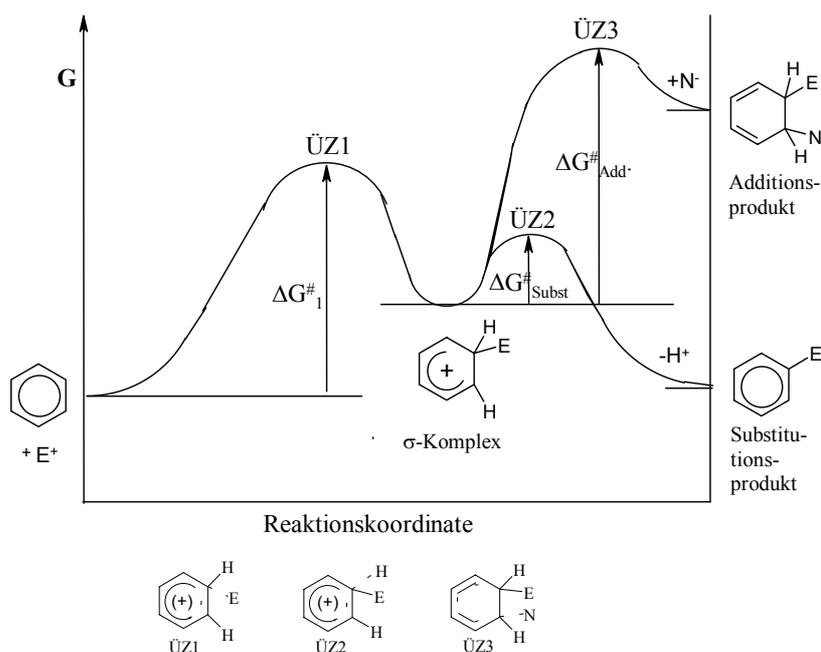


Abb. 1.2.3: Reaktionsmechanismus der Substitution bzw. Addition an Aromaten.<sup>35</sup>

### 1.2.2.1 HOMO-LUMO-Lücke; absolute und relative Härte, $\eta_{abs}$ und $\eta_{rel}$ <sup>36</sup>

In Reaktionen ist die Energiedifferenz zwischen dem **H**ighest **O**ccupied **M**olecular **O**rbital (HOMO) und dem **L**owest **U**noccupied **M**olecular **O**rbital (LUMO) von großer Bedeutung. Ein Aromatizitätskriterium, das hiermit in engem Zusammenhang steht, ist die absolute bzw. relative Härte einer Verbindung.

Die absolute Härte  $\eta$  ist definiert als:

$$\eta = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_v \quad (\text{Gl. 1.2.15}),$$

wobei E die Elektronenenergie, N die Anzahl der Elektronen und v das externe Potential aufgrund der Kerne ist.

Eine gute Näherung ist gegeben durch die Hälfte der Differenz zwischen Ionisierungspotential I und Elektronenaffinität A der Verbindung:

$$\eta = \frac{I - A}{2} \quad (\text{Gl. 1.2.16}).$$

In der Molekülorbitaltheorie ergibt sich somit:

$$\eta = \frac{\epsilon_{\text{LUMO}} - \epsilon_{\text{HOMO}}}{2} \quad (\text{Gl. 1.2.17}),$$

also die Hälfte der HOMO-LUMO-Lücke.

<sup>35</sup> Vgl. Maier [101], 137.

<sup>36</sup> Vgl. Minkin et al. [107], 80 ff; Zhou, Parr [140].

Unter Verwendung des im Zusammenhang mit der TRE diskutierten graphentheoretischen Ansatzes<sup>37</sup> erhält man hieraus wegen  $\varepsilon_i = \alpha + x_i\beta$  (Gl. 1.2.5)

$$\eta = \frac{\beta (x_{\text{LUMO}} - x_{\text{HOMO}})}{2} \quad (\text{Gl. 1.2.18}).$$

Analog kann man die Härte für die acyclische Referenzstruktur bestimmen:

$$\eta_{\text{acc}} = \frac{\beta (x_{\text{LUMO}}^{\text{acc}} - x_{\text{HOMO}}^{\text{acc}})}{2} \quad (\text{Gl. 1.2.19}),$$

und somit ergibt sich die relative Härte gemäß

$$\eta_{\text{rel}} = \eta - \eta_{\text{acc}} \quad (\text{Gl. 1.2.20}).$$

Eine hohe absolute Härte bedeutet eine geringe Reaktivität der Verbindung. Wo man genau die Trennlinie zwischen aromatischen, nicht aromatischen und antiaromatischen Substanzen zieht, ist dabei etwas willkürlich. In der Literatur findet sich basierend auf Vergleichen der Härte mit der Resonanzenergie der Vorschlag, Verbindungen mit einer Härte

$$\eta < -0,15 \beta$$

als *antiaromatisch*, solche mit ungefähr

$$-0,15 \beta \leq \eta \leq -0,25 \beta$$

als *nicht-aromatisch* und die mit

$$\eta > -0,25 \beta$$

als *aromatisch* zu klassifizieren.

Verwendet man die relative Härte, ist die Zuordnung klar: Substanzen mit positiver relativer Härte sind aromatisch, solche mit negativer antiaromatisch, und die mit einer relativen Härte um 0 sind als nicht aromatisch anzusehen.

Wichtig zu erwähnen ist noch, daß die Härten, wie oben dargestellt, auf rechnerischen Wege ermittelt werden können, aber sie sind auch aus den experimentellen Größen der Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität zu erhalten, wobei allerdings die speziell auf die  $\pi$ -Elektronen bezogenen Größen zu nehmen sind.

Für Benzol und Cyclobutadien werden folgende Werte für absolute und relative Härte erhalten (in  $(-\beta)$ -Einheiten) (Tab. 1.2.3):

Tab. 1.2.3: Absolute und relative Härte von Benzol und Cyclobutadien.

<b>Benzol</b>	$\eta = 1,000$	$\eta_{\text{rel}} = 0,482$
<b>Cyclobutadien</b>	$\eta = 0,000$	$\eta_{\text{rel}} = -0,765$

<sup>37</sup> Vgl. Abschnitt 2.2.1.4.

Anzumerken ist, daß die Härte allein kein aussagekräftiges Aromatizitätskriterium sein kann. Für Ethen, eine typische nicht-aromatische Verbindung, z.B. gilt

$$\epsilon_{\text{LUMO}} - \epsilon_{\text{HOMO}} = -2\beta, \text{ also}$$

$$\eta(\text{Ethen}) = \eta(\text{Benzol}) = -\beta.$$

Man muß also andere Kriterien hinzuziehen, wie etwa das geometrische Indiz, daß nur Verbindungen mit cyclisch konjugierten  $\pi$ -Elektronensystemen aromatisch sein können.

### 1.2.2.2 Reaktivitäts-Indizes bestimmter Reaktionen<sup>38</sup>

Um die energetische Differenz zwischen aromatischem Edukt und Übergangszustand in elektrophilen Substitutionen zu schätzen, kann bereits die einfache Hückel-Methode brauchbare Näherungen liefern.<sup>39</sup> Man betrachtet hierbei den  $\sigma$ -Komplex als Modell für den Übergangszustand und berechnet im Hückelmodell seine  $\pi$ -Elektronenergie  $E_{\pi(\sigma)}$ . Im  $\sigma$ -Komplex liegt ein offenkettiges  $\pi$ -System vor, das sich über ein C-Atom weniger erstreckt und aus zwei Elektronen weniger besteht als im Eduktmolekül. Die Differenz zwischen  $\pi$ -Elektronenergie von  $\sigma$ -Komplex und Ausgangsmolekül

$$E_{\text{lok}} = E_{\pi(\sigma)} - E_{\pi} \quad (\text{Gl. 1.2.21})$$

wird als *Lokalisierungsenergie* bezeichnet und entspricht im HMO-Formalismus der Aktivierungsenergie für die Substitution. Als Beispiel sei die elektrophile Substitution am Pyrrol angeführt, die bevorzugt in  $\alpha$ -Position zum Stickstoffatom erfolgt, obwohl die  $\pi$ -Elektronendichte in  $\beta$ -Position höher ist. Berechnungen der entsprechenden Lokalisierungsenergien

$$E_{\text{lok},\alpha} = -2\alpha - 1,933\beta \text{ und}$$

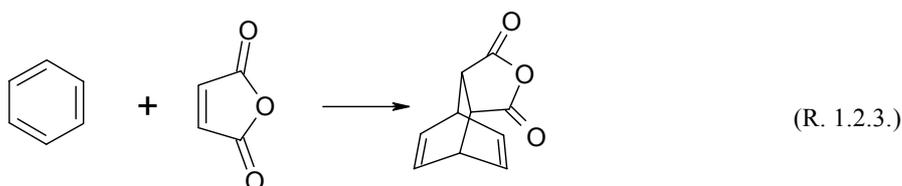
$$E_{\text{lok},\beta} = -2\alpha - 2,299\beta$$

zeigen, daß Substitution in  $\alpha$ -Stellung den geringeren Energieaufwand erfordert. An diesem Beispiel wird deutlich, wie das Reaktionsverhalten vom Übergangszustand, nicht vom Grundzustand gesteuert wird.

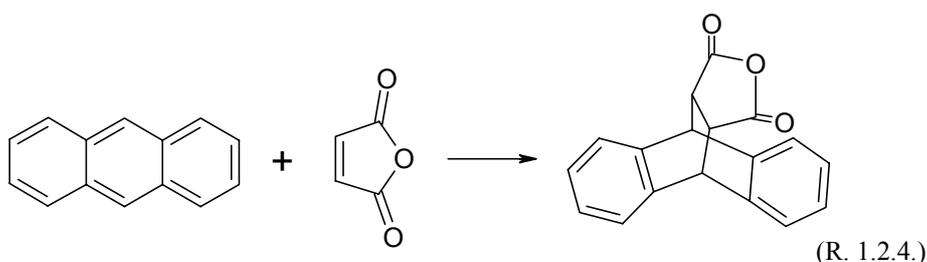
Eine in der Literatur häufig betrachtete Reaktion ist die *Diels-Alder-Reaktion* von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Maleinsäureanhydrid. „Normale“ ungesättigte Verbindungen mit zwei konjugierten CC-Doppelbindungen reagieren mit dem Dienophil Maleinsäureanhydrid in einer [4+2]-Cycloadditionsreaktion, die im Fall benzoider aromatischer Verbindungen zu einer Zerstörung des  $\pi$ -Elektronensextetts führt:

<sup>38</sup> Vgl. Minkin et al. [107], 7, 12, 83ff.

<sup>39</sup> Vgl. Reinhold [114], 176 ff.

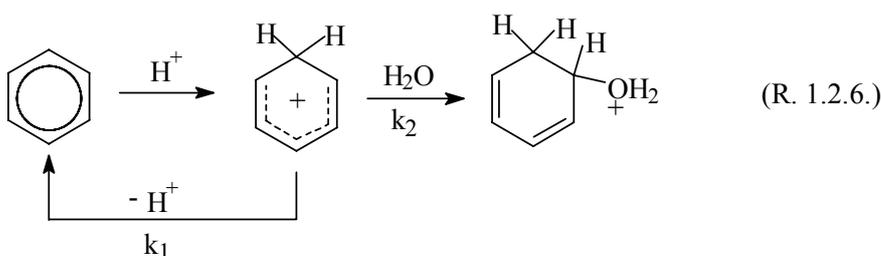
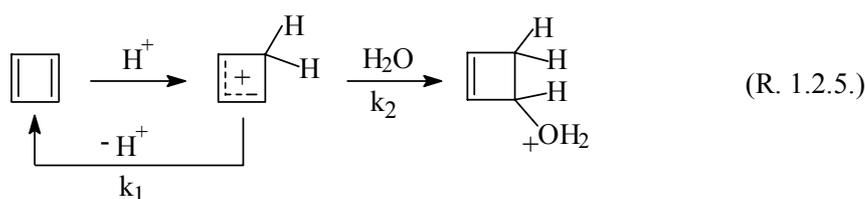


Auch aromatische Verbindungen mit gewissem Dien-Charakter gehen diese Reaktionen ein, wie beispielsweise Anthracen mit seinem mittleren Ring:



Als Index für die kinetische Stabilität bietet sich also z.B. die *Geschwindigkeitskonstante* dieser Diels-Alder-Reaktion zwischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und Maleinsäureanhydrid oder auch die *freie Aktivierungsenthalpie*  $\Delta G^\ddagger$  an. W.C. Herndon z.B. fand für eine Stichprobe aromatischer Verbindungen eine lineare Beziehung zwischen  $\Delta G^\ddagger$  und der Differenz  $\Delta RE$  der Resonanzenergien zwischen aromatischem Reaktand und Adukt.<sup>40</sup>

Weitere interessante Aromatizitätsindizes können aus der Betrachtung *konkurrierender Substitutions- und Additionsreaktionen* erhalten werden. Geht man z.B. vom  $\sigma$ -Komplex aus, der durch die elektrophile Addition eines Protons an ein cyclisch konjugiertes System entsteht, gibt das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für die Abstraktion des Protons bzw. für die Addition eines Wassermoleküls an, inwiefern Substitution gegenüber Addition bevorzugt wird. Für Cyclobutadien und Benzol ergibt sich folgendes Bild:



<sup>40</sup> Vgl. Herndon 1977 [64].

Im ersten Fall ist das *Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten*  $k_1/k_2$   $2,123 \cdot 10^{-24}$ , im zweiten  $1,212 \cdot 10^9$  (bei 25 °C), woran man deutlich das unterschiedliche Reaktionsverhalten der beiden Verbindungen erkennen kann.<sup>41</sup>

Aufbauend auf der Vermutung, daß die Abspaltung des Protons aus dem  $\sigma$ -Komplex umso leichter ist, je größer die positive Ladung im  $\text{CH}_2$ -Gruppen-Orbital  $h$  ist, und daß die Geschwindigkeit des konkurrierenden Additionsvorgangs bestimmt wird durch die maximale Ladungsdichte im C- $p_\pi$ -Atomorbital, wurde ein *Aromatizitätsindex*  $A'$  vorgeschlagen<sup>42</sup>:

$$A' = \frac{\lambda c_h^2 - c_m^2(\text{max})}{\sum c_r^2} \quad (\text{Gl. 1.2.22}).$$

Hierbei ist  $c_r$  der Koeffizient des  $r$ -ten C- $p_\pi$ -Orbitals,  $c_m$  der maximale Koeffizient und  $c_h$  der Koeffizient des pseudo- $\pi$ -Orbitals der  $\text{CH}_2$ -Gruppe.  $\lambda$  ist ein Parameter, dessen Wahl  $\lambda = 1$  für **Benzol**  $A' = 1$  liefert. Für die antiaromatischen  $[4n]$ -Annulene erhält man

$$A' = -\frac{1}{2n} < 0,$$

für lineare Polyene  $\text{C}_{2n}\text{H}_{2n+2}$

$$A' = 0$$

und für die aromatischen  $[4n+2]$ -Annulene

$$A' = \frac{3}{2n+1} > 0.<sup>43</sup>$$

Nachdem nun eine Reihe verschiedener Kriterien vorgestellt worden sind, die die (thermodynamische bzw. kinetische) Stabilität aromatischer Verbindungen quantitativ erfassen, wird das Augenmerk im folgenden Abschnitt auf die Gruppe der Kriterien gerichtet werden, die die geometrische Struktur der Moleküle analysieren.

### 1.2.3 Geometrische Kriterien

Weit verbreitete Vorstellungen über die Geometrie aromatischer Verbindungen besagen, daß Planarität der Moleküle erforderlich sei, um einen möglichst guten Überlapp der  $p_\pi$ -Orbitale und somit eine bessere  $\pi$ -Elektronendelokalisation zu ermöglichen. Diese führe dann zu einem weitgehenden Ausgleich der Längen der CC-Bindungen und einer hochsymmetrischen Molekülstruktur, wie der des regelmäßigen Benzolsechsecks. Geometrische Aromatizitätskriterien sollen folglich erfassen, wie gut derartige Geometrien realisiert sind, wie ähnlich die betreffende Verbindung in geometrischen Aspekten (Bindungslängenausgleich, Planarität,

<sup>41</sup> Vgl. Minkin et al. [107], 83 f.

<sup>42</sup> Vgl. Dixon [35], 614.

<sup>43</sup> Minkin et al. [107], 84.

Stabilität gegen Verzerrung, hochsymmetrische Struktur als Minimum der PES (Potential Energy Surface)) dem idealen Benzolmolekül ist.

Gut veranschaulicht werden können die Unterschiede in der Geometrie aromatischer und antiaromatischer Verbindungen am Beispiel von Benzol und Cyclobutadien: Im Fall des Benzolmoleküls stellt die regelmäßige Sechseckstruktur ein Minimum der Energiekurve dar, wohingegen die  $D_{4h}$ - ${}^1B_{1g}$ -Struktur des Cyclobutadienmoleküls ein instabiler Übergangszustand bei der gegenseitigen Umwandlung der beiden rechteckigen Formen ist (vgl. Abb. 1.2.4):

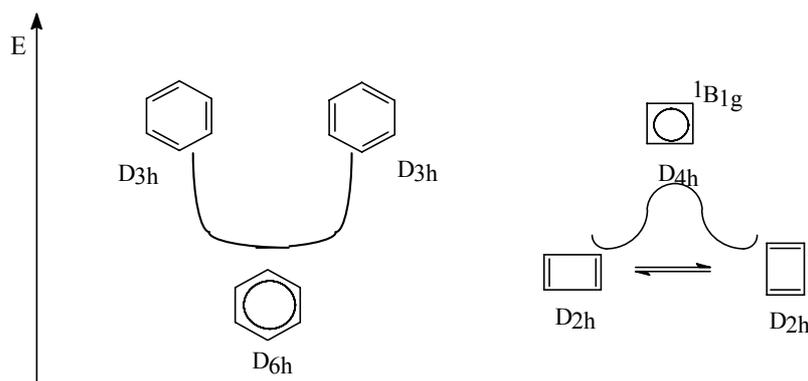


Abb. 1.2.4: PES von Benzol und Cyclobutadien.<sup>44</sup>

Es stellt sich aber die Frage, ob z.B. die regelmäßige Molekülstruktur des Benzols wirklich durch das aromatische  $\pi$ -Elektronensystem hervorgerufen wird. Schon einfache Berechnungen im Rahmen der Hückeltheorie lassen vermuten, daß die gesamte  $\pi$ -Elektronenenergie beim Übergang zur  $D_{3h}$ -Struktur erniedrigt und die  $D_{6h}$ -Struktur durch das  $\sigma$ -Gerüst erzwungen wird.<sup>45</sup>

In den letzten Jahren haben sich verstärkt Shaik et al. diesem Problem gewidmet.<sup>46</sup> Sie sind in ihren Berechnungen zu dem Ergebnis gekommen, daß die  $\pi$ -Elektronen im Benzol in jeder beliebigen geometrischen Struktur des Moleküls durch eine beträchtliche quantenmechanische Resonanzenergie stabilisiert werden, aber gleichzeitig tatsächlich eine Tendenz zur Verzerrung in die  $D_{3h}$ -Struktur haben. Der Ausgleich der Bindungslängen wird durch die  $\sigma$ -Elektronen verursacht.

Somit kann die Frage gestellt werden, ob geometrische Eigenschaften eines Moleküls, die durch die  $\sigma$ -Elektronen hervorgerufen werden, überhaupt als Kriterium für die Aromatizität, die auf der cyclischen Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen beruht, dienen können.<sup>47</sup>

Minkin et al. sind durchaus dieser Ansicht, was sie durch eine getrennte Betrachtung der gesamten  $\pi$ -Elektronenenergie (in  $\beta$ -Einheiten) und der topologischen Resonanzenergie

<sup>44</sup> Vgl. Minkin et al. [107], 40.

<sup>45</sup> Vgl. Minkin et al. [107], 43.

<sup>46</sup> Vgl. Shaik, Hiberty [125]; Shaik et al. 1995 [126] u. 1997 [127].

<sup>47</sup> Vgl. Minkin et al. [107], 47.

(ebenfalls in  $\beta$ -Einheiten) begründen: Während erstere beim Übergang von der  $D_{6h}$ -Struktur des Benzolmoleküls zur  $D_{3h}$ -Struktur günstiger wird, also in absoluten Zahlen zunimmt, nimmt der TRE-Wert von 0,276 auf 0,220 ab, und das bedeutet eine geringere Aromatizität in der verzerrten Molekülstruktur. Im Fall des Cyclobutadiens dagegen sind sowohl die totale  $\pi$ -Energie als auch die TRE in der  $D_{2h}$ -Form günstiger.<sup>48</sup>

Man kann also von folgendem Sachverhalt ausgehen: Das  $\sigma$ -Gerüst bestimmt die hochsymmetrische Struktur des Benzolmoleküls, in die die  $\pi$ -Elektronen hineingezwungen werden. Die durch ihre cyclische Delokalisation verursachte Aromatizität ist dabei im regulären Molekül (geringfügig) größer als sie im verzerrten wäre. Daher haben geometrische Aromatizitätskriterien durchaus ihre Berechtigung, und einige wichtige sollen in den nächsten Unterabschnitten dargestellt werden.

### 1.2.3.1 Julg-Parameter $A$ <sup>49</sup>

Julg und François definierten einen Aromatizitätsindex, der die Abweichung der einzelnen Längen  $n$  peripherer CC-Bindungen vom durchschnittlichen CC-Abstand erfaßt:

$$A = 1 - \frac{225}{n} \sum_r^n \left( \frac{d_r - \bar{d}}{\bar{d}} \right)^2 \quad (\text{Gl. 1.2.23}).$$

$d_r$  bzw.  $\bar{d}$  ist die Länge der  $r$ -ten Bindung bzw. die durchschnittliche Bindungslänge; die empirische Konstante 225 dient zur Skalierung, so daß  $A = 0$  für die Kekulé-Form des Benzolmoleküls mit Bindungslängen von 133 pm bzw. 152 pm ist. Für **Benzol** gilt

$$A = 1,00.$$

Später wurde der Index modifiziert, um der Notwendigkeit einer gleichmäßigen Verteilung der Elektronendichte entlang der Bindungen des Molekülrings Rechnung zu tragen:

$$A = \left[ 1 - \frac{225}{n} \sum_r^n \left( \frac{d_r - \bar{d}}{\bar{d}} \right)^2 \right] \prod_r^n \left[ 1 - \left( \frac{\Delta q_r}{d_r} \right)^2 \right] \quad (\text{Gl. 1.2.24}),$$

wobei  $\Delta q_r/d_r$  der Ladungsgradient über die  $r$ -te CC-Bindung ist.

Diese Formel erwies sich als brauchbar, um die Aromatizität von heterocyclischen Systemen abzuschätzen.

Nachteile des Julg-Parameters liegen darin, daß nur periphere CC-Bindungen erfaßt werden, so daß die Aromatizität einzelner Ringe in polycyclischen Molekülen oder die von Verbindungen wie 1,3,5-Triazin nicht bestimmt werden kann. Ferner erscheint die Wahl der durchschnittlichen Bindungslänge als Bezugspunkt angesichts der Tatsache, daß sie z.B. in Polyazenen mit der Molekülgröße zunimmt als nicht besonders sinnvoll. Diese Probleme können mit anderen Aromatizitätsindizes besser behandelt werden, wie etwa dem HOMA-

<sup>48</sup> Vgl. Minkin et al. [107], 47 f.

<sup>49</sup> Vgl. Julg, François [76]; Minkin et al. [107], 48 f.; Schleyer et al. 1995 [122], 333.

Index, bei dem anstelle der durchschnittlichen die optimale Bindungslänge zugrunde gelegt wird.

### 1.2.3.2 Harmonic Oscillator Model of Aromatic Stability (HOMA)<sup>50</sup>

Der HOMA-Index wurde von Krygowski et al. im Jahr 1972 vorgeschlagen und beruht auf dem Ansatz

$$E_{\text{tot}} = \sum E_{\text{CH}} + \sum E_{\text{cc}} \quad (\text{Gl. 1.2.25})$$

für die Gesamtenergie<sup>51</sup> eines konjugierten Kohlenwasserstoffs, wobei die erste Summe als konstant betrachtet werden kann, da die CH-Bindungsinkremente als recht konstant angenommen werden können. Die Summe der Energien der CC-Bindungen wird mit Hilfe der Theorie des harmonischen Oszillators bestimmt, indem davon ausgegangen wird, daß sie sich zusammensetzt aus dem Energiegehalt der Bindungen im Gleichgewichtszustand und der Deformationsenergie, die dadurch zustande kommt, daß „Einfachbindungen“ harmonisch gestaucht und „Doppelbindungen“ harmonisch gestreckt werden:

$$E_{\text{def}} = -\frac{1}{2} \left[ k_{\text{d}} \sum_{\text{r}} (d_{\text{r}} - d_{\text{d}})^2 + k_{\text{s}} \sum_{\text{r}} (d_{\text{r}} - d_{\text{s}})^2 \right] \quad (\text{Gl. 1.2.26}).$$

$k_{\text{d}}$  und  $k_{\text{s}}$  sind die Kraftkonstanten für Doppel- bzw. Einfachbindung,  $d_{\text{d}}$  und  $d_{\text{s}}$  die Längen der CC-Doppelbindung im Ethen bzw. der CC-Einfachbindung im Ethan, und  $d_{\text{r}}$  ist die Länge der betrachteten Bindung. Minimieren der Deformationsenergie führt auf die optimale Bindungslänge

$$d_{\text{opt}} = (k_{\text{s}}d_{\text{s}} + k_{\text{d}}d_{\text{d}}) / (k_{\text{s}} + k_{\text{d}}) \quad (\text{Gl. 1.2.27}).$$

Mit der Näherung  $k_{\text{d}} = 2k_{\text{s}}$  ergibt sich

$$d_{\text{opt}} = (d_{\text{s}} + 2d_{\text{d}}) / 3 \quad (\text{Gl. 1.2.28}),$$

für die CC-Bindung

$$d_{\text{opt}}^{\text{CC}} = 139,7 \text{ pm},$$

die Bindungslänge im Benzolmolekül.

Der HOMA-Index wird auf dieser Grundlage definiert als

$$\text{HOMA} = 1 - \frac{a}{n} \sum_{\text{r}=1}^n (d_{\text{opt}} - d_{\text{r}})^2 \quad (\text{Gl. 1.2.29}),$$

<sup>50</sup> Vgl. Krygowski, Kruszewski [95]; Krygowski [92]; Minkin et al. [107], 49 f.

<sup>51</sup> Der HOMA-Index könnte auch in die Gruppe der energetischen Kriterien eingeordnet werden, wird aber z.B. von Minkin et al. [107] ebenfalls unter der Überschrift „structural criteria“ behandelt. Krygowski hat in umfangreichen Studien gezeigt, wie man den HOMA-Index in einen geometrischen und einen energetischen Anteil zerlegen kann (vgl. z.B. Krygowski, Cyranski [94]).

wobei  $n$  die Anzahl der CC-Bindungen und  $a$  eine empirische Konstante ist, die so bestimmt wird, daß  $\text{HOMA} = 0$  ist für ein System, in dem die Bindungslängen denen normaler Einfach- bzw. Doppelbindungen entsprechen. Es ergibt sich

$$a = 2[(d_s - d_{\text{opt}})^2 + (d_d - d_{\text{opt}})^2]^{-1} \quad (\text{Gl. 1.2.30})$$

(=  $98,89 \cdot 10^{-4} \text{ pm}^{-2}$  für CC-Bindungen).

Für **Benzol** gilt  $\text{HOMA} = 1$ .

Der HOMA-Index ist also eine Funktion des Ausmaßes der Energie, die aus der Deformation der Bindungslängen vom optimalen Wert resultiert. Er kann auch für einzelne Ringe in polycyclischen Systemen berechnet und ferner auf Verbindungen mit Heteroatomen ausgedehnt werden:

$$\text{HOMA} = 1 - \frac{1}{n} \left[ a^{\text{CC}} \sum_r (d_{\text{opt}}^{\text{CC}} - d_r)^2 + a^{\text{CX}} \sum_r (d_{\text{opt}}^{\text{CX}} - d_r)^2 + a^{\text{CY}} \sum_r (d_{\text{opt}}^{\text{CY}} - d_r)^2 + a^{\text{XY}} \sum_r (d_{\text{opt}}^{\text{XY}} - d_r)^2 \right] \quad (\text{Gl. 1.2.31})$$

### 1.2.3.3 Aromatizitätsindex $\Delta \bar{N}$ nach Pozharskii<sup>52</sup>

Der Index  $\Delta \bar{N}$  gibt den durchschnittlichen Unterschied zwischen den Bindungsordnungen im Molekül an:

$$\Delta \bar{N} = \frac{\sum |\Delta N|}{n} \quad (\text{Gl. 1.2.32})$$

$|\Delta N|$  bezeichnet den Absolutbetrag der Differenz zwischen zwei Bindungsordnungen, und  $n$  ist die Gesamtzahl der Differenzen zwischen allen möglichen Paaren von Bindungsordnungen in den Ringen.

Die Bindungsordnungen  $N$  können durch eine empirische Formel aus den Bindungslängen  $R$  angenähert werden, z.B.

$$N = \frac{a}{R^2} - b \quad (\text{Gl. 1.2.33}).$$

Die Werte für  $a$  und  $b$  sind für verschiedene Bindungen angegeben, z.B. für die CC-Bindung  $a = 6,8$  und  $b = 1,71$ .<sup>53</sup>

Für **Benzol** ergibt sich

$$\Delta \bar{N} = 0.$$

Auch die Aromatizität einzelner Ringe in polycyclischen Systemen kann mit diesem Kriterium bestimmt werden.

<sup>52</sup> Vgl. Minkin et al. [107], 51 f; Katritzky et al. 1989 [79], 9.

<sup>53</sup> Vgl. Bird 1985 [19], 1410.

#### 1.2.3.4 Bird-Index $I_A$ <sup>54</sup>

Der von Bird vorgeschlagenen Aromatizitätsindex ähnelt dem von Pozharskii. Die Variation der Bindungsordnungen wird hier wie folgt beschrieben:

$$V = \frac{100}{\bar{N}} \left( \sum_i^n \frac{(N_i - \bar{N})^2}{n} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Gl. 1.2.34}),$$

wobei  $n$  die Anzahl der Bindungen ist und  $N_i$  die Ordnung der  $i$ -ten Bindung, die wie bei Pozharskii aus den Bindungslängen berechnet wird.  $\bar{N}$  ist die durchschnittliche Bindungsordnung.

Für hochsymmetrische Moleküle ergibt sich

$$V = 0,$$

und für nicht-delokalisierte Kekulésysteme mit alternierenden Einfach- und Doppelbindungen im Fall von Sechsringen

$$V_K = 35$$

und im Fall von Fünfringen

$$V_K = 33,3.$$

Der Aromatizitätsindex  $I$ , der in diesem Modell die Variation der Bindungslängen im Verhältnis zur lokalisierten Struktur angibt, wird definiert als

$$I = 100 \left( 1 - \frac{V}{V_K} \right) \quad (\text{Gl. 1.2.35}).$$

Da die so erhaltenen Werte für unterschiedlich große und kondensierte Ringsysteme nicht vergleichbar sind, hat Bird zunächst vorgeschlagen, die unterschiedlichen Systeme durch einen Index zu unterscheiden ( $I_6$ ,  $I_5$ ,  $I_{5,6}$ ). In einer Arbeit aus dem Jahr 1992 führte er dann einen vereinheitlichten Aromatizitätsindex

$$I_A = 100 \cdot F \left( 1 - \frac{V}{V_K} \right) \quad (\text{Gl. 1.2.36})$$

ein, wobei er den Skalierungsfaktor  $F$  als das Verhältnis der im Rahmen der Hückel-Methode für das jeweilige System berechneten Delokalisierungsenergie zu der des Benzols erhält; für Fünfringe z.B.  $F = 1,235$ .

Für die Bezugsverbindung **Benzol** gilt

$$I_A = 100.$$

Obwohl die beiden Aromatizitätskriterien  $\Delta\bar{N}$  und  $I_A$  von sehr ähnlicher Art sind, bestehen große Diskrepanzen für verschiedene Verbindungen. So sind z.B. Pyridin und Pyrimidin nach

<sup>54</sup> Vgl. Bird 1985 [19]; 1992 [21]; 1996 [22] u. 1997 [20]; Minkin et al. [107], 52.

der  $I_A$ -Skala fast gleich aromatisch ( $I_A = 85,7$  bzw.  $84,3$ ), während aufgrund der  $\Delta\bar{N}$ -Werte Pyridin eine deutlich größere Aromatizität als Pyrimidin haben sollte ( $\Delta\bar{N} = 0,09$  bzw.  $0,16$ ).

### 1.2.3.5 Bond Alternation-Coefficient (BAC)<sup>55</sup>

Um die Unterschiede zwischen den Bindungslängen im Molekül zu erfassen, schlugen Krygowski et al. einen rein geometrischen Index BAC (Bond Alternation Coefficient) vor, der definiert ist als:

$$\text{BAC} = \sum_{i=1}^n (d_i - d_{i+1})^2 \quad (\text{Gl. 1.2.37}),$$

wobei  $n$  die Anzahl der CC-Bindungen im Ring und  $d_i$  die Länge der  $i$ -ten Bindung ist. Hier werden also die quadrierten Längenunterschiede benachbarter Bindungen einfach aufsummiert. Dies macht offensichtlich nur dann Sinn, wenn die verglichenen Moleküle oder Molekülfragmente die gleiche Anzahl eingehender Bindungen haben. Ansonsten sollte man durch die Zahl der Bindungen dividieren. Außerdem können heterocyclische Systeme nicht mit BAC erfaßt werden. Krygowski et al. betrachten in ihrer Arbeit aber nur Sechsringe aus benzoiden Kohlenwasserstoffen. Für **Benzol** erhält man

$$\text{BAC} = \mathbf{0,0 \text{ pm.}}$$

### 1.2.3.6 Ringcurrent-Index (RC)<sup>56</sup>

Jug schlug 1983 einen Index vor, der auf der Größe der minimalen Bindungsordnung in einem cyclischen Molekül beruht. Diese Größe entspricht der schwächsten Bindung, die wiederum eine obere Grenze für die Größe des beim Anlegen eines äußeren Magnetfelds im Molekül induzierten Ringstroms<sup>57</sup> setzt. (Man könnte den RC-Index daher auch im Zusammenhang mit den magnetischen Kriterien diskutieren. In der Literatur wird er aber bei den geometrischen behandelt.) Die Bindungsordnung wurde definiert als gewichtete Summe von Eigenwerten der zwei-Zentren Teile der Dichtematrix des betrachteten Atom-Paars. Für **Benzol** ist

$$\text{RC} = \mathbf{1,751}$$

und für **Cyclobutadien**

$$\text{RC} = \mathbf{0,980.}$$

Ein Vorteil des RC-Indexes (RCI) liegt darin, daß auch polycyclische und nicht planare Systeme erfaßt werden können. Jug nimmt die Bindungsordnungen im Ethan (1,254) und Ethen

<sup>55</sup> Vgl. Krygowski et al. [93], 204.

<sup>56</sup> Vgl. Jug [74]; Jug, Köster [75]; Minkin et al. [107], 52 f.

<sup>57</sup> Vgl. Abschnitt 1.1.10.

(2,155) als Bezugspunkte, und teilt die in seiner Arbeit betrachteten Substanzen in fünf Gruppen ein (vgl. Abb. 1.2.5).<sup>58</sup>

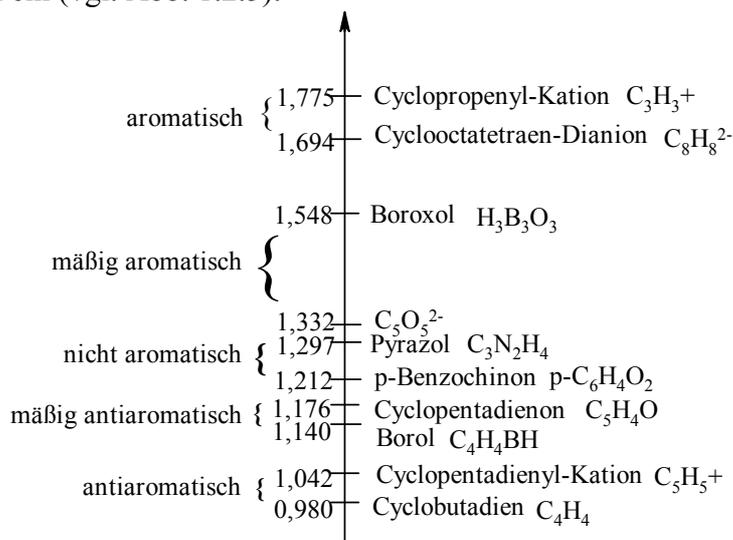


Abb. 1.2.5.: Einteilung von Verbindungen nach dem RC-Index.

In seiner Arbeit aus dem Jahr 1991 führte Jug neben diesem Bindungsordnungskriterium ein sehr ähnliches, auf Bindungswerten basierendes ein,  $RC_v$ . Auch die Valenz wird aus den Elementen der Dichtematrix berechnet, die aber nicht linear, wie im Fall der Bindungsordnung, sondern quadratisch eingehen. Die kleinste Bindungswert im Ring wird als Aromatizitätskriterium genommen. Für **Benzol** ergibt sich

$$RC_v = 1,437,$$

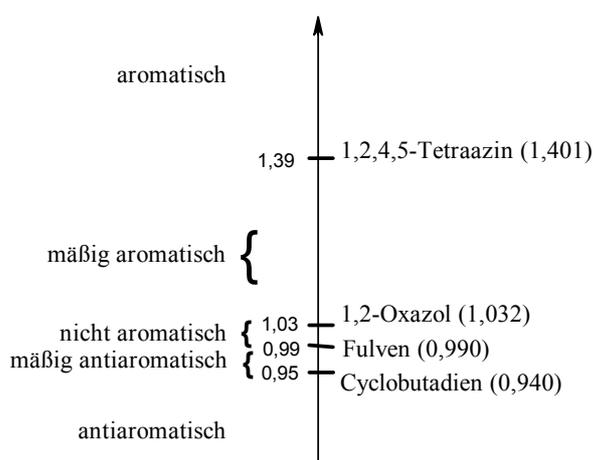
für Cyclobutadien

$$RC_v = 0,94.$$

Jug nimmt wieder eine Einteilung der Verbindungen nach ihrer Aromatizität vor (vgl. Abb. 1.2.6).<sup>59</sup>

<sup>58</sup> Vgl. Jug [74], 1345.

<sup>59</sup> Vgl. Jug, Köster [75], 166.

Abb. 1.2.6 : Einteilung von Verbindungen nach dem  $RC_v$ -Index.

### 1.2.3.7 Longest-Bond-Index (LB)<sup>60</sup>

In Anlehnung an Jugs RC-Index der kleinsten Bindungsordnung nehmen Krygowski et al. bei der Betrachtung benzoider Kohlenwasserstoffe die größte Bindungslänge im Ring als Aromatizitätsindex LB, da die längste Bindung als die schwächste angenommen wird. (Auch dieser Index könnte wie der RCI ebenfalls unter den magnetischen Kriterien eingeordnet werden.)

### 1.2.3.8 Zwischenfazit: tabellarische Zusammenstellung wichtiger geometrische Aromatizitätskriterien

Tab. 1.2.4: Zusammenstellung wichtiger geometrische Aromatizitätsindizes.

	A	HOMA	$\Delta\bar{N}$	$I_A$	RC
<b>Benzol</b>	1,00 <sup>1)</sup>	1,000 <sup>4)</sup>	0,00 <sup>6)</sup>	100 <sup>8)</sup>	1,751 <sup>9)</sup>
<b>Naphthalin</b>	0,90 <sup>1)</sup>	0,930 <sup>4)</sup>	0,18 <sup>7)</sup>	142 <sup>8)</sup>	1,541 <sup>10)</sup>
<b>Pyrrol</b>	0,38 <sup>1)</sup> 0,97 <sup>2)</sup>	0,935 <sup>5)</sup>	0,24 <sup>6)</sup>	85 <sup>8)</sup>	1,464 <sup>9)</sup>
<b>Thiophen</b>	0,67 <sup>1)</sup> 0,95 <sup>2)</sup>	0,906 <sup>5)</sup>	0,25 <sup>6)</sup>	81,5 <sup>8)</sup>	1,450 <sup>9)</sup>
<b>Furan</b>	0,06 <sup>1)</sup> 0,90 <sup>2)</sup>	0,334 <sup>5)</sup>	0,47 <sup>6)</sup>	53 <sup>8)</sup>	1,431 <sup>9)</sup>
<b>Cyclooctatetraen</b>	0,45 <sup>3)</sup>	0,609 <sup>4)</sup>			1,287 <sup>10)</sup>
<b>Cyclobutadien</b>		0,174 <sup>4)</sup>			0,980 <sup>9)</sup>
<b>Cyclopentadienyl</b>	-0,08 <sup>2)</sup>	0,285 <sup>5)</sup>			1,042 <sup>9)</sup>

<sup>1)</sup> van Kerk nach Gl. 1.2.24. <sup>2)</sup> Schleyer et al. 1995 [122], nach Gl. 1.2.23. <sup>3)</sup> Berechnet nach Gl. 1.2.23 mit den Bindungslängen 134 pm und 148 pm (vgl. Vollhardt [133], 1195). <sup>4)</sup> Minkin et al. [107], 53. <sup>5)</sup> Berechnet nach Gl. 1.2.31 mit den optimalen Bindungslängen und Konstanten  $a^{XY}$  aus Krygowski [92], 71 und den experimentellen (außer Cyclopentadienylkation) Bindungslängen aus Schleyer et al. 1995 [122], 333. <sup>6)</sup> Katritzky et al. 1990, Sixteen Familiar [81], 854. <sup>7)</sup> Katritzky et al. 1990, Benzo-fused [80], 871. <sup>8)</sup> Bird 1992 [21], 336. <sup>9)</sup> Jug, Köster [75], 165. <sup>10)</sup> Minkin et al. [107], 53.

<sup>60)</sup> Vgl. Krygowski et al. [93], 204.

## 1.2.4 Magnetische Kriterien

Im Rahmen der geschichtlichen Entwicklung des Aromatizitätsbegriffs wurde das Konzept des in aromatischen Molekülen durch Anlegen eines äußeren Magnetfelds induzierten und aufrechterhaltenen diamagnetischen Ringstroms vorgestellt.<sup>61</sup> In diesem Abschnitt werden nun experimentell zugängliche oder theoretisch berechenbare Kriterien vorgestellt, die diesen Ringstromeffekt quantitativ erfassen können.

### 1.2.4.1 Chemische Verschiebungen in NMR-Spektren<sup>62</sup>

Der Einfluß des durch ein äußeres Magnetfeld in cyclischen Molekülen induzierten Ringstroms auf die chemische Verschiebung in <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurde bereits im geschichtlichen Teil erläutert.<sup>63</sup> Diamagnetische Ringströme bewirken in aromatischen [4n+2]-Annulenen größere δ-Werte für äußere Protonen und kleinere für innere, umgekehrte Effekte im Fall antiaromatischer [4n]-Systeme. Allerdings ist zu beachten, daß die magnetische Abschirmung σ des Kerns A von verschiedenen Größen bestimmt wird. So spielen neben dem Einfluß σ<sub>ring curr</sub><sup>A</sup> des interatomaren Ringstroms auch Beiträge σ<sub>d</sub><sup>AA</sup> und σ<sub>p</sub><sup>AA</sup> eine Rolle, die von diamagnetischen Langevinartigen bzw. paramagnetischen Strömen herrühren, die im Atom A selbst induziert werden. Darüber hinaus gehen die in den mit A verbundenen Atomen B induzierten diamagnetische und paramagnetische Ströme ein, so daß sich insgesamt folgende Abhängigkeit ergibt:

$$\sigma = \sigma_d^{AA} + \sigma_p^{AA} + \sum_{B(\neq A)} \sigma^{AB} + \sigma_{\text{ring curr}}^A \quad (\text{Gl. 1.2.38}).$$

Nur der letzte Term in dieser Gleichung macht den besonderen Charakter der chemischen Verschiebungen aromatischer oder antiaromatischer Verbindungen aus, die anderen sind von lokaler Art.

Der Einsatz der chemischen Verschiebung als brauchbares quantitatives Aromatizitätskriterium wird ferner dadurch erschwert, daß diese in heterocyclischen und geladenen Molekülen auch von der ungleichen Verteilung der Elektronendichte abhängt. So ergibt sich z.B. durch Berechnungen eine völlig außergewöhnliche <sup>1</sup>H-chemische Verschiebung für ein H-überbrücktes nicht-aromatisches Ethylkation von –14 ppm.<sup>64</sup> Systeme wie die interessanten Fullerene, die über keine Wasserstoffatome verfügen, können mit dieser Methode gar nicht erfaßt werden.

Auch chemische Verschiebungen in <sup>13</sup>C-NMR-Spektren können betrachtet werden, doch auch in diesen Fällen ist der Einfluß des Ringstroms auf die magnetische Abschirmung relativ

<sup>61</sup> Vgl. Abschn. 1.1.10.

<sup>62</sup> Vgl. Minkin et al. [107], 71 ff.

<sup>63</sup> Vgl. Abschn. 1.1.10.

<sup>64</sup> Vgl. Schleyer, Jiao [119], 212.

gering, und kann nur durch Vergleich mit geeigneten Referenzverbindungen abgeschätzt werden.<sup>65</sup>

Katritzky et al. und Bird verwenden in ihren Arbeiten, in denen sie die Aromatizität von Heterozyklen analysieren, <sup>15</sup>N-chemische Verschiebungen.

#### 1.2.4.2 Magnetische Suszeptibilität, $\chi_M$ <sup>66</sup>

Die magnetische Suszeptibilität beschreibt das Verhalten einer Verbindung im äußeren Magnetfeld. Beim Anlegen eines Magnetfeldes der Stärke  $H_0$  wird in den Molekülen eine *molare Magnetisierung*  $M$  induziert, für die gilt:

$$M = \chi_M \cdot H_0 \quad (\text{Gl. 1.2.39}).$$

$\chi_M$  ist die sogenannte *molare magnetische Suszeptibilität*. Verbindungen mit

$$\chi_M < 0$$

heißen *diamagnetisch*, solche mit

$$\chi_M > 0$$

*paramagnetisch*. Erstere werden vom äußeren magnetischen Feld abgestoßen, letztere hineingezogen. Die Suszeptibilität korreliert in vielen Fällen mit der Zahl der Elektronen im System und dem Volumen, das diese effektiv einnehmen. Daraus folgt z.B., daß die molare Suszeptibilität von der Größe der Moleküle abhängt. Sie ist ferner abhängig von der Abweichung des Systems von sphärischer oder zylindrischer Symmetrie und von der inversen Energie der Elektronenübergänge innerhalb des Systems. Der Beitrag des in cyclisch konjugierten Molekülen der Fläche  $F$  durch das Magnetfeld induzierten Ringstroms  $I$  zur Suszeptibilität einer Verbindung ist bekannt als „*London-Suszeptibilität*“,  $\chi_L$ :

$$\chi_L = \frac{I \cdot F}{c \cdot H_0} \quad (\text{Gl. 1.2.40})$$

( $c$ : Lichtgeschwindigkeit,  $c \approx 3 \cdot 10^8$  m/s).

Ist dieser durch den Ringstrom verursachte Beitrag negativ, spricht man von einem *diamagnetischen* Ringstrom und nennt die Moleküle, die einen solchen Ringstrom aufrecht erhalten, *diatrop*. Sie werden aufgrund dieses Aromatizitätskriteriums als aromatisch klassifiziert. Umgekehrt sind Moleküle mit *paramagnetischem* Ringstrom (sog. *paratrope* Systeme) als antiaromatisch einzuordnen.

Die quantitative Bestimmung der Aromatizität im Rahmen des Ringstrom-Modells wird durch zwei Tatsachen kompliziert. Zum einen beruhen die experimentell ermittelbaren Werte der magnetischen Suszeptibilität, ihrer Anisotropie und Exaltation (Erhöhung im Vergleich zu einer nicht aromatischen Referenzstruktur) (s. Unterabschn. 1.2.4.3 und 1.2.4.4), und auch der

<sup>65</sup> Vgl. Minkin et al. [107], 73.

<sup>66</sup> Vgl. Dauben et al. 1971 [33], 169ff; Minkin et al. [107], 64f.

chemischen Verschiebungen in NMR-Spektren (s. Unterabschn. 1.2.4.1) nicht notwendig allein auf dem Ringstromeffekt, und zum anderen hängen die Resultate der Berechnungen von Ringstromintensitäten vom verwendeten Rechenschema ab, so daß insbesondere bei Verbindungen an der Grenze zwischen aromatisch und antiaromatisch mitunter widersprüchliche Aussagen erhalten werden, wofür das C<sub>60</sub>-Fulleren ein schönes Beispiel ist.<sup>67</sup> Geht man bei der Berechnung der London-Suszeptibilität davon aus, daß die Benzolringe im idealisierten C<sub>60</sub>-Molekül D<sub>6h</sub>-Struktur haben, ergibt sich insgesamt eine schwach paramagnetische  $\pi$ -Elektronen-Ringstrom-Suszeptibilität. Theoretische Berechnungen finden aber, daß die Bindungen zwischen zwei Sechsringen kürzer sind als die zwischen Fünf- und Sechsring. Sind  $\beta_1$  bzw.  $\beta_2$  die entsprechenden Resonanzintegrale, so gilt wahrscheinlich  $1,0 < \beta_1/\beta_2 < 1,3$ , und bereits bei einem Verhältnis von 1,02 ergibt sich ein Vorzeichenwechsel der magnetische Suszeptibilität, wonach C<sub>60</sub> dann schwach diatrop sein sollte.

### 1.2.4.3 Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität $\chi_{anis}$ <sup>68</sup>

Die magnetische Suszeptibilität kann als Summe aus den Komponenten der drei orthogonalen Raumrichtungen dargestellt werden:

$$\chi_M = 1/3 (\chi_{xx} + \chi_{yy} + \chi_{zz}) \quad (\text{Gl. 1.2.41}),$$

wobei z die zur Molekülebene senkrechte Richtung bezeichnet. Für benzoide Aromaten ist nun der  $\chi_{zz}$ -Wert betragsmäßig deutlich größer als die anderen beiden, so daß man als Aromatizitätskriterium die magnetische Anisotropie  $\chi_{anis}$  definieren kann:

$$\chi_{anis} = \chi_{zz} - 1/2 (\chi_{xx} + \chi_{yy}) \quad (\text{Gl. 1.2.42}).$$

Verbindungen mit  $-\chi_{anis} > 0$  sind folglich als aromatisch zu klassifizieren.<sup>69</sup>

Dieses Kriterium für die Aromatizität einer Substanz ist insofern problematisch, als daß die gesamte Anisotropie nicht allein durch den diamagnetischen Ringstrom verursacht wird, sondern auch durch lokale Beiträge der  $\pi$ -Bindungs-Anisotropie, durch die magnetische Anisotropie der CC- und CH- $\sigma$ -Bindungen und durch Anisotropie aufgrund lokaler paramagnetischer Ströme. Im Fall des **Benzols** z.B. muß etwa die Hälfte der magnetischen Anisotropie solchen lokalen Beiträgen zugeschrieben werden ( $\chi_{anis} = -59,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ;  $\chi_{anis(\text{nonlocal})} = -35,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ).<sup>70</sup>

Desweiteren ist die direkte experimentelle Bestimmung der Anisotropie schwierig und nur für eine begrenzte Zahl von Verbindungen möglich, während indirekte Abschätzungen nur unsichere Ergebnisse liefern.

<sup>67</sup> Vgl. Elser, Haddon [37].

<sup>68</sup> Vgl. Dauben et al. 1971 [33], 171 ff; Minkin et al. [107], 67 ff; Garratt, Vollhardt [49], 28.

<sup>69</sup> Das Vorzeichen wird in der Literatur teilweise unterschlagen, ist aber erforderlich, da die  $\chi$ -Werte ja negative Größen sind. Eine andere Möglichkeit wäre, in der Definition der Anisotropie die Beträge der einzelnen Komponenten zu verwenden; dann hätte man als Aromatizitätskriterium tatsächlich  $\chi_{anis} > 0$ .

<sup>70</sup> Vgl. Flygare 1973 [45], 7966.

Jug et al. verwenden in ihrer Arbeit von 1991<sup>71</sup> die z-Komponente der diamagnetischen Suszeptibilität eines Systems aus  $n_\pi$   $\pi$ -Elektronen,

$$\chi_{zz}^\pi / n_\pi$$

als Aromatizitätskriterium.

Eine andere Möglichkeit, quantitative Angaben über Aromatizität einer Substanz aus ihren magnetischen Eigenschaften zu erhalten, besteht im Vergleich der molaren Suszeptibilität der fraglichen Verbindung mit der einer nicht aromatischen Referenzstruktur.

#### 1.2.4.4 Exaltation der magnetischen Suszeptibilität, $\Lambda$ <sup>72</sup>

Schon um 1910 hatte Pascal beobachtet, daß Benzol und seine Derivate betragsmäßig größere magnetische Suszeptibilitäten zeigen als aufgrund der Suszeptibilitäten gewöhnlicher ungesättigter Verbindungen zu erwarten wäre.<sup>73</sup> Dies führte zu der Idee, analog zur Definition der Resonanzenergie, die Exaltation (Erhöhung)  $\Lambda$  der magnetischen Suszeptibilität als Differenz zwischen der tatsächlichen molaren Suszeptibilität einer Substanz und der für ein hypothetisches Cyclopolyen ohne Ringstrom berechneten ( $\chi'_M$ ) zu definieren:

$$\Lambda = \chi_M - \chi'_M \quad (\text{Gl. 1.2.43})$$

$\chi'_M$  wird in einem additiven Schema aus den Suszeptibilitäten  $\chi_i$  der einzelnen Strukturelemente des Moleküls berechnet,

$$\chi'_M = \sum_i f_i \chi_i \quad (\text{Gl. 1.2.44}),$$

wobei  $f_i$  angibt, wie oft das entsprechende Strukturelement im Molekül enthalten ist. Für diese Abschätzung sind im wesentlichen zwei Methoden verbreitet: das System von Pascal<sup>74</sup>, in dem jeder Atomsorte ein grundlegender Wert zugeordnet wird, und das semi-empirischen Inkrement-System von Haberditzl, das auf quantenmechanisch berechneten Inkrementen für Rumpfelektronen und freie Elektronenpaare und auf unter Berücksichtigung von Nachbarbindungseffekten empirisch ermittelten Bindungselektronen-Inkrementen aufbaut.<sup>75</sup>

Verbindungen mit einer Exaltation der magnetischen Suszeptibilität von

$$-\Lambda > 0^{76}$$

sind aufgrund dieses Kriteriums also als aromatisch zu klassifizieren, solche, für die umgekehrt

<sup>71</sup> Vgl. Jug, Köster [75].

<sup>72</sup> Vgl. Minkin et al. [107], 68 f; Dauben et al. 1971 [33], 171 ff; Dauben et al. 1969 [32].

<sup>73</sup> Vgl. Pascal [110].

<sup>74</sup> Vgl. Pascal [110].

<sup>75</sup> Vgl. Haberditzl.

<sup>76</sup> Ähnlich wie im Fall der Anisotropie findet man in der Literatur fast überall das Kriterium  $\Lambda > 0$ , wobei  $\Lambda$  dann in der Einheit  $-10^{-6} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$  angegeben wird. Korrekt ist also eigentlich die Formulierung  $\Lambda < 0$  bzw.  $-\Lambda > 0$ , oder man muß bei der Definition von den Absolutbeträgen der Suszeptibilitäten ausgehen.

$$-\Lambda < 0$$

gilt, sind antiaromatisch.

Dauben et al. stellen einen interessanten theoretischen Zusammenhang zwischen der Exaltation der magnetischen Suszeptibilität und dem durch den induzierten Ringstrom verursachten Beitrag zur molaren Suszeptibilität  $\chi_M$  aromatischer Verbindungen, der London-Suszeptibilität,  $\chi_L$ , her<sup>77</sup>: Da sich der London-Diamagnetismus aromatischer Substanzen durch einen großen Betrag in der z-Komponente und vernachlässigbar kleine in den anderen auszeichnet, kann er aus dem Beitrag der z-Komponente der gesamten Suszeptibilität absepariert werden

$$\chi_M = \frac{1}{3}(\chi_{xx} + \chi_{yy} + \chi_{zz} + \chi_L) \quad (\text{Gl. 1.2.45}).$$

Unter der Annahme, daß sich aromatische Verbindungen von normalen Polyenen nur durch den Ringstrom unterscheiden, sollte die Differenz der entsprechenden molaren Suszeptibilitäten gerade im Beitrag der London-Suszeptibilität bestehen, also

$$\chi_M - \chi'_M = \frac{1}{3}\chi_L \quad (\text{Gl. 1.2.46}).$$

Demzufolge ist eine annähernde Proportionalität zwischen der Exaltation der magnetischen Suszeptibilität und dem London-Diamagnetismus gemäß

$$\frac{1}{3}\chi_L = \Lambda \quad (\text{Gl. 1.2.47})$$

zu erwarten. Berechnungen ergeben für **Benzol** Werte von

$$\chi_L = -30 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ und}$$

$$\Lambda = -13,7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1},$$

woraus wiederum folgen würde

$$\chi_L = -41 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1},$$

was zeigt, daß dieses theoretische Verhältnis nur grobe Abschätzungen liefert, die nicht überbewertet werden dürfen.

#### 1.2.4.5 Nucleus Independent Chemical Shifts (NICS)<sup>78</sup>

Ein großer Nachteil der Kriterien der magnetischen Suszeptibilität, ihrer Anisotropie und Exaltation liegt darin darin, daß sie von der Molekülgröße abhängen, so daß man die Aromatizität unterschiedlich großer Ringe nicht direkt miteinander vergleichen kann. Deshalb schlugen Schleyer et al. 1996 vor, als neues Aromatizitätskriterium die absolute magnetische Abschirmung, berechnet im Ringzentrum, zu verwenden. Mit geeigneten quantenmechanischen

<sup>77</sup> Vgl. Dauben et al. 1969 [32], 1995 f.

<sup>78</sup> Vgl. Schleyer et al. 1996, NICS [121].

Programmen ist diese Berechnung möglich. Aromatische Verbindungen haben negative NICS-Werte, anti-aromatische positive.

Ein Vorteil der NICS-Werte liegt sicher darin, daß sie nur geringe Abhängigkeit von der Ringgröße zeigen und auch die Bewertung der (Anti)Aromatizität einzelner Ringe in polycyclischen Systemen ermöglichen. So ergibt sich z.B. für das C<sub>60</sub>-Fullerenmolekül ein duales Bild: Die Sechsringe (−6,8 ppm) zeigen mäßig aromatischen, die Fünfringe (5,4 ppm) leicht antiaromatischen Charakter.

Etwas merkwürdig erscheinen mir Ergebnisse, die z.B. nahelegen, daß Furan (−12,3 ppm) nach dem NICS-Kriterium aromatischer wäre als **Benzol (−9,7 ppm)**. Auch die Tatsache, daß sich NICS-Werte für D<sub>6h</sub>-Benzol und die D<sub>3h</sub>-Kekulé-Struktur kaum unterscheiden (für die Kekulé-Struktur mit den zentralen Bindungslängen des 1,3,5-Hexatriens, 135 pm bzw. 144,9 pm ist NICS = −9,1 ppm), paßt nicht in die von anderen Aromatizitätskriterien nahegelegten Vorstellungen, nach denen Kekulé-Benzol gerade nicht aromatisch sein sollte.

Neben den Problematiken, daß NICS eine praktisch nicht meßbare Eigenschaft ist und daß lokale Informationen der Bindungen im Ring zum Gesamteffekt eines Ringstroms von  $\pi$ -Elektronen addiert werden, sehen Katritzky et al.<sup>79</sup> einen weiteren Nachteil dieses Kriteriums in der Abhängigkeit der Werte von dem den Rechnungen zugrunde gelegten Basissatz. Dazu ist anzumerken, daß sich die absoluten Zahlenwerte in den zwei von Schleyer et al. durchgeführten Berechnungen mit verschiedenen Basissätzen zwar unterscheiden, aber sehr hoch korrelieren (Korrelationskoeffizient 0,997).

#### 1.2.4.6 Zwischenfazit: tabellarische Zusammenstellung wichtiger magnetischer Aromatizitätskriterien

Tab. 1.2.5: Zusammenstellung wichtiger magnetische Aromatizitätskriterien.

	$\chi_M^a$	$\chi_{anis}^a$	$\Lambda^a$	$\delta\text{-}^1\text{H-NMR}^b$	NICS <sup>b</sup>
<b>Benzol</b>	54,8 <sup>1)</sup>	59,7 <sup>2)</sup>	13,7 <sup>1)</sup> 15,1 <sup>2)</sup>	7,37 <sup>4)</sup>	-11,5 <sup>5)</sup>
<b>Naphthalin</b>	91,9 <sup>1)</sup>	119,9 <sup>2)</sup>	30,5 <sup>1)</sup> 31,1 <sup>2)</sup>		-9,9 <sup>5)</sup>
<b>Pyrrrol</b>	47,6 <sup>1)</sup>	42,4 <sup>2)</sup>	10,2 <sup>1)</sup> 14,5 <sup>2)</sup>		-15,1 <sup>5)</sup>
<b>Cyclooctatetraen</b>	53,9 <sup>1)</sup>		-0,9 <sup>1)</sup>	5,68 <sup>4)</sup>	30,1 <sup>5)</sup>
<b>[16]-Annulen</b>	105 ± 2 <sup>1)</sup>		-5 <sup>1)</sup>	äuß.: 5,40 <sup>4)</sup> in.: 10,43 <sup>4)</sup>	
<b>Cyclopentadienyl</b>		-58,1 <sup>3)</sup>	-32,6 <sup>3)</sup>		
<b>Heptalen</b>	72 ± 7 <sup>1)</sup>		-6 <sup>1)</sup>		22,7 <sup>5)</sup>

<sup>a</sup> Angaben in der Einheit  $-10^{-6}\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$ . Die oberen  $\Lambda$ -Werte wurden mit den Parametern von Haberditzl berechnet, die unteren mit denen von Pascal. <sup>b</sup> in ppm

<sup>1)</sup> Dauben et al. 1971 [33], 182 f. <sup>2)</sup> Minkin et al. [107], 69. <sup>3)</sup> Schleyer et al. 1995 [122], 333. <sup>4)</sup> Minkin et al. [107], 72. <sup>5)</sup> Schleyer et al. 1996, NICS [121], 6318; Cyclooctatetraen in planarer D<sub>4h</sub>-Struktur.

<sup>79)</sup> Vgl. Katritzky et al., unveröffentlicht [83].

### 1.2.5 Sonstige Kriterien

In diesem fünften Abschnitt werden weitere Aromatizitätskriterien vorgestellt, die von typischen physikalischen Eigenschaften aromatischer Verbindungen ausgehen, der Polarisierbarkeit, dem Schwingungsverhalten und der Anregung der  $\pi$ -Elektronen durch UV-Strahlung. Da sie mit der Elektronenverteilung im Molekül zusammenhängen, können sie als Indikator für Aromatizität angesehen werden, jedoch dürfen quantitative Aussagen nicht überschätzt werden, da die gemessenen Effekte nicht nur auf der für den aromatischen Charakter verantwortlichen cyclischen  $\pi$ -Elektronendelokalisation beruhen.

#### 1.2.5.1 Anisotropie der Polarisierbarkeit, $I_1$ <sup>80</sup>

Das Ausmaß der Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen kann nach einem Vorschlag von Bulgarevich et al. mit Hilfe des Tensors der optischen Polarisierbarkeit eines Moleküls abgeschätzt werden. Zieht man von der gesamten Polarisierbarkeit des Moleküls in der Ebene des  $\pi$ -Systems,  $(b_{11} + b_{22})_{\text{Mol}}$ , den durch das  $\sigma$ -System verursachten Beitrag  $(b_{11} + b_{22})^{\sigma}$  ab, so erhält man unter der Annahme eines additiven Zusammenhangs den Wert  $(b_{11} + b_{22})_{\text{Mol}}^{\pi}$ , der die Neigung der Elektronen zur Verzerrung unter einem angelegten elektrischen Feld angibt. Diese ist um so stärker, je größer das Ausmaß der Delokalisierung ist. Division durch die Anzahl der endocyclischen Bindungen und den entsprechenden Wert für Benzol liefert eine normierte Größe:

$$I_1 = \frac{6 \cdot (b_{11} + b_{22})_{\text{Mol}}^{\pi}}{n \cdot (b_{11} + b_{22})_{\text{Benzol}}^{\pi}} \quad (\text{Gl. 1.2.48}).$$

Allerdings muß erwähnt werden, daß  $I_1$ -Werte für acyclische konjugierte Polyene von Null verschieden sind, was bedeutet, daß dieser Index nicht ausschließlich die cyclische Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen erfaßt.

#### 1.2.5.2 Schwingungsspektren

Schwingungsspektren wie *IR- und Raman-Spektren* ermöglichen Aussagen über die Molekülgeometrie. So wurde ein erster überzeugender Hinweis auf die  $D_{6h}$ -Symmetrie des Benzolmoleküls von Ingold et al. geliefert: Sie zeigten, daß ein ebener regulärer Benzolsechseck zwanzig Grundschnwingungen haben müsse ( $2 a_{1g}$ ,  $a_{2g}$ ,  $a_{2u}$ ,  $2 b_{1u}$ ,  $2 b_{2g}$ ,  $2 b_{2u}$ ,  $e_{1g}$ ,  $3 e_{1u}$ ,  $4 e_{2g}$ ,  $2 e_{2u}$ ).<sup>81</sup> Von diesen können aber nur die IR-aktiv sein, für die wenigstens eines der drei Übergangsmomente

$$\int \phi_{a,\text{vib}} \{x, y, z\} \phi_{e,\text{vib}} dV$$

<sup>80</sup> Vgl. Minkin et al. [107], 88 f; Katritzky et al. 1989 [79], 11.

<sup>81</sup> Vgl. Garratt, Vollhardt [49], 24.

von Null verschieden ist.  $\phi_{a,vib}$  bzw.  $\phi_{e,vib}$  sind die Ortsanteile der Elektronenzustandsfunktion für den Anfangs- bzw. Endzustand des Übergangs.  $\{x, y, z\}$  bezeichnen die Komponenten des Ortsvektors.

Raman-aktiv ist eine Schwingung, für die mindestens eines der sechs Übergangsmomente

$$\int \phi_{a,vib} \{x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz\} \phi_{e,vib} dV$$

ungleich Null ist.  $\{x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz\}$  bezeichnen die Komponenten des Polarisierbarkeitstensors.

Im Fall des Benzolmoleküls sollten diesen *Auswahlregeln* zufolge vier der Grundschnwingungen IR-aktiv ( $a_{2u}$ ,  $3 e_{1u}$ ) und sieben Ramanaktiv ( $2 a_{1g}$ ,  $e_{1g}$ ,  $4 e_{2g}$ ) sein, was durch das Experiment bestätigt wird.

Da die Spektren Aussagen über die Geometrie der Moleküle erlauben, könnten sie indirekt damit auch auf mögliche Aromatizität hinweisen, aber wie sie unmittelbar ein quantitatives Aromatizitätskriterium liefern können, erschien lange fraglich.<sup>82</sup>

Galembeck<sup>83</sup> et al. veröffentlichten 1993 eine Studie, in der sie die durchschnittlichen Intensitäten und Frequenzen der CH-Streck- und Deformationsschwingungen einfacher Heterocyclen analysierten. Ein Vergleich mit anderen Aromatizitätskriterien führte sie zu dem Schluß, daß aromatischere Verbindungen zu größeren Streckungsintensitäten und kleineren Deformationsintensitäten, sowie kleineren Streck- und Deformationsfrequenzen tendieren, so daß diese Daten als Aromatizitätskriterien dienen könnten. Ferner berechneten sie die durchschnittlichen Schwingungs-Ladungen  $q_H$  an den Wasserstoffatomen und stellten fest, daß diese bei den aromatischeren Molekülen im Schnitt geringer sind. Eine geringere Ladung am Wasserstoffatom bedeutet eine schwächere Bindungsstärke der entsprechenden CH-Bindung.<sup>84</sup> Da nach dem *Hookeschen Gesetz* die Frequenz  $\nu$  der Schwingung umso größer ist, je größer die Kraftkonstante  $k$  der Bindung und je kleiner die reduzierte Masse  $\mu$  der Atome ist,

$$\nu \sim \sqrt{k/\mu},$$

läßt sich die geringere Schwingungsfrequenz erklären. Eine Erklärung für die Vergrößerung der Intensitäten der Streckschwingungen ist im Rahmen eines einfachen Modells möglich, nach dem diese Intensitäten annähernd proportional zum Quadrat des Ausdrucks

$$q_H + r_{CH} (\partial q / \partial r_{CH})$$

sind, wobei die  $r_{CH}$  die Gleichgewichtslänge der CH-Bindung ist und  $q_H$  die phänomenologische Schwingungs-Ladung am Wasserstoffatom darstellt. Die Ableitung  $\partial q_H / \partial r_{CH}$  beschreibt, wie sich diese Ladung bei Änderungen der Bindungslänge verändert.<sup>85</sup>

<sup>82</sup> Vgl. Lewis, Peters [98], 31.

<sup>83</sup> Vgl. Galembeck et al. [48].

<sup>84</sup> Vgl. Gussoni et al. [55], 454f.

<sup>85</sup> Vgl. Gussoni et al. [55], 455; Galembeck et al. [48], 102.

Die durchgeführten Studien sind jedoch nicht widerspruchsfrei. So ergibt sich für die Aromatizität der drei Verbindungen Pyrrol, Furan und Thiophen aufgrund der Schwingungsintensitäten und -frequenzen nicht dieselbe Reihenfolge (vgl. Tab. 1.2.6).

Tab. 1.2.6: Schwingungsintensitäten und -frequenzen ausgewählter Heteroaromaten.<sup>86</sup>

	$\overline{A}_{\text{CH}}^{\text{stretch}}$ (km/mol)	$\overline{A}_{\text{CH}}^{\text{bend}}$ (km/mol)	$\overline{\nu}_{\text{CH}}^{\text{stretch}}$ cm <sup>-1</sup>	$\overline{\nu}_{\text{CH}}^{\text{bend}}$ cm <sup>-1</sup>
<b>Pyrrol</b>	4,6	43,6	3431	805
<b>Thiophen</b>	6,2	34,1	3444	864
<b>Furan</b>	1,7	40,3	3478	866

Ferner sind die Arbeiten auf eine kleine Gruppe untereinander sehr ähnlicher aromatischer Moleküle beschränkt. IR-Schwingungsfrequenzen direkt als generelles quantitatives Aromatizitätskriterium für den Vergleich von Molekülen, die sich in ihrer Struktur deutlicher unterscheiden, zu verwenden, ist sicher nicht möglich.

### 1.2.5.3 UV-Spektren

In den UV-Spektren aromatischer Kohlenwasserstoffe beobachtet man i.d.R. zwei bis drei mittelstarke Absorptionsbanden im Bereich von 200 nm bis 400 nm, die durch  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge zustande kommen.<sup>87</sup>

Das UV-Spektrum von Benzol zeigt drei Bandensysteme bei 255 nm, 205 nm und 183 nm, die durch Übergang eines  $\pi$ -Elektrons vom HOMO, einem  $e_{1g}$ -Orbital, ins LUMO, einem  $e_{2u}$ -Orbital, entstehen. Der Grundzustand des Benzols mit der  $\pi$ -Elektronenkonfiguration  $(a_{2u})^2 (e_{1g})^4$  ist ein  $^1A_{1g}$ -Zustand. Die angeregte Konfiguration  $(a_{2u})^2 (e_{1g})^3 (e_{2u})^1$  führt zu sechs Zuständen<sup>88</sup>,  $^3B_{1u}$ ,  $^3B_{2u}$ ,  $^3E_{1u}$ ,  $^1B_{1u}$ ,  $^1B_{2u}$  und  $^1E_{1u}$ , die aufgrund der Elektronenabstoßung aufspalten, d.h. unterschiedlichen Energieniveaus entsprechen. Die Absorptionsbande bei 255 nm (4,86 eV) kann dem (verbotenen)  $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{2u}$ -Übergang zugeordnet werden, die bei 205 nm (6,05 eV) dem (verbotenen)  $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1u}$ -Übergang und die bei 183 nm (6,78 eV) dem (erlaubten)  $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_{1u}$ -Übergang.<sup>89</sup>

Man kann aus den UV-Spektren also Informationen über die Differenzen zwischen der HOMO-Energie und den Energieniveaus des angeregten Zustands erhalten.

Die Absorptionsenergie verschiedener Aromaten sollte mit der absoluten Härte (s. Gl. 1.2.17) korrelieren: Höher kondensierte Aromaten zeigen bathochrome Verschiebung im UV-Spektrum und haben eine kleinere Härte (s. Tab. 1.2.7):

<sup>86</sup> Vgl. Galembeck et al. [48], 99.

<sup>87</sup> Vgl. Organikum [15], 85.

<sup>88</sup> Vgl. Herzberg [65], 350.

<sup>89</sup> Vgl. Garratt, Vollhardt [49], 36.

Tab. 1.2.7: Absorbierte Wellenlängen im UV-Spektrum und absolute Härte einiger Aromaten.

	$\lambda_{\text{abs}}$ (in nm) <sup>1)</sup>	$\eta$ (in $-\beta$ ) <sup>2)</sup>
<b>Benzol</b>	255; 205; 183	1,000
<b>Naphthalin</b>	220; 275; 305	0,618
<b>Anthracen</b>	255; 370	0,414

<sup>1)</sup> Organikum [15], 85.

<sup>2)</sup> Zhou, Parr, [140], 7377.

Ein Problem bei der Verwendung von UV-Spektren als Indikatoren für Aromatizität besteht darin, daß eigentlich zwei verschiedenen Moleküle in dieses Spektrum eingehen, nämlich der Grundzustand des interessierenden Moleküls und der angeregte Zustand, der eine ganz andere Elektronenverteilung aufweist, was oft auch in einer veränderten Molekülgeometrie resultiert.

### 1.2.6 Zusammenfassung

Die in diesem Kapitel vorgestellten Aromatizitätskriterien, die überblickartig in der Tabelle 1.2.8 noch einmal zusammengefaßt sind, beruhen z.T. auf recht unterschiedlichen Eigenschaften der Moleküle, die nicht unmittelbar miteinander in Verbindung zu stehen scheinen. Nachdem in den jeweiligen Abschnitten bereits auf bestimmte Vor- und Nachteile der einzelnen Kriterien hingewiesen wurde, sollen im nun folgenden Kapitel klare Übereinstimmungen und direkte Zusammenhänge zwischen verschiedenen Indizes auf der einen Seite und problematische Differenzen und Widersprüche auf der anderen aufgezeigt werden.

Tab. 1.2.8: Übersicht über die behandelten Aromatizitätskriterien.

<b>AROMATIZITÄTSKRITERIEN</b>				
<b>energetische Kriterien</b>		<b>geometrische Kriterien</b>	<b>magnetische Kriterien</b>	<b>sonstige Kriterien</b>
thermodynamische Stabilität (Resonanz-energien)	kinetische Stabilität (typ. Reaktionsverhalten)	(symmetrische Molekülstruktur)	(diamagnetischer Ringstrom)	(z.B. elektrische)
empir. RE	$\eta_{\text{abs}}, \eta_{\text{rel}}$	A	$\chi_{\text{M}}$	$I_1$
DRE	Reaktivitätsindizes best.	HOMA	$\chi_{\text{anis}}$	IR-Spektren
HSRE	Reaktionen	$\Delta \bar{N}$	$\Lambda$	UV-Spektren
TRE	(z.B. $\Delta G^\ddagger$ ,	$I_A$	NMR- $\delta$	
HSE	Geschwindigkeitskonst.)	BAC	NICS	
B-RE		(RC)	(RC)	
J- $\Delta E/E$		(LB)	(LB)	
K-BE				

### 1.3 Zusammenhänge und Widersprüche zwischen verschiedenen Aromatizitätskriterien

Grundlegende Beziehungen zwischen verschiedenen Definitionen von Aromatizität und einige beispielhafte Problemfälle sind bereits im Rahmen der geschichtlichen Entwicklung des Konzepts (vgl. Abschn. 1.1.11) und der Erarbeitung der Kriterien (vgl. Kap. 1.2.) angesprochen worden. Nun sollen zusammenhängend Übereinstimmungen und Widersprüche untersucht werden. Das Ziel dieser Darstellungen ist in erster Linie, ein Bewußtsein für die aus der Vielzahl unterschiedlicher Aromatizitätskriterien resultierenden Schwierigkeiten zu schaffen: Weder liefern sie alle verschiedene Aussagen, noch stimmen sie widerspruchsfrei überein.

Man kann bei der Frage nach Zusammenhängen zwischen unterschiedlichen Kriterien drei Aspekte unterscheiden:

- Zum einen können für manche Kriterien *direkte mathematische Beziehungen theoretisch*, z.B. im Rahmen des Hückelmodells, *hergeleitet* werden. Beispiele hierzu werden im ersten Abschnitt dieses Kapitels dargestellt.
- Des weiteren sind Zusammenhänge zwischen unterschiedlichen Kriterien durch *Datena-*  
*analysen an Stichproben* gefunden worden. Bei der Einführung neuer Aromatizitätskriterien wird ihre Zuverlässigkeit in vielen Fällen mit dem Hinweis auf eine hohe Korrelation mit bereits etablierten Indizes begründet.<sup>1</sup> Insgesamt kann man davon ausgehen, daß in diesem Sinne eine weitgehende Übereinstimmung zwischen den Aromatizitätskriterien besteht. Ihre geschichtliche Entwicklung verlief ja auch nicht völlig unabhängig voneinander, sondern in der Regel so, daß an einer aufgrund bestimmter Eigenschaften bereits als aromatisch klassifizierten Gruppe von Verbindungen weitere charakteristische Eigenschaften entdeckt wurden, aus denen man dann konkrete Kriterien entwickelte. Den statistischen Analysen der Zusammenhänge zwischen einer Vielzahl von Kriterien ist der zweite Hauptteil der Arbeit gewidmet. Wichtig zu bedenken ist bei derartigen statistischen Untersuchungen, daß die Stichprobenauswahl die Reichweite der erhaltenen Resultate bedingt. Meist wird nur eine bestimmte Gruppe von untereinander recht ähnliche Verbindungen untersucht, und man kann nicht ohne weiteres schließen, daß die für diese gefundenen Ergebnisse für beliebige andere Substanzen auch gelten müssen.
- Schließlich kann man Übereinstimmungen und Widersprüche in der Anwendung verschiedener Aromatizitätskriterien an der Betrachtung von *interessanten Einzelfällen* studieren. Dies soll in Abschnitt 1.3.2 geschehen. Besonders Verbindungen an der Grenze zwischen „aromatisch“ und „nicht-aromatisch“ oder „antiaromatisch“ verdienen Aufmerksamkeit.

---

<sup>1</sup> Vgl. z.B. Bird 1985 [19]; Zhou, Parr [149]; Schleyer et al. 1996, NICS [121].

### 1.3.1 Theoretisch hergeleitete mathematische Beziehungen zwischen unterschiedlichen Aromatizitätskriterien

Im folgenden werden – im wesentlichen im Rahmen des Hückelmodells – mathematische Gleichungen zwischen energetischen und magnetischen Eigenschaften von  $[4n+2]$ -Annulenen hergeleitet. Diese Beispiele sind nicht zu kompliziert und ermöglichen einen guten Einblick in die Zusammenhänge. Ähnliche Beziehungen könnte man sicher auch für annelierte benzoid Kohlenwasserstoffe herleiten. Leider habe wenn ich in der Literatur aber keine entsprechenden Arbeiten gefunden.

#### 1.3.1.1 Im Hückelmodell berechnete DRE (HDRE) und TRE von $[4n+2]$ -Annulenen<sup>2</sup>

Im HMO-Modell ergeben sich für die Energieniveaus der  $\pi$ -Elektronen in unverzweigten ringförmigen  $\pi$ -Systemen mit N Elektronen die Werte

$$\varepsilon_k = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{2k\pi}{N}\right), k = 0, 1, \dots, N-1 \quad (\text{Gl. 1.3.1})$$

Damit erhält man für die  $\pi$ -Bindungsenergie von  $[4n+2]$ -Annulenen ( $n = 1, 2, \dots$ ) gemäß Gl. 1.1.11

$$E_{\pi}^{\text{Bind}} = 4\beta \sum_k^{\text{occ}} \cos\left(\frac{2k\pi}{N}\right) = \frac{4\beta}{\sin(\pi/N)} \quad (\text{Gl. 1.3.2}).$$

Für die  $\pi$ -Bindungsordnung zwischen zwei verbundenen Atomen in cyclischen Polyenen mit  $4n+2$   $\pi$ -Elektronen gilt

$$p = \frac{2}{N \sin(\pi/N)} \quad (\text{Gl. 1.3.3}),$$

Und somit folgt aus Gl. 1.3.2 und Gl. 1.3.3

$$E_{\pi}^{\text{Bind}} = 2Np\beta \quad (\text{Gl. 1.3.4}).$$

Als Energie BE eines Elektrons in einer  $\pi$ -Bindung hat man also

$$BE = \frac{E_{\pi}^{\text{Bind}}}{N} = 2\beta p \quad (\text{Gl. 1.3.5}).$$

Haddon<sup>3</sup> macht nun für die DRE im Rahmen des Hückelmodells den Ansatz

$$\text{HDRE} = N(\text{BE} - \text{BE}^{\infty}) = 2N(p - p^{\infty})\beta \quad (\text{Gl. 1.3.6}),$$

wobei  $\text{BE}^{\infty}$  die Bindungsenergie eines  $\pi$ -Elektrons in einem unendlich großen Ring und

$$p^{\infty} = 2/\pi \quad (\text{Gl. 1.3.7})$$

die entsprechende  $\pi$ -Bindungsordnung ist.

<sup>2</sup> Vgl. Kutzelnigg 1978 [96], 283 ff; Haddon [57]; Aihara [1].

<sup>3</sup> Vgl. Haddon [57], 1723.

Einsetzen von Gl. 1.3.3 und Gl. 1.3.7 in Gl. 1.3.6 und Entwickeln des Sinus liefert für große N die Näherung (schon für Benzol ist der Fehler kleiner als 2 %):

$$\text{HDRE} = \frac{2\pi^2\beta}{3N^2 \sin(\pi / N)} = \frac{\pi^2 p\beta}{3N} \quad (\text{Gl. 1.3.8}).$$

Für die TRE von  $[4n+2]$ -Annulenen erhält man als analytischen Ausdruck<sup>4</sup>

$$\text{TRE} = \frac{4\beta(1 - \cos(\pi / 2N))}{\sin(\pi / N)} \quad (\text{Gl. 1.3.9}),$$

was mit Gl. 1.3.8 auf die Gleichung

$$\text{TRE} = \frac{6N^2}{\pi^2} \text{HDRE}(1 - \cos(\pi / 2N)) \quad (\text{Gl. 1.3.10})$$

führt, die man durch Reihenentwicklung des Cosinus für große N näherungsweise zu

$$\text{TRE} = \frac{3}{4} \text{HDRE} \quad (\text{Gl. 1.3.11})$$

vereinfachen kann. Für  $[4n+2]$ -Annulene liefert das Hückelmodell also eine einfache Proportionalität zwischen der Resonanzenergie nach Dewar und der graphentheoretisch ermittelten.

### 1.3.1.2 HOMO-LUMO-Lücke und HRDE bei $[4n+2]$ -Annulenen<sup>5</sup>

Für die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO von  $[4n+2]$ -Annulenen ergibt sich im Hückelmodell

$$\Delta_{\text{HL}} = -4\beta \sin(\pi / N) \quad (\text{Gl. 1.3.12}).$$

Daraus folgt zusammen mit Gl. 1.3.8, 1.3.3 und 1.3.5

$$\Delta_{\text{HL}} = \frac{-24}{\pi^2 p^2} \text{HDRE} = \frac{-96\beta^2}{\pi^2 \text{BE}^2} \text{HDRE} \quad (\text{Gl. 1.3.13}).$$

### 1.3.1.3 Ringstrom, Londonsuszeptibilität und HDRE bei $[4n+2]$ -Annulenen<sup>6</sup>

Der reduzierte Ringstrom RS ergibt sich gemäß

$$\text{RS} = J_{\text{rs}} F \quad (\text{Gl. 1.3.14}),$$

wobei F die Fläche des Rings und  $J_{\text{rs}}$  der reduzierte Bindungsstrom in der Bindung zwischen den Atomen r und s ist

$$J_{\text{rs}} = (p + \beta \bar{\pi}_{\text{rs,rs}}) \beta \quad (\text{Gl. 1.3.15}).$$

<sup>4</sup> Vgl. Aihara [1], 1163

<sup>5</sup> Vgl. Haddon, Fukunaga [58].

<sup>6</sup> Vgl. Haddon [57].

$\bar{\pi}_{rs,rs}$  ist die imaginäre gegenseitige Bindungspolarisierbarkeit der Bindung zwischen den Atomen r und s, die für [4n+2]-Annulene im Rahmen des Hückel-Modells berechnet wird als

$$\bar{\pi}_{rs,rs} = \frac{(1-N)p\beta^{-1}}{N} \quad (\text{Gl. 1.3.16}),$$

so daß man insgesamt aus Gl. 1.3.14 - Gl. 1.3.16 erhält

$$RS = \frac{pF\beta}{N} \quad (\text{Gl. 1.3.17}).$$

Ein Vergleich mit Gl. 1.3.8 führt auf den Zusammenhang

$$RS = \frac{3F}{\pi^2} \mathbf{HDRE} \quad (\text{Gl. 1.3.18}).$$

Ferner ist nach der Londontheorie

$$I = \frac{8\pi^2 e^2 H_0}{h^2 c} RS \quad (\text{Gl. 1.3.19}),$$

wobei I die Intensität des induzierten Ringstroms, e die Elementarladung,  $H_0$  die Stärke des (senkrecht zur Ringebene) angelegten Magnetfelds, h das Plancksche Wirkungsquantum und c die Lichtgeschwindigkeit sind. Die Londonsuszeptibilität  $\chi_L$  ergibt sich gemäß

$$\chi_L = \frac{I \cdot F}{c \cdot H_0} \quad (\text{Gl. 1.2.40}),$$

so daß man aus Gl. 1.3.18, Gl. 1.3.19 und Gl. 1.2.40 einen Zusammenhang zwischen der (Dewar-)Resonanzenergie und der London-Suszeptibilität erhält:

$$\chi_L = 24F^2 \left( \frac{e}{hc} \right)^2 \mathbf{HDRE} \quad (\text{Gl. 1.3.20}).$$

#### 1.3.1.4 Bewertung

Die oben hergeleiteten Gleichungen zeigen insgesamt – im Rahmen des Hückelmodells – enge Beziehungen zwischen einer Dewar-Resonanzenergie, einer graphentheoretisch ermittelten Resonanzenergie, der HOMO-LUMO-Lücke und dem durch ein magnetisches Feld im Molekül induzierten diamagnetischen Ringstrom. Somit konnten direkte Zusammenhänge zwischen *thermodynamischer Stabilität*, *kinetischer Stabilität* und *magnetischen Eigenschaften* theoretisch aufgezeigt werden. Allerdings muß bedacht werden, daß dies im Rahmen des mit groben Vereinfachungen arbeitenden Hückelmodells geschah. Hinzu kommt, daß sich die Gleichungen in den aufgeführten einfachen Formen als Näherungen für großes N ergaben; die typisch aromatischen Eigenschaften der [4n+2]-Annulene nehmen aber bekanntlich mit zunehmender Ringgröße ab (vgl. Abschn. 1.1.11). So sind z.B. in Wirklichkeit die Bindungen in großen Annulenen nicht mehr gleich lang, wie im Hückelmodell angenommen wird. Außer-

dem erscheint eine einfache Verallgemeinerung von den  $[4n+2]$ -Annulene auf die doch sehr heterogene Gruppe aromatischer Verbindungen nicht einfach begründbar zu sein.

So ist man von einem umfassenden einheitlichen Aromatizitätskonzept (noch) weit entfernt. Haddon z.B. kann nur bei den  $[4n+2]$ -Annulenen davon sprechen „*to unify the magnetic, thermodynamic, and kinetic criteria of aromatic character.*“<sup>7</sup>

Lernen kann man aus diesem Abschnitt, daß es auch auf der Grundlage theoretischer Betrachtungen plausibel ist, hinter den beobachteten Übereinstimmungen zwischen unterschiedlichen Aromatizitätskriterien tiefere Zusammenhänge zu vermuten. Diese scheinen jedoch zu komplex zu sein, um auf *einfache* und zugleich umfassende Weise theoretisch erfaßt werden zu können.

### 1.3.2 Widersprüche zwischen verschiedenen Kriterien

Widersprüchliche Aussagen zwischen unterschiedlichen Aromatizitätsindizes lassen sich darauf zurückführen, daß die unterschiedlichen Kriterien eben nicht alle die gleichen Eigenschaften der Moleküle erfassen; so ist z.B. die thermodynamische Stabilität eine Grundzustandseigenschaft, während die Reaktivität von den Übergangszuständen bestimmt wird; Spannungsverhältnisse im Molekülgerüst können theoretisch zu erwartende Stabilisierungen zunichte machen; die meisten betrachteten magnetischen Eigenschaften sind von der Größe des Molekülrings abhängig, und nicht zuletzt wirken sich die bei Berechnungen zugrunde gelegten Näherungsverfahren besonders in Grenzfällen aus. Einige Beispiele für die aus all diesen Gegebenheiten resultierenden Problemen sind bereits bei der Darstellung einzelner Kriterien angesprochen worden. Nun sollen weitere markante Widersprüche zwischen unterschiedlichen Kriterientypen angeführt werden, um das Bewußtsein für die Problematik zu schärfen, die mit dem Aromatizitätsbegriff verbunden ist, bevor dann im nächsten Teil der Arbeit versucht wird, diesen so wichtigen und komplexen Begriff besser zu klären und zu verstehen.

- Schon wenn man die scheinbar einfache Frage stellt, ob **Pyrrol** aromatischer als **Thiophen** sei, bekommt man je nach gewähltem Aromatizitätskriterium eine andere Antwort, wie nachstehende Tab. 1.3.1 zeigt: Nach fünf der zehn Kriterien, nämlich HSRE, TRE,  $\eta$ , NICS, und  $I_5$ , sollte Pyrrol aromatischer sein als Thiophen; den anderen zufolge wäre das Umgekehrte der Fall.

---

<sup>7</sup> Haddon, Fukunaga [58], 1192.

Tab. 1.3.1: Vergleich von Pyrrol und Thiophen aufgrund verschiedener Aromatizitätskriterien.

	Pyrrol		Thiophen	Benzol
DRE (eV) <sup>1)</sup>	0,228	<	0,282	0,869
HSRE (β) <sup>1)</sup>	0,234	>	0,192	0,390
TRE (β) <sup>1)</sup>	0,240	>	0,198	0,276
Härte η(-β) <sup>2)</sup>	0,859	>	0,796	1,000
Λ(-10 <sup>-6</sup> cm <sup>3</sup> /mol) <sup>3)</sup>	10,2	<	13,0	13,7
χ <sub>anis</sub> (-10 <sup>-6</sup> cm <sup>3</sup> /mol) <sup>3)</sup>	42,4	<	50,1	59,7
NICS (ppm) <sup>4)</sup>	-15,1	<	-13,6	-9,7
A <sup>5)</sup>	0,38	<	0,67	1,00
I <sub>5</sub> <sup>6)</sup>	85	>	81,5	100
$\bar{\nu}_{\text{CH}}^{\text{streich}}$ (cm <sup>-1</sup> ) <sup>7)</sup>	3444	>	3431	3367

<sup>1)</sup> Vgl. Minkin et al. [107], 20. <sup>2)</sup> Zhou, Parr [140], 7377. <sup>3)</sup> Minkin et al. [107], 69. <sup>4)</sup> Schleyer et al. 1996, NICS [121], 6318. <sup>5)</sup> Kerk [88], 318. <sup>6)</sup> Vgl. Bird 1992 [21], 336. <sup>7)</sup> Galembeck et al. [48], 99.

- Ein beeindruckendes Beispiel für eine Verbindung, bei der man je nach Kriterium zu unterschiedlichen Aussagen gelangt, ob sie überhaupt aromatisch sei, ist **[5]-Paracyclophan** (vgl. Abb. 1.3.1).<sup>8</sup> Für die Aromatizität dieser Verbindung sprechen die bathochromen Verschiebungen im *UV-Spektrum* und auch das *<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum*, in dem die Signale der Ringprotonen zu schwächerem (δ = **7,44 ppm** bzw. δ = **7,38 ppm**) und die im Kegel des Molekülrings liegenden zu stärkerem Feld (δ = **0,01 ppm** für ein H-Atom der zentralen Methylengruppe) verschoben sind. Auch aufgrund der geringen *Bindungslängenalternanz* (**2,5 pm**) im Benzolring wäre [5]-Paracyclophan als aromatisch zu klassifizieren. Auf der anderen Seite sprechen die *Nichtplanarität* des Moleküls (φ = **23,7°**) und die negative *Resonanzenergie* **HSE = -209,6 kJ/mol** (inklusive der schwer herauszurechnenden Spannungsenergie), die um 327,1 kJ/mol unter der des Benzols liegt, für einen antiaromatischen Charakter. Ob man diese Verbindung also als aromatisch klassifiziert, hängt davon ab, „durch welche Brille“ man sie betrachtet. Jemand, der die energetischen Kriterien in den Vordergrund stellt, wird sagen, [5]-Paracyclophan sei nicht- bzw. antiaromatisch, wohingegen jemand, für dessen Verständnis von Aromatizität die magnetischen Eigenschaften ausschlaggebend sind, zur entgegengesetzten Aussage gelangt.

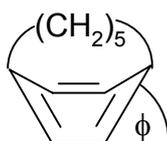


Abb. 1.3.1: [5]-Paracyclophan.

<sup>8</sup> Vgl. Minkin et al. [107], 2f, 60 f, 89; Rice et al. [115]; Jenneskens et al. [73].

- Als ein Beispiel für Widersprüche zwischen *thermodynamischer* und *kinetischer Stabilität* seien **Cyclopentadienid-Salze** angeführt. Cyclopentadienid-Anionen sind, wie schon die Hückel-Theorie zeigt, thermodynamisch sehr stabil. Viele ihrer Salze können in inerten Atmosphären auch bei hohen Temperaturen lange unverändert aufbewahrt werden. Mit Luft und Feuchtigkeit reagieren sie jedoch ganz im Gegensatz zum Benzol so heftig, daß sie sich entzünden können.<sup>9</sup>
- **7-Tert-butylcycloheptatrien** mit einer Exaltation der *magnetischen Suszeptibilität* von  $\Lambda = -14,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  wäre auf der Grundlage dieses Aromatizitätskriteriums aromatischer als Benzol ( $\Lambda = -13,7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ), kann aber aufgrund der *energetischen* ( $\text{RE} = 29,3 \text{ kJ/mol}$ ) und *geometrischen Kriterien* (Bindungslängenalternanz wie in linearen konjugierten Systemen) nicht als aromatisch bezeichnet werden.<sup>10</sup>
- Daß ausgeglichene *Bindungslängen* kein eindeutiges Indiz für Aromatizität sind, zeigen Schleyer et al. z.B. am Fall des mit Benzol isoelektronischen anorganischen **Borazins**  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ , das zwar gleiche Bindungslängen (144 pm,  $\Delta r_{\text{CC}} = 0 \text{ pm}$ ) hat, aber eine *Exaltation der magnetischen Suszeptibilität* von nur  $\Lambda = -1,7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ , die für nicht-aromatische Verbindungen charakteristisch ist. Borazin unterscheidet sich auch in seinen *chemisch-reaktiven Eigenschaften* deutlich von Benzol:<sup>11</sup> Die BN-Bindungen sind stark polar, wobei die Stickstoffatome eine negative Partialladung tragen. Borazin ist folglich sehr reaktiv; es addiert z.B. leicht Wasser oder Chlorwasserstoff.
- Außerdem ist Bindungslängenausgleich nicht nur bei cyclisch konjugierten Systemen zu beobachten, sondern auch in acyclischen, etwa im **Polymethinkation**,  $\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_2^+$  ( $\Delta r_{\text{CC}} = 0,5 \text{ pm}$  ist typisch für aromatische Verbindungen, aber  $\Lambda = -1,7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  für nicht-aromatische), während manche typischen Aromaten wie **Phenanthren** deutliche Differenzen in den Längen der CC-Bindungen zeigen ( $\Delta r_{\text{CC}} = 9,9 \text{ pm}$ , aber  $\Lambda = -47,9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ).<sup>12</sup> Phenanthren addiert ferner Brom, reagiert also auch nicht wie ein typischer Aromat.
- Schließlich seien die in letzter Zeit viel diskutierten **Fullerene** erwähnt, über deren Aromatizität ebenfalls keine eindeutige Aussage gemacht werden kann. Einerseits weist eine *Exaltation der diamagnetischen Suszeptibilität* des Buckminsterfullerens von  $\Lambda = -94 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  auf einen aromatischen Charakter hin, andererseits ist das *chemisch-reaktive Verhalten* typisch für gewöhnliche ungesättigte Verbindungen: Additionsreaktionen werden leicht eingegangen, wohingegen Substitution nicht möglich ist.<sup>13</sup> Buckminster-Fulleren addiert z.B. leicht Brom zu  $\text{C}_{60}\text{Br}_6$ ,  $\text{C}_{60}\text{Br}_8$  oder  $\text{C}_{60}\text{Br}_{24}$ .<sup>14</sup>

<sup>9</sup> Lloyd Vgl. [99], 14.

<sup>10</sup> Vgl. Minkin et al. [107], 70; Childs, Pikulik [28].

<sup>11</sup> Vgl. Riedel [116], 569 f.

<sup>12</sup> Vgl. Schleyer, Jiao [119], 210f.

<sup>13</sup> Vgl. Schleyer, Jiao [119], 210 ff.

<sup>14</sup> Vgl. Riedel [116], 507.

### 1.3.3 Fazit

Als eine Folgerung aus den bisherigen Kapiteln ist festzuhalten, daß das Phänomen der Aromatizität offensichtlich nicht einfach und eindeutig zu erfassen und zu messen ist. Die verschiedenen Kriterien können wertvolle und interessante Hinweise liefern und weisen i.d.R. auch in dieselbe Richtung, aber in manchen Fällen scheint *die Realität weitaus facettenreicher* und komplexer zu sein, *als ein einzelner Aromatizitätsindex auszusagen vermag*. Die Ursache hierfür liegt wohl darin, daß die cyclische Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen, die als Basis der Aromatizität angesehen wird, direkten physikalischen Messungen unzugänglich ist, so daß immer nur bestimmte Effekte und Aspekte mit den jeweiligen Kriterien bewertet werden können. Eine sinnvolle Vorstellung der Situation könnte sein, davon auszugehen, daß Aromatizität eine nicht unmittelbar zugängliche Größe ist und daß jedes Kriterium die eine oder andere Seite dieses sehr komplexen Phänomens (mehr oder weniger gut) erfaßt. Es stellt sich dann die Frage, wie viele Seiten (Dimensionen) der Begriff der Aromatizität aufweist, wie viele und welche unterschiedlichen Kriterientypen zusammengenommen ein aussagekräftiges Gesamtbild ergeben.

In der Statistik steht ein mathematisches Verfahren zur Verfügung, die sogenannte Faktorenanalyse, das eine Untersuchung derartiger Sachverhalte und Zusammenhänge ermöglicht. In den vergangenen Jahren sind solche Analysen des Aromatizitätskonzepts durchgeführt und kontrovers diskutiert worden. Dieser Thematik ist der nun folgende zweite Hauptteil der vorliegenden Arbeit gewidmet.

## 2. Mathematische Analyse des Aromatizitätsbegriffs

In diesem zweiten Hauptteil der Arbeit wird dargestellt, wie mathematisch-statistische Analysen zu einem klareren Verständnis des Begriffs der Aromatizität beitragen können. Speziell die Durchführung sog. *Faktorenanalysen* hat in den letzten Jahren zu einer angeregten Diskussion geführt, in der es um die Fragen geht, ob Aromatizität als *mehrdimensionales Phänomen* zu verstehen ist und ob man sinnvoll von der *Orthogonalität verschiedener Typen von Aromatizität*, etwa der „klassischen“ (energetisch-geometrischen) und der „magnetischen“ reden kann. In Kapitel 2.1. werden zunächst die mathematischen Hintergründe der Faktorenanalyse erläutert. Kapitel 2.2. ist der Darstellung und Kritik einiger Arbeiten gewidmet, die für die Mehrdimensionalität des Aromatizitätskonzepts und die Orthogonalität bestimmter Aromatizitätstypen sprechen. Dagegen werden in Kapitel 2.3. Arbeiten behandelt, in denen diese Vorstellungen zurückgewiesen werden. Im abschließenden Kapitel 2.4. werden weitergehende Überlegungen angestellt, die zur Klärung des Aromatizitätsbegriffs beitragen können.

### 2.1 Das statistische Verfahren der Faktorenanalyse

#### 2.1.1 Problemstellung und Ansatz<sup>1</sup>

Die Faktorenanalyse ist ein Verfahren zur multidimensionalen Dimensionsreduktion. Sie geht von einer Sammlung quantitativer Daten aus, die dadurch zustande kommt, daß M Merkmale / Variablen / Observablen<sup>2</sup> (z.B. Aromatizitätskriterien) an N Objekten (z.B. (potentiell) aromatischen Verbindungen) beobachtet werden. Diese Daten können in einer (M×N)-Matrix **Y** mit M Zeilen und N Spalten zusammengefaßt werden.<sup>3</sup>

In der Regel sind die gesammelten Daten redundant und verrauscht. Diese überflüssigen Informationen bzw. Störungen möchte man eliminieren. Ziel ist es, die Datenmenge mit einer kleinen Anzahl *G* von sog. *gemeinsamen Faktoren* und einem *spezifischen Faktor* für jedes Objekt zu beschreiben. Die Auswahl der M beobachteten Merkmale soll auf *G* wesentliche Grundeigenschaften reduziert werden, die selbst nicht direkt beobachtet worden sind.

<sup>1</sup> Vgl. Backhaus et al. [9], 190 - 198; Hartung, Elpelt [59], 505 - 508; Überla [132], 1 - 7; Wold et al. [138]; Wold, Sjöström [139].

<sup>2</sup> Diese Begriffe werden in den folgenden Darlegungen synonym verwendet.

<sup>3</sup> Großbuchstaben werden zur Angabe einer Gesamtzahl, die entsprechenden Kleinbuchstaben zur Kennzeichnung eines einzelnen Elements verwendet.

Da Aromatizität ein (noch) nicht wohl definiertes Phänomen ist, bietet die Faktorenanalyse eine vernünftige Möglichkeit, nach solchen grundlegenden Größen zu suchen, die hinter der Vielzahl verschiedener Aromatizitätskriterien verborgen sein können.

Um die mathematischen Zusammenhänge überschaubarer zu gestalten, geht man von standardisierten Daten  $x_{mn}$  aus, die auf Mittelwert Null und empirische Standardabweichung Eins normiert sind. Man erhält sie aus den ursprünglichen Werten  $y_{mn}$  gemäß:

$$x_{mn} = \frac{y_{mn} - \bar{y}_m}{s_m} \quad (\text{Gl. 2.1.1}).$$

Dabei ist

$$\bar{y}_m = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N y_{mn} \quad (\text{Gl. 2.1.2})$$

der Mittelwert des m-ten Merkmals, und

$$s_m = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{n=1}^N (y_{mn} - \bar{y}_m)^2} \quad (\text{Gl. 2.1.3})$$

ist die empirische Standardabweichung des Merkmals m.

Man versucht nun, die M-dimensionalen Vektoren  $\mathbf{x}_n$  ( $n = 1, 2, \dots, N$ ), die für jedes untersuchte Objekt die Werte der M Merkmale enthalten, als Linearkombination von G gemeinsamen Faktoren  $\lambda_g$  und einem spezifischen Faktor  $u_n$  darzustellen, wobei G deutlich kleiner als M sein sollte:

$$\mathbf{x}_n = \sum_{g=1}^G \lambda_g f_{gn} + \mathbf{u}_n \quad (\text{Gl. 2.1.4}).$$

Die Komponenten  $\lambda_{mg}$  der Vektoren  $\lambda_g$  werden als *Faktorladungen* des m-ten Merkmals auf dem g-ten gemeinsamen Faktor bezeichnet. Sie geben quasi die Gewichte an, mit denen der Faktor in die jeweilige Variable eingeht und werden in der (M×G)-Matrix **L**, der sog. *Ladungsmatrix* oder dem *Faktormuster*, zusammengefaßt. Die Koeffizienten  $f_{gn}$  nennt man *Faktorwerte*. Sie beschreiben die Objekte bezüglich der hypothetischen Faktoren und bilden die (G×N)-Matrix **F**. Der Vektor  $\mathbf{u}_n$  enthält die Beiträge  $u_{mn}$  des für die Variable m spezifischen Faktors für das n-te Objekt. Die spezifischen Faktoren können auch Meßfehler beinhalten; sie werden in der (M×N)-Matrix **U** zusammengefaßt.

In Matrixschreibweise lautet also das der Faktorenanalyse zugrunde liegende lineare Modell:

$$\mathbf{X} = \mathbf{LF} + \mathbf{U} \quad (\text{Gl. 2.1.5}).$$

Man erreicht so, daß für die Darstellung des Objekts n, das zunächst durch den M-dimensionalen Vektor  $\mathbf{x}_n$  repräsentiert wurde, nun der G-dimensionale Vektor  $\mathbf{f}_n = (f_{1n}, f_{2n}, \dots, f_{gn})^T$  (Spaltenvektor von **F**) genügt.

Eine weitere Veranschaulichung des faktorenanalytischen Modells erhält man durch Transponieren beider Seiten der Gleichung 2.1.5:

$$\mathbf{X}^T = \mathbf{F}^T \mathbf{L}^T + \mathbf{U}^T \quad (\text{Gl. 2.1.6}),$$

was auf den Zusammenhang

$$\mathbf{x}_m^T = \sum_{g=1}^G \mathbf{f}_g^T \lambda_{mg} + \mathbf{u}_m^T \quad (\text{Gl. 2.1.7})$$

führt.  $\mathbf{x}_m$  ist der N-dimensionale m-te Zeilenvektor von  $\mathbf{X}$ , der alle Werte des Merkmals  $m$  für die untersuchten Objekte enthält;  $\mathbf{f}_g$  ist der g-te Zeilenvektor von  $\mathbf{F}$ , der aus den Faktorwerten des g-ten Faktors für die N Objekte besteht, und  $\mathbf{u}_m$  ist der m-te Zeilenvektor von  $\mathbf{U}$ , der für das Merkmal  $m$  spezifische Faktor. Gl. 2.1.7 zeigt, daß die M analysierten Observablen als Linearkombinationen aus den G gemeinsamen Faktoren  $\mathbf{f}_g^T$  erhalten werden können.

## 2.1.2 Lösung

### 2.1.2.1 Bestimmung von L und F<sup>4</sup>

Um  $\mathbf{L}$  und  $\mathbf{F}$  zu bestimmen, minimiert man  $\|\mathbf{X} - \mathbf{LF}\|$  gemäß folgender Gleichung

$$\sum_{m,n} (\mathbf{X} - \mathbf{LF})^2 = \text{Spur}[(\mathbf{X} - \mathbf{LF})(\mathbf{X} - \mathbf{LF})^T] = \text{Min} \quad (\text{Gl. 2.1.8}).$$

Auf diese Weise erhält man die gemeinsamen Faktoren so, daß sie die (standardisierten) Meßwerte im Sinne der euklidischen Norm möglichst gut reproduzieren. Die spezifischen Faktoren werden entsprechend der zu Gl. 2.1.8 äquivalenten Gleichung 2.1.9 minimiert:

$$\sum_{m,n} u_{mn}^2 = \text{Min} \quad (\text{Gl. 2.1.9})$$

Man bildet nun aus Gl. 2.1.8 die beiden partiellen Ableitungen nach  $\mathbf{L}^T$  und nach  $\mathbf{F}$ , die man gleich Null setzt:

$$\frac{\partial \left( \sum_{m,n} (\mathbf{X} - \mathbf{LF})^2 \right)}{\partial \mathbf{L}^T} = 0 = -\mathbf{X}\mathbf{F}^T + \mathbf{L}\mathbf{F}\mathbf{F}^T \quad (\text{Gl. 2.1.10a})$$

bzw.

$$\frac{\partial \left( \sum_{m,n} (\mathbf{X} - \mathbf{LF})^2 \right)}{\partial \mathbf{F}} = 0 = -\mathbf{X}^T \mathbf{L} + \mathbf{F}^T \mathbf{L}^T \mathbf{L} \quad (\text{Gl. 2.1.10b}).$$

<sup>4</sup> Vgl. Meister [103]; Meister, Schwarz [104].

So erhält man ein gekoppeltes System von zwei Sätzen Gleichungen, die je dritten Grades sind. Man nimmt einige Umformungen vor. Gl. 2.1.10a liefert:

$$\mathbf{XF}^T = \mathbf{LFF}^T$$

$$\mathbf{X}^T \mathbf{XF}^T = \mathbf{X}^T \mathbf{LFF}^T \quad (\text{Gl. 2.1.11a})$$

Einsetzen von Gl. 2.1.10b ergibt

$$\mathbf{X}^T \mathbf{XF} = \mathbf{F}^T \mathbf{L}^T \mathbf{LFF}^T \quad (\text{Gl. 2.1.12a}).$$

Mit

$$\mathbf{Q} = \frac{1}{N-1} \mathbf{X}^T \mathbf{X} \quad (\text{Gl. 2.1.13a})$$

gilt also

$$\mathbf{QF}^T = \mathbf{F}^T \left( \frac{1}{N-1} \mathbf{L}^T \mathbf{LFF}^T \right) \quad (\text{Gl. 2.1.14a}).$$

Analog erhält man aus Gl. 2.1.10b:

$$\mathbf{X}^T \mathbf{L} = \mathbf{F}^T \mathbf{L}^T \mathbf{L}$$

$$\mathbf{XX}^T \mathbf{L} = \mathbf{XF}^T \mathbf{L}^T \mathbf{L} \quad (\text{Gl. 2.1.11b})$$

Einsetzen von Gl. 2.1.10a liefert

$$\mathbf{XX}^T \mathbf{L} = \mathbf{LFF}^T \mathbf{L}^T \mathbf{L} \quad (\text{Gl. 2.1.12b}).$$

Mit

$$\mathbf{R} = \frac{1}{N-1} \mathbf{XX}^T \quad (\text{Gl. 2.1.13b})$$

hat man

$$\mathbf{RL} = \mathbf{L} \left( \frac{1}{N-1} \mathbf{L}^T \mathbf{LFF}^T \right)^T \quad (\text{Gl. 2.1.14b}).$$

Im Fall standardisierter Daten ist  $\mathbf{R}$  die empirische Korrelationsmatrix der Merkmale.<sup>5</sup>

Die Gleichungen 2.1.14a und 2.1.14b ermöglichen aber noch keine eindeutige Bestimmung der Matrizen  $\mathbf{L}$  und  $\mathbf{F}$ : Mit einer beliebigen regulären Transformationsmatrix  $\mathbf{T}$  erhält man aus  $\mathbf{L}$  und  $\mathbf{F}$  als weiteres Lösungspaar

$$\mathbf{L}' = \mathbf{LT}^{-1} \quad \text{und} \quad (\text{Gl. 2.1.15})$$

$$\mathbf{F}' = \mathbf{TF} \quad (\text{Gl. 2.1.16}),$$

---

<sup>5</sup> Der empirische Korrelationskoeffizient  $r_{m_1 m_2}$  zwischen den Merkmalen  $m_1$  und  $m_2$  ist definiert als

$$r_{m_1 m_2} = \frac{1}{N-1} \cdot \frac{1}{s_{m_1} s_{m_2}} \sum_{n=1}^N (y_{m_1 n} - \bar{y}_{m_1}) (y_{m_2 n} - \bar{y}_{m_2}).$$

wie man durch Einsetzen von  $\mathbf{L}'$  und  $\mathbf{F}'$  in Gl. 2.1.14a und 2.1.14b leicht nachrechnen kann:  
Gl. 2.1.14a:

$$\begin{aligned}\mathbf{Q}\mathbf{F}^T\mathbf{T}^T &= \mathbf{F}^T\mathbf{T}^T\mathbf{T}^{\mathbf{T}(-1)}\left(\frac{1}{N-1}\mathbf{L}^T\mathbf{L}\mathbf{F}\mathbf{F}^T\right)\mathbf{T}^T \\ \mathbf{Q}(\mathbf{T}\mathbf{F})^T &= (\mathbf{T}\mathbf{F})^T\left(\frac{1}{N-1}\mathbf{T}^{\mathbf{T}(-1)}\mathbf{L}^T\mathbf{L}\mathbf{F}\mathbf{F}^T\mathbf{T}^T\right) \\ &= (\mathbf{T}\mathbf{F})^T\left(\frac{1}{N-1}\mathbf{T}\mathbf{F}\mathbf{F}^T\mathbf{L}^T\mathbf{L}\mathbf{T}^{-1}\right)^T\end{aligned}\quad (\text{Gl. 2.1.17a})$$

Gl. 2.1.14b:

$$\begin{aligned}\mathbf{R}\mathbf{L}\mathbf{T}^{-1} &= \mathbf{L}\mathbf{T}^{-1}\mathbf{T}\left(\frac{1}{N-1}\mathbf{F}\mathbf{F}^T\mathbf{L}^T\mathbf{L}\right)\mathbf{T}^{-1} \\ \mathbf{R}(\mathbf{L}\mathbf{T}^{-1}) &= (\mathbf{L}\mathbf{T}^{-1})\left(\frac{1}{N-1}\mathbf{T}\mathbf{F}\mathbf{F}^T\mathbf{L}^T\mathbf{L}\mathbf{T}^{-1}\right)\end{aligned}\quad (\text{Gl. 2.1.17b})$$

Also kann man jeden beliebigen Satz von  $G$  linear unabhängigen Linearkombinationen von Grundeigenschaften (gemeinsamen Faktoren) als Satz gemeinsamer Faktoren wählen. Die gemeinsamen Faktoren bilden eine Basis in einem  $G$ -dimensionalen Vektorraum, und diese ist ja nie eindeutig. Es ist möglich, orthogonale oder schiefwinklige Basen zu wählen. Dies ist das sog. „*Rotationsproblem*“ (s. Unterabschn. 2.1.2.3).

Aus praktischen Gründen geht man zunächst davon aus, daß die Matrix  $\left(\frac{1}{N-1}\mathbf{T}\mathbf{F}\mathbf{F}^T\mathbf{L}^T\mathbf{L}\mathbf{T}^{-1}\right)$  eine Diagonalmatrix  $\mathbf{D} = \mathbf{D}^T$  ist. Dadurch entkoppelt man das Gleichungssystem und erhält zwei getrennt lösbare Eigenwertprobleme, aus denen  $\mathbf{L}$  und  $\mathbf{F}$  bestimmt werden können:

$$\mathbf{Q}\mathbf{F}'^T = \mathbf{F}'^T\mathbf{D} \quad (\text{Gl. 2.1.18})$$

und

$$\mathbf{R}\mathbf{L}' = \mathbf{L}'\mathbf{D} \quad (\text{Gl. 2.1.19}).$$

Im folgenden werden die Markierungsstriche „'“ wieder weggelassen. Man löst nun die Eigenwertgleichung 2.1.19, um die Ladungsmatrix  $\mathbf{L}$  zu erhalten. Da  $\mathbf{R}$  symmetrisch und – falls  $\text{Rang}(\mathbf{R}) = M$  – auch positiv definit ist, existieren nur reelle, positive Eigenwerte  $d_1 \geq d_2 \geq \dots \geq d_M > 0$ . Die zugehörigen Eigenvektoren  $\lambda_g$  erhält man durch Einsetzen von  $d_g$  in Gl. 2.1.19. Eigenvektoren zu verschiedenen Eigenwerten sind orthogonal, und da zu einem  $K$ -fachen Eigenwert unter den gegebenen Voraussetzungen stets  $K$  orthogonale Eigenvektoren existieren, erhält man insgesamt ein System von  $M$  paarweise orthogonalen Eigenvektoren. Die Numerierung entspreche der oben angegebenen abfallenden Reihenfolge der zugehörigen Eigenwerte. Die zum Eigenwert  $d_g$  gehörenden Eigenvektoren  $\lambda_g$  von  $\mathbf{R}$  werden gemäß

$$\|\lambda_g\| = \sqrt{d_g} \quad (\text{Gl. 2.1.20})$$

normiert; in Matrixschreibweise:

$$\mathbf{L}^T \mathbf{L} = \mathbf{D} \quad (\text{Gl. 2.1.21}).$$

Desweiteren folgt unter den gegebenen Voraussetzungen:

$$\mathbf{R} = \mathbf{L} \mathbf{D} \mathbf{L}^{-1} = \mathbf{L} \mathbf{L}^T \mathbf{L} \mathbf{L}^{-1} = \mathbf{L} \mathbf{L}^T \quad (\text{Gl. 2.1.22}),$$

d.h., aus der Ladungsmatrix  $\mathbf{L}$  läßt sich die Korrelationsmatrix  $\mathbf{R}$  der Merkmale reproduzieren.

Die Korrelationsmatrix der gemeinsamen Faktoren

$$\mathbf{R}_F = \frac{1}{N-1} \mathbf{F} \mathbf{F}^T \quad (\text{Gl. 2.1.23})$$

ist unter den gegebenen Bedingungen die Einheitsmatrix  $\mathbf{I}$ , d.h., die gemeinsamen Faktoren sind paarweise unkorreliert / orthogonal. Dies erkennt man aus dem Zusammenhang

$$\mathbf{L} \mathbf{L}^T = \mathbf{R} = \frac{1}{N-1} \mathbf{X} \mathbf{X}^T \approx \frac{1}{N-1} (\mathbf{L} \mathbf{F})(\mathbf{L} \mathbf{F})^T = \mathbf{L} \left( \frac{1}{N-1} \mathbf{F} \mathbf{F}^T \right) \mathbf{L}^T \quad (\text{Gl. 2.1.24}).$$

Weiterhin sind die Ladungen  $\lambda_{mg}$  identisch mit den Korrelationskoeffizienten  $k_{mg}$  zwischen Merkmal  $m$  und Faktor  $g$ , was sich aus dem folgenden Satz von Gleichungen, in denen  $\mathbf{K}$  die Korrelationsmatrix zwischen Merkmalen und Faktoren bezeichnet, ergibt:

$$\mathbf{K} = \frac{1}{N-1} \mathbf{X} \mathbf{F}^T \quad (\text{Gl. 2.1.25})$$

$$\mathbf{R} \mathbf{K} = \frac{1}{N-1} \mathbf{R} \mathbf{X} \mathbf{F}^T = \left( \frac{1}{N-1} \right)^2 \mathbf{X} \mathbf{X}^T \mathbf{X} \mathbf{F}^T = \frac{1}{N-1} \mathbf{X} \mathbf{Q} \mathbf{F}^T = \frac{1}{N-1} \mathbf{X} \mathbf{F}^T \mathbf{D} = \mathbf{K} \mathbf{D} \quad (\text{Gl. 2.1.26})$$

und

$$\mathbf{K}^T \mathbf{K} = \left( \frac{1}{N-1} \right)^2 \mathbf{F} \mathbf{X}^T \mathbf{X} \mathbf{F}^T = \frac{1}{N-1} \mathbf{F} \mathbf{Q} \mathbf{F}^T = \frac{1}{N-1} \mathbf{F} \mathbf{F}^T \mathbf{D} = \mathbf{D} \quad (\text{Gl. 2.1.27})$$

Die Ladungen liegen demnach zwischen +1 und -1.

Die Lösung des Eigenwertproblems Gl. 2.1.19 ist in der Linearen Algebra als *Hauptachsentransformation* bekannt.<sup>6</sup> Von den so extrahierten Faktoren  $\lambda_g$  erklärt der erste ein Maximum der Gesamtvarianz der standardisierten Daten, der zweite ein Maximum der Restvarianz usw.<sup>7</sup> Der relative Anteil  $v_g$  der durch den Faktor  $g$  erklärten Varianz ist

$$v_g = \frac{d_g}{M} \quad (\text{Gl. 2.1.28}).$$

<sup>6</sup> Vgl. z.B. Brieskorn [25], 488 ff.

<sup>7</sup> Vgl. z.B. Überla [132], 93 - 100.

Allgemein ergibt sich im Fall paarweise unkorrelierter Faktoren die durch einen Faktor  $g$  erklärte Varianz  $V_g$  als Summe seiner Ladungsquadrate:

$$V_g = \sum_{m=1}^M \lambda_{mg}^2 \quad (\text{Gl. 2.1.29}).$$

Der Anteil  $h_m^2$  der Varianz der  $m$ -ten standardisierten Variablen, der durch die gemeinsamen unkorrelierten Faktoren erfaßt wird, ist gleich der Summe der Ladungsquadrate der Variablen  $m$  über alle gemeinsamen Faktoren:

$$h_m^2 = \sum_{g=1}^G \lambda_{mg}^2 \quad (\text{Gl. 2.1.30})$$

$h_m^2$  wird als *Kommunalität* der  $m$ -ten Variable bezeichnet. Man kann diesen Zusammenhang folgendermaßen herleiten: Da die Variablen standardisiert sind, gilt für ihre Varianz

$$s_m^2 = 1 = \frac{1}{N-1} \sum_{n=1}^N x_{mn}^2 \quad (\text{Gl. 2.1.31}).$$

Mit  $G = M$  und  $\mathbf{X} = \mathbf{LF}$  ergibt sich

$$\begin{aligned} s_m^2 = 1 &= \frac{1}{N-1} \sum_{n=1}^N \left( \sum_{g=1}^M \lambda_{mg} f_{gn} \right)^2 \\ &= \lambda_{m1}^2 \cdot \frac{1}{N-1} \sum_{n=1}^N f_{1n}^2 + \lambda_{m2}^2 \cdot \frac{1}{N-1} \sum_{n=1}^N f_{2n}^2 + \dots + \lambda_{mM}^2 \cdot \frac{1}{N-1} \sum_{n=1}^N f_{Mn}^2 + \\ &2 \left( \lambda_{m1} \lambda_{m2} \cdot \frac{1}{N-1} \sum_{n=1}^N f_{1n} f_{2n} + \dots \right) \end{aligned} \quad (\text{Gl. 2.1.32}).$$

Wegen  $\frac{1}{N-1} \mathbf{FF}^T = \mathbf{I}$  sind alle Summen  $\frac{1}{N-1} \sum_{n=1}^N f_{gn}^2$  gleich Eins und alle Summen  $\frac{1}{N-1} \sum_{n=1}^N f_{gn} f_{g'n}$  ( $g \neq g'$ ) gleich Null. Somit folgt

$$s_m^2 = 1 = \sum_{g=1}^M \lambda_{mg}^2 = \sum_{g=1}^G \lambda_{mg}^2 + \sum_{g=G+1}^M \lambda_{mg}^2 = h_m^2 + \text{Rest var ianz} \quad (\text{Gl. 2.1.33})$$

### 2.1.2.2 Bestimmung der Faktorenzahl<sup>8</sup>

- Da jede standardisierte Variable einen Beitrag von Eins zur gesamten Varianz liefert und ein gemeinsamer Faktor mindestens ebenso viel erklären sollte wie ein einzelnes Merkmal, ist ein gut begründbares und weit verbreitetes Vorgehen das sog. *Kaiser-Kriterium*, nach dem nur diejenigen Faktoren extrahiert werden, deren Eigenwert größer als Eins ist.

<sup>8</sup> Vgl. Arminger [3], 37 - 39, und Überla [132], 123 - 138.

- Ein weiteres brauchbares Kriterium, um sich für eine bestimmte Faktorenzahl zu entscheiden, ist die Betrachtung der durch die Faktoren *erklärten Varianzanteile*. Es ist einfach, so viele Faktoren zu extrahieren, daß z.B. 90% der Gesamtvarianz aller Merkmale erklärt sind. Man wählt die Faktorenzahl  $r$  so, daß die Summe der zugehörigen Eigenwerte dividiert durch die Variablenzahl  $m$  mindestens 0,9 ist.
- Ein drittes Verfahren zur Festlegung der Faktorenanzahl liefert der sog. „*Scree-test*“. Hierbei werden die Eigenwerte der Korrelationsmatrix nach abfallender Größe geordnet in einem Diagramm aufgetragen. Wenn die Korrelationen nicht zufällig sind, ergibt sich ein deutlicher Knick im Verlauf der so erhaltenen Kurve. Der rechte Kurventeil läßt sich durch eine Gerade annähern, und der letzte Punkt links auf dieser Geraden gibt die Anzahl der zu extrahierenden Faktoren an (Abb. 2.1.1)

Desweiteren sollte man, insbesondere wenn die Faktoren inhaltlich interpretiert werden sollen, nur solche beibehalten, die nach „Rotation“ eine *signifikante Einfachstruktur* (s. Unterabschn. 2.1.2.3) aufweisen.

Die verschiedenen Kriterien liefern nicht immer dieselbe Zahl von Faktoren (vgl. Abb. 2.1.1), schränken die Wahl aber so weit ein, daß aufgrund inhaltlicher Überlegungen eine sinnvolle Entscheidung getroffen werden kann. Es gibt im übrigen *statistische Tests*, ob die Anzahl der gewählten gemeinsamen Faktoren signifikant zu gering ist.<sup>9</sup>

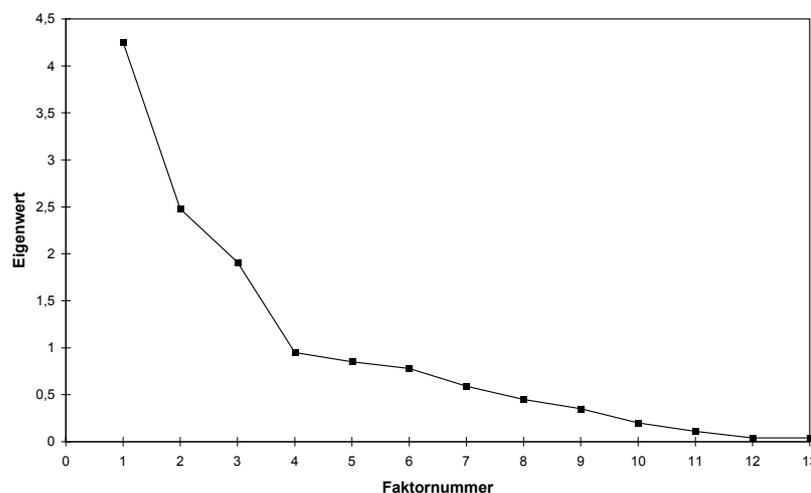


Abb. 2.1.1: Scree-test für ein Beispiel mit 13 untersuchten Merkmalen. Er legt nahe, vier gemeinsame Faktoren zu extrahieren, während das Kaiser-Kriterium für drei Faktoren spricht. Um 90% der Gesamtvarianz zu erklären, müßte man in diesem Fall sieben Faktoren berücksichtigen.<sup>10</sup>

<sup>9</sup> Vgl. Überla [132], 129 - 136; Hartung, Elpelt [59], 521 f; Wold, Sjöström [139], 257 f.

<sup>10</sup> Vgl. Hartung, Elpelt [59], 532.

### 2.1.2.3 Interpretation und Rotation der Faktoren<sup>11</sup>

Wie bereits unter 2.1.2.1 erläutert, erhält man aus den durch Lösen der Eigenwertprobleme Gl. 2.1.18 und 2.1.19 erhaltenen Matrizen  $\mathbf{L}$  und  $\mathbf{F}$  durch eine beliebige reguläre Transformationsmatrix  $\mathbf{T}$  die neue Lösung

$$\mathbf{L}' = \mathbf{L}\mathbf{T}^{-1} \text{ und} \quad (\text{Gl. 2.1.15})$$

$$\mathbf{F}' = \mathbf{T}\mathbf{F} \quad (\text{Gl. 2.1.16}),$$

Die Korrelationsmatrix  $\mathbf{R}_{\mathbf{F}'}$  der neuen Faktoren berechnet sich gemäß

$$\mathbf{R}_{\mathbf{F}'} = \frac{1}{N-1} \mathbf{F}'\mathbf{F}'^T = \frac{1}{N-1} \mathbf{T}\mathbf{F}\mathbf{F}^T\mathbf{T}^T = \mathbf{T} \left( \frac{1}{N-1} \mathbf{F}\mathbf{F}^T \right) \mathbf{T}^T = \mathbf{T}\mathbf{T}^T \quad (\text{Gl. 2.1.34}),$$

wobei gelten muß  $\text{diag}(\mathbf{T}\mathbf{T}^T) = \mathbf{I}$ . Dies ist das *Rotationsproblem*.

Ist die Matrix  $\mathbf{T}$  orthonormal, gilt also  $\mathbf{T}\mathbf{T}^T = \mathbf{I}$ , so bleiben die Faktoren unkorreliert;  $\mathbf{T}$  bewirkt dann einfach eine Drehung des von den Faktoren aufgespannten Koordinatensystems um einen Winkel  $\alpha$ .

Ist  $\mathbf{T}\mathbf{T}^T \neq \mathbf{I}$ , so erhält man miteinander korrelierte Faktoren, was der Einführung eines schiefwinkligen Koordinatensystems entspricht. Die *allgemeine Transformationsmatrix* für den G-dimensionalen Fall ist

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} \cos\alpha_{11} & \cos\alpha_{21} & \dots & \cos\alpha_{G1} \\ \cos\alpha_{12} & \cos\alpha_{22} & \dots & \cos\alpha_{G2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \cos\alpha_{1G} & \cos\alpha_{2G} & \dots & \cos\alpha_{GG} \end{pmatrix} \quad (\text{Gl. 2.1.35}),$$

wobei  $\alpha_{ij}$  der Winkel ist, um den die i-te alte Achse gedreht werden muß, um mit der j-ten neuen Achse zusammenzufallen.

Ziel ist es nun, die Drehwinkel und damit  $\mathbf{T}$  so zu wählen, daß die neue Ladungsmatrix  $\mathbf{L}' = \mathbf{L}\mathbf{T}^{-1}$  eine „gut interpretierbare“ Struktur aufweist.<sup>12</sup> Was darunter zu verstehen ist, wird im folgenden erläutert:

Das in Unterabschnitt 2.1.2.1 dargestellte Verfahren zur Lösung des faktorenanalytischen Ansatzes legt von vornherein viele Eigenschaften der Faktoren fest, z.B. die Orthogonalität und die Aufteilung der Varianz in dem Sinne, daß der erste Faktor ein Maximum erklärt, der zweite möglichst viel der Restvarianz usw. Dies alles ist der Methode inhärent und nichts, was man als aus den speziellen Daten abgeleitet interpretieren darf. Z.B. werden fast alle Variablen auf dem ersten Faktor recht hoch laden, während die Ladungen der übrigen Faktoren im Schnitt immer kleiner werden, ohne daß dies etwas bedeutet. Dies ist bei einer eventuellen inhaltlichen Interpretation der Faktoren zu bedenken.

<sup>11</sup> Vgl. Arminger [3], 79 - 113; Überla [132], 167 - 214.

<sup>12</sup> Die Aufteilung der Varianz auf die einzelnen Faktoren verändert sich dadurch natürlich.

Übersichtlicher und einfacher zu durchschauen wäre eine Situation, in der jeder Faktor für einige (wenige) Observablen sehr hohe, für die anderen dagegen sehr kleine Ladungen aufweist. Jeder Faktor sollte durch wenige, jeweils andere Merkmale bestimmt werden. Weist die Ladungsmatrix eine solche „Einfachstruktur“<sup>13</sup> auf, können die Faktoren inhaltlich leichter interpretiert werden.

Geometrisch bedeutet dies, daß die Koordinatenachsen, die den Faktoren entsprechen, so gedreht werden, daß an jeder möglichst viele die Variablen repräsentierende Punkte (gegeben als Zeilenvektoren von  $\mathbf{L}$ ) möglichst nahe dran liegen. Nun kann man auch bei zufällig verteilten Punkten die Achsen so legen, daß ihnen eine gewisse Anzahl Punkte jeweils recht nahe ist. Findet man dagegen eine Position des Koordinatensystems, in dem mehr Punkte als die zufällig zu erwartende Anzahl nahe an den Achsen liegen, spricht dies für eine der Datensammlung zugrundeliegende, nicht zufällige Struktur.

Mit dem sog. *Bargman-Test* kann man für den Fall, daß aus  $M$  Variablen  $G$  Faktoren extrahiert wurden, relativ einfach überprüfen, ob der  $g$ -te Faktor mit der Einfachstruktur signifikant vereinbar ist, oder ob seine „Nullladungen“ (d.h. Ladungen, die kleiner als etwa 0,1 sind) als zufällig angesehen werden müssen: Er kann zum Niveau  $\alpha$  als mit der Einfachstruktur vereinbar betrachtet werden, wenn für die Ladungen  $\lambda_{mg}$  ( $m = 1, \dots, M$ ) gilt, daß die Anzahl der Variablen, für die  $\left| \frac{\lambda_{mg}}{h_m} \right| \leq 0,1$  ist, mindestens so groß ist wie der in Tabellen nachzuschlagende kritische Wert  $b_{M,G;1-\alpha}$ .<sup>14</sup>

Orthogonale Koordinatensysteme sind übersichtlicher und leichter zu handhaben als schiefwinklige. Deshalb wird man zunächst versuchen, eine Einfachstruktur durch orthogonale Faktorrotation zu erreichen. Bei einer orthogonalen Rotation bleiben wesentliche Eigenschaften der ursprünglichen Lösung erhalten. Besonders wichtig ist, daß die Ladungsmatrix  $\mathbf{L}'$  und die sog. *Strukturmatrix* oder *Faktorstruktur*

$$\mathbf{S}' = \mathbf{L}'\mathbf{R}_F, \quad (\text{Gl. 2.1.36})$$

(wegen  $\mathbf{R}_F = \mathbf{I}$ ) identisch bleiben. Im Fall standardisierter Variablen und standardisierter neuer Faktoren  $\mathbf{f}'_n = \mathbf{T}\mathbf{f}_n$  ist  $\mathbf{S}'$  die Korrelationsmatrix zwischen Variablen und Faktoren. Die Ladungen stimmen also nach wie vor mit den Korrelationskoeffizienten zwischen Variablen und Faktoren überein.

In vielen Fällen werden jedoch schiefwinklige Faktoren eine im Sinne der Einfachstruktur bessere Anpassung an die Daten ermöglichen. Strebt man also eine inhaltliche Interpretation der Faktoren an, muß man hierfür u.U. deren Orthogonalität (Unkorreliertheit) aufgeben, erreicht dafür aber übersichtlichere Zusammenhänge zwischen Variablen und Faktoren. Oft

<sup>13</sup> Vgl. Überla [132], 184.

<sup>14</sup> Vgl. Hartung, Elpelt [59], 548; Überla [132], 185ff.

werden korrelierte Faktoren dem untersuchten Problem auch angemessener sein als orthogonale, da die mit ihnen identifizierten Phänomene selten unkorreliert sein werden.

Wichtig für das Verständnis schiefwinkliger Rotation ist die hier notwendige Unterscheidung zwischen Faktormuster (Ladungsmatrix) und Faktorstruktur (Strukturmatrix). Wegen  $\mathbf{T}\mathbf{T}^T = \mathbf{R}_F \neq \mathbf{I}$  ist nun  $\mathbf{S}' = \mathbf{L}'\mathbf{R}_F \neq \mathbf{L}'$ . Die Ladungen  $\lambda'_{mg}$  haben also nicht mehr die Eigenschaft eines Korrelationskoeffizienten und können dann auch betragsmäßig größer als Eins werden.<sup>15</sup>

### 2.1.3 Konkretes Vorgehen und Einzelprobleme<sup>16</sup>

Angesichts der heute zur Verfügung stehenden und leicht handhabbaren Computerprogramme erscheint es verlockend, Faktorenanalysen mit allen möglichen Datensätzen durchzuführen. Um sich nicht zu Fehlinterpretationen der Ergebnisse verleiten zu lassen, sollte man bestimmte Fragen und Probleme, die sich im Zusammenhang mit der Faktorenanalyse ergeben, bedenken.

#### 2.1.3.1 Das Ziel der Faktorenanalyse

Vor Durchführung einer Faktorenanalyse sollte man sich zunächst über das Ziel klar werden:

- Man kann ein noch wenig bekanntes Gebiet in dem Sinne *neu strukturieren*, daß man aus Variablen, die mit dem Phänomen zu tun haben, *interpretierbare Faktoren* extrahiert, die dann eine Einfachstruktur aufweisen sollten. Die Bestimmung von Faktorwerten ist hierbei nicht unbedingt notwendig.
- Die Faktorenanalyse kann außerdem zur *Schätzung von direkt nicht leicht meßbaren Größen* eingesetzt werden. Hier steht dann die Ermittlung der Faktorwerte im Vordergrund des Interesses, wobei eine vorhergehende Rotation der Faktoren zur Einfachstruktur erfolgen sollte.
- Schließlich kann mit dem Verfahren der Faktorenanalyse eine *einfache Datenreduktion* angestrebt werden, bei der man keinen Anspruch auf die Interpretierbarkeit der Faktoren erhebt, sondern lediglich eine vereinfachte mathematische Beschreibung der Daten erreicht. Hierbei kann man auf die Rotation verzichten.

<sup>15</sup> Geometrisch läßt sich der Unterschied zwischen den Ladungen und den Korrelationskoeffizienten einfach veranschaulichen (vgl. Arminger [3], 96 ff; Überla [132], 172 ff):

Stellt man sich die Variablen als Punkte (Zeilenvektoren von  $\mathbf{L}'$ ) im von den Faktoren aufgespannten G-dimensionalen Raum vor, so erhält man die Ladungen  $\lambda'_{mg}$  als achsenparallele Projektion des m-ten Variablenpunktes auf die g-te Faktorachse und die Korrelationskoeffizienten  $s_{ij}$  als orthogonale Projektionen. (Im Fall rechtwinkliger Koordinatensysteme fallen diese natürlich zusammen.)

<sup>16</sup> Vgl. Überla [132], 355 - 363.

### 2.1.3.2 Die zu analysierenden Variablen

Als nächstes sollte man sich Gedanken über die in die Analyse aufgenommenen Variablen machen:

- Hat man sich als Ziel eine *Neustrukturierung* gesetzt, so wird man möglichst *viele verschiedene Variablen* verarbeiten, kommt es dagegen in erster Linie auf die *Schätzung nicht leicht meßbarer Größen* an, sollte man möglichst *typische Variablen* einsetzen.
- Man sollte sich ebenfalls *rechnerischer und funktioneller Verknüpfungen* zwischen Variablen bewußt sein. Besonders bedenken muß man die im faktoren- analytischen Modell angenommene Linearität der Beziehungen zwischen Variablen und Faktoren. Durch funktionelle Zusammenhänge zwischen Observablen können auch Faktoren entstehen. Auch *Wiederholungen* der gleichen Variable können einen Faktor hervorbringen.
- Desweiteren sollte man fragen, ob das verwendete Material heterogen ist, d.h., ob es unter den untersuchten Objekten hinsichtlich bestimmter Variablen verschiedene Gruppen gibt (z.B. bei soziologischen Untersuchungen Männer und Frauen). Auch *Heterogenität* des Materials kann Ursache für einen Faktor sein, der mit der Sache eigentlich gar nichts zu tun hat. Eventuell ist es sinnvoll, die unterschiedlichen Gruppen getrennt zu analysieren.

### 2.1.3.3 Umfang der Datensammlung

Bei der Extraktion von  $G$  gemeinsamen Faktoren müssen aus  $M \cdot N$  bekannten Werten insgesamt  $(M+N) \cdot G$  unbekannte bestimmt werden ( $M \cdot G$  Faktorladungen und  $N \cdot G$  Faktorwerte). Unter statistischen Gesichtspunkten sollte das Verhältnis von bekannten zu daraus abzuleitenden unbekanntem Größen mindestens 3 bis 5 betragen, so daß man folgende Beziehung erhält:

$$G < \frac{M \cdot N}{("3 \text{ bis } 5")(M + N)}.$$

Desweiteren sollten für eine sinnvolle Berechnung der empirischen Korrelationsmatrix mindestens dreimal so viele Objekte wie Merkmale in die Analyse einbezogen werden sollten. Somit sollte man nach statistischen Kriterien *mindestens 10 bis 15 Observablen und 30 bis 50 Objekte* haben, um *2 bis 3 Faktoren* extrahieren zu können.

### 2.1.3.4 Lücken im Datensatz

Ein weiteres Problem tritt auf, wenn die Datensätze unvollständig sind, was in der Praxis häufig vorkommt. Die Berechnung der empirischen Korrelationsmatrix verlangt eine spezielle Behandlung der Lücken, wozu es im wesentlichen folgende Möglichkeiten gibt:<sup>17</sup>

- *Listenweiser Fallausschluß*: Wenn bei einem Objekt auch nur der Wert eines Merkmals fehlt, wird das betreffende Objekt komplett aus der Analyse gestrichen. Dies führt oft zu einer sehr drastischen Reduktion der betrachteten Fallzahl, was sich auf die Aussagekraft

<sup>17</sup> Vgl. Meister [103], 25 - 27; Backhaus et al. [9], 249 - 250; Finkbeiner [43].

der statistischen Berechnungen natürlich nachteilig auswirkt. Außerdem gehen bei dieser Methode viele eigentlich verfügbaren Informationen verloren.

- *Paarweiser Fallausschluß*: Hierbei wird der Korrelationskoeffizient für zwei Merkmale aus allen vollständig vorhandenen Wertepaaren berechnet. Dadurch bezieht man zwar mehr Informationen in die Analyse ein, berechnet aber die statistischen Größen für die einzelnen Variablen über unterschiedlich viele Fälle, was zu einer Ungleichgewichtung führen kann. Bei einer nicht zu großen Lückenzahl sollte dieses Vorgehen dennoch vernünftige Ergebnisse liefern.
- *Ersetzen durch den Mittelwert*: Fehlende Werte werden durch den Mittelwert der jeweiligen Variablen ersetzt. Sind viele Lücken vorhanden, kann dies die Korrelationsmatrix drastisch verändern.
- *Einfache Regression*: Die Lücken werden durch lineare Regression mit der Variablen geschlossen, mit der das jeweilige Merkmal den größten Korrelationskoeffizienten hat. Ist dieser sehr hoch und schätzt man viele fehlende Werte, so entspricht dieses Vorgehen weitgehend einer bloßen Kopie der zu Hilfe genommenen Variable.
- *Multiple Regression*: Hierbei verwendet man mehrere andere Variablen für die Regressionsrechnung. Man kann z.B. alle in die Untersuchung einbezogenen nehmen oder sich auf die mit signifikantem Korrelationskoeffizienten beschränken. Was hier am sinnvollsten ist, muß im Einzelfall entschieden werden. Man hat hier einen gewissen Spielraum und kann recht brauchbare Schätzungen für die fehlenden Werte erreichen.
- Ausgehend vom Problem der *Minimierung von  $\|\mathbf{X} - \mathbf{LF}\|$*  (vgl. Gl. 2.1.8) kann man im Prinzip auch unvollständige Datensätze verarbeiten. Die Gleichungen führen dann aber nicht mehr über die Korrelationsmatrix und ein einfaches Eigenwertproblem, sondern erfordern einen komplizierten iterativen Lösungsalgorithmus.<sup>18</sup>

### 2.1.3.5 Interpretation der Ergebnisse

- Bevor man die Ergebnisse interpretiert, sollte man sich über die *Güte der erhaltenen Lösung* Gedanken machen, indem man z.B. überprüft, wie gut sie die Korrelationsmatrix gemäß  $\mathbf{R} = \mathbf{LL}^T$  oder die Datenmatrix nach  $\mathbf{X} = \mathbf{LF}$  reproduziert. Man kann auch testen, wie Eliminieren oder Hinzufügen einer Variable sowie Hinzufügen von Zufallsvariablen die Ergebnisse beeinflussen oder was die Analyse einer zufällig ausgewählten Teilmenge der Objekte ergibt.
- Bei der *inhaltlichen Deutung eines Faktors* sollte man zunächst prüfen, ob er eine signifikante Einfachstruktur aufweist. Wenn man ferner weitgehend ausschließen kann, daß er z.B. durch Wiederholung einer Variable oder durch Heterogenität des Materials zustande kommt, ist eine inhaltliche Interpretation gut begründbar und sinnvoll. Wünschenswert

---

<sup>18</sup> Vgl. z.B. Wold, Sjöström [139]; Finkbeiner [43].

wäre darüber hinaus die Reproduzierbarkeit des Faktors durch Analyse anderer Stichproben der gleichen Grundgesamtheit.

### 2.1.3.6 Schlußbemerkung

Die Ausführungen dieses Abschnittes sollen verdeutlichen, daß es riskant ist, an beliebig zusammengetragenen Daten eine Faktorenanalyse durchzuführen und die Ergebnisse voreilig zu interpretieren. In diesem Bewußtsein sollen im folgenden Kapitel einige Arbeiten über die Faktorenanalyse der Aromatizität kritisch dargestellt werden.

## 2.1.4 Zusammenstellung der wichtigsten Matrizen und Vektoren

- Verwendung der Indizes:

In der Arbeit sind die Indizes i.d.R. wie folgt zugeordnet:

M bezeichnet die Merkmale, Variablen, Observablen,

n bezeichnet ein Objekt, und

g bezeichnet einen gemeinsamen Faktor.

- allgemeine Matrizen:

Tab. 2.1.1

Bezeichnung	Dimension	Bedeutung
<b>A</b>	$(Z \times S)$	Matrix <b>A</b> mit Z Zeilen und S Spalten
<b>A<sup>T</sup></b>	$(S \times Z)$	Transponierte der Matrix <b>A</b>
<b>diag(B)</b>	$(D \times D)$	Diagonalmatrix aus der Diagonalen der quadratischen $(D \times D)$ -Matrix <b>B</b>
<b>I</b>	$(D \times D)$	$(D \times D)$ -Einheitsmatrix
<b>0</b>	$(Z \times S)$	Nullmatrix

- wichtige Matrizen der Faktorenanalyse:

Tab. 2.1.2

Bezeichnung	Dimension	Bedeutung
<b>Y</b>	$(M \times N)$	<b>Datenmatrix:</b> Werte der M Merkmale für die N Objekte
<b>X</b>	$(M \times N)$	<b>standardisierte Datenmatrix</b>
<b>R</b>	$(M \times M)$	<b>empirische Korrelationsmatrix:</b> aus der Stichprobe bestimmte Korrelationskoeffizienten zwischen den Merkmalen
<b>L</b>	$(M \times G)$	<b>Ladungsmatrix, Faktormuster:</b> Ladungen der M Merkmale auf den G gemeinsamen Faktoren
<b>F</b>	$(R \times N)$	Matrix der <b>Faktorwerte</b> der G gemeinsamen Faktoren für die N Objekte
<b>U</b>	$(M \times N)$	Werte der m <b>spezifischen Faktoren</b> für die n Objekte
<b>R<sub>F</sub></b>	$(G \times G)$	<b>Korrelationsmatrix der G gemeinsamen Faktoren</b>
<b>S</b>	$(M \times G)$	<b>Strukturmatrix, Faktorstruktur:</b> Korrelationskoeffizienten zwischen Merkmalen und Faktoren; im Fall orthogonaler Faktoren gilt <b>S = L</b> .

- wichtige Vektoren der Faktorenanalyse:

Tab. 2.1.3

<b>Bezeichnung</b>	<b>Dimension</b>	<b>Bedeutung</b>
$\mathbf{x}_n$	M	Werte der M (standardisierten) Merkmale für das n-te Objekt (Spaltenvektor von $\mathbf{X}$ )
$\mathbf{x}_m$	N	Werte des m-ten (standardisierten) Merkmals für die N Objekte (Zeilenvektor von $\mathbf{X}$ )
$\lambda_g$	M	Ladungen der M Merkmale auf dem g-ten Faktor (Spaltenvektor von $\mathbf{L}$ )
$\mathbf{f}_n$	G	Werte der G gemeinsamen Faktoren für das n-te Objekt (Spaltenvektor von $\mathbf{F}$ )
$\mathbf{f}_g$	N	Werte des g-ten Faktors für die N Objekte (Zeilenvektor von $\mathbf{F}$ )
$\mathbf{u}_n$	M	Werte der spezifischen Faktoren für das n-te Objekt (Spaltenvektor von $\mathbf{U}$ )
$\mathbf{u}_m$	N	Werte des m-ten spezifischen Faktors für die N Objekte (Zeilenvektor von $\mathbf{U}$ )

## 2.2 Zur Mehrdimensionalität des Aromatizitätsbegriffs und Orthogonalität verschiedener Aromatizitätstypen

In diesem Kapitel werden Arbeiten von Alan R. Katritzky et al. (s. Abschn. 2.2.1), Karl Jug et al. (s. Abschn. 2.2.2) und T. Marek Krygowski et al. (s. Abschn. 2.2.3) dargestellt, in denen aufgrund von Faktorenanalysen die Ansicht vertreten wird, Aromatizität sei ein mehrdimensionales Phänomen, das im wesentlichen durch zwei orthogonale Aromatizitätstypen beschrieben werden könne.

Katritzky et al. lieferten mit einer Untersuchung von zwölf Aromatizitätskriterien und 16 monocyclischen fünf- und sechsgliedrigen Heteroaromaten im Jahr 1989 den ersten, in der Folgezeit viel zitierten Beitrag mit dem Titel „*Aromaticity as a Quantitative Concept. I. A Statistical Demonstration of the Orthogonality of ‘Classical’ and ‘Magnetic’ Aromaticity in Five and Six-Membered Rings*“.<sup>1</sup> 1990 wiederholten sie ihre Analyse mit einem etwas modifizierten Kriteriensatz<sup>2</sup> und führten eine weitere Faktorenanalyse an einer Gruppe von 18 benzolkondensierten fünf- und sechsgliedrigen Heterocyclen durch.<sup>3</sup> Schließlich bezogen sie auch weniger bekannte Monocyclen in ihre Studien ein.<sup>4</sup> Eine Zusammenfassung der Ergebnisse ihrer Studien veröffentlichten Katritzky et al. 1991 unter dem Titel „*Heterocyclic Aromaticity*“.<sup>5</sup>

Jug et al. veröffentlichten 1991 die Ergebnisse einer Faktorenanalyse von acht Kriterien und zwölf monocyclischen Heteroaromaten.

Krygowski et al. studierten in einer 1995 publizierte Arbeit den aromatischen Charakter von 154 Benzolringen in unterschiedlichen topologischen Umgebungen in benzoiden Kohlenwasserstoffen, wobei sie fünf Aromatizitätskriterien in die Analyse einbezogen.

Die eigenen Berechnungen, die in diesem Kapitel eingebracht werden, wurden mit dem SPSS-Programmpaket durchgeführt.<sup>6</sup>

### 2.2.1 Die Arbeiten von Katritzky et al.

Von den vier o.g. Arbeiten Katritzkys soll hier die zweite exemplarisch dargestellt werden. Zwar wurde in der Veröffentlichung von 1989 zum ersten Mal die These von der Mehrdimensionalität des Aromatizitätsphänomens und der Orthogonalität von „klassischer“ und „magnetischer“ Aromatizität vertreten, doch ist der in der Folgestudie verwendete Datensatz qualitativ besser, so daß der zweiten Arbeit ein stärkeres Gewicht in der Argumentation beizumessen

<sup>1</sup> Katritzky et al. 1989 [79].

<sup>2</sup> Katritzky et al. 1990, Sixteen Familiar [81].

<sup>3</sup> Katritzky et al. 1990, Benzo-fused [80].

<sup>4</sup> Katritzky et al. 1990, Less Familiar [78].

<sup>5</sup> Katritzky et al. 1991 [82].

<sup>6</sup> SPSS (Statistical Package for the Social Sciences) für Windows; Version 7.5.2. deutsch; zur Arbeit mit SPSS siehe z.B. Bryman, Cramer [26].

ist. Die Ergebnisse der Untersuchung der bicyclischen Verbindungen werden kurz erwähnt. Auf eine Besprechung der Arbeit über die ausgefalleneren Heterocyclen kann hier verzichtet werden, da dort keine Faktorenanalyse mit dem Ziel durchgeführt wurde, die Mehrdimensionalität der Aromatizität nachzuweisen. Vielmehr ging es um die Schätzung unbekannter Kriterienwerte.

Zunächst werden die Analysen und Ergebnisse referiert, im zweiten Unterabschnitt dann einer kritischen Diskussion unterzogen.

### 2.2.1.1 Darstellung der Arbeiten

#### Ausgangsdaten

In den ersten beiden Arbeiten von 1989 und 1990 untersuchten Katritzky et al. die folgenden 16 Heterocyclen (vgl. Abb. 2.2.1):

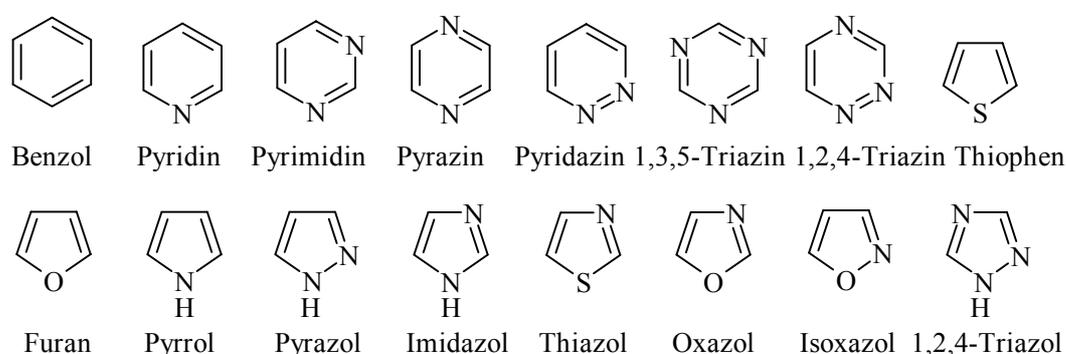


Abb. 2.2.1: Die 16 von Katritzky et al. untersuchten monocyclischen Heteroaromaten.<sup>7</sup>

Ihrer Faktorenanalyse legten sie zwölf gängige Aromatizitätskriterien zugrunde, die sie in drei Gruppen einteilten:

- vier geometrische Kriterien
  - Bird-Index berechnet aus experimentellen Bindungslängen,  $I_x$  (vgl. Gl. 1.2.35)
  - ein zweiter Bird-Index, abgeleitet von AM1-berechneten Bindungslängen,  $I'_x$
  - Ringcurrent-Index, berechnet mit AM1-Bindungslängen, RC (vgl. Unterabschn. 1.2.3.6)
  - Pozarskii-Index auf der Grundlage von AM1-Bindungslängen,  $\Delta\bar{N}$  (vgl. Gl. 1.2.32)
- fünf energetische Kriterien:
  - Dewar-Resonanzenergie pro  $\pi$ -Elektron in kcal/mol, berechnet mit experimentellen Bildungsenthalpien, DRE (vgl. Gl. 1.2.1)
  - Dewar-Resonanzenergie pro  $\pi$ -Elektron, berechnet mit AM1-Bildungs-enthalpien in kcal/mol, DRE'
  - Hess-Schaad-Resonanzenergie pro  $\pi$ -Elektron in  $\beta$ -Einheiten, HSRE (vgl. Gl. 1.2.2)

<sup>7</sup> Vgl. Katritzky et al. 1989 [79] u. 1991[82].

- experimentelle Bildungsenthalpie in kcal/mol,  $\Delta H_F$
- AM1-Bildungsenthalpie in kcal/mol,  $\Delta H_{F(AM)}$
- drei magnetische Kriterien:
  - experimentelle magnetische Suszeptibilität in  $-10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$ ,  $\chi_M$  (vgl. Gl. 1.2.39)
  - Exaltation der magnetischen Suszeptibilität, berechnet mit den Parametern von Pascal<sup>8</sup> in  $-10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$ ,  $\Lambda$  (vgl. Gl. 1.2.43)
  - <sup>15</sup>N-chemische Verschiebungen in bezug auf Nitromethan in ppm, wobei bei zwei oder mehr N-Atomen im Ring der durchschnittliche Wert verwendet wurde, <sup>15</sup>N (vgl. Unterabschn. 1.2.4.1).

Die gesamten Ausgangsdaten sind im Anhang zusammengestellt (Tab. A 1).

### Berechnungen

Katritzky et al. schlossen die Lücken in der Datenmatrix mit Hilfe eines im von ihnen verwendeten Computer-Programms (SIMCA-3XQ) installierten Regressionsverfahrens, der „Partial Least Square Method“.<sup>9</sup> Sie extrahierten drei Faktoren.

### Ergebnisse

- erklärte Varianz und Faktorladungen

Tab. 2.2.1: Erklärung der Varianz durch die extrahierten Faktoren<sup>10</sup> und Faktorladungen.<sup>11</sup> Die Phasen sind hier (anders als bei Katritzky) so gewählt, daß hohe Ladungen auf wichtigen Faktoren nach Möglichkeit positives Vorzeichen haben.

Kriterium	1. Faktor	2. Faktor	3. Faktor
% der Varianz ( $\Sigma = 73,3 \%$ )	48,4 %	16,8 %	8,5 %
$I_x$	<b>0,386</b>	0,018	0,027
$I_x'$	<b>0,382</b>	0,095	0,022
RC	<b>0,338</b>	0,223	0,101
$-\Delta \bar{N}$	<b>0,383</b>	0,080	0,047
DRE	0,274	-0,016	<b>0,450</b>
DRE'	<b>0,300</b>	-0,096	<b>0,395</b>
HSRE	<b>0,351</b>	0,053	-0,103
$\Delta H_F$	<b>0,302</b>	<b>-0,327</b>	-0,267
$\Delta H_{F(AM)}$	0,212	<b>-0,323</b>	<b>-0,564</b>
$\chi_M$	0,053	<b>0,496</b>	-0,272
$\Lambda$	0,085	<b>0,418</b>	-0,022
$-\text{}^{15}\text{N}$	-0,089	<b>0,537</b>	<b>-0,390</b>

<sup>8</sup> Vgl. Unterabschn. 1.2.4.4.

<sup>9</sup> Vgl. Katritzky et al. 1990, Sixteen Familiar [81], 857.

<sup>10</sup> Vgl. Katritzky et al. 1990, Sixteen Familiar [81], 855.

<sup>11</sup> Vgl. Katritzky et al. 1990, Sixteen Familiar [81], 856.

Die Faktoren sind auf Eins, nicht wie üblich auf die Wurzel des entsprechenden Eigenwerts normiert (vgl. Unterabschn. 2.1.2.1).

Katritzky et al. stellen bei Betrachtung der Ladungen der verschiedenen Kriterien auf den Faktoren fest, daß der *erste Faktor* hauptsächlich von  $I_x$ ,  $I'_x$  und  $\Delta\bar{N}$ , darüber hinaus noch deutlich von HSRE, DRE' und RC und zu einem gewissen Teil auch von DRE,  $\Delta H_F$  und  $\Delta H_{F(AM)}$  bestimmt ist, also von *geometrischen und energetischen Kriterien*, während der *zweite Faktor* in erster Linie von den drei *magnetischen Kriterien* und etwas weniger von den Bildungsenthalpien und RC ausgemacht wird. Für den dritten Faktor schließlich haben  $\Delta H_F$ , DRE, DRE' und  $^{15}\text{N}$  die größte Bedeutung.

Trägt man die Ladungen des zweiten Faktors gegen die des ersten auf, erhält man folgendes *Ladungsdiagramm* (Abb. 2.2.2):

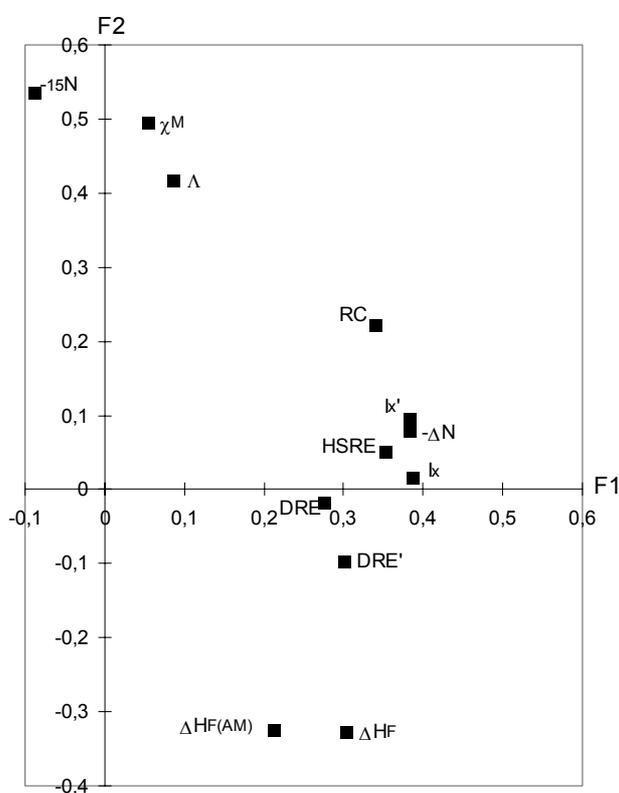


Abb. 2.2.2: Ladungen des 2. Faktors gegen Ladungen des 1. Faktors.<sup>12</sup>

Katritzky et al. fassen die Kriterien in drei Gruppen zusammen:

- (a)  $I_x$ ,  $I'_x$ ,  $\Delta\bar{N}$ , DRE, DRE' und HSRE: hohe F1-Ladungen, niedrige F2-Ladungen, niedrige (außer DRE, DRE') F3-Ladungen.
- (b)  $\chi_M$ ,  $\Lambda$  und  $^{15}\text{N}$ : sehr kleine F1-Ladungen, hohe F2-Ladungen, unterschiedliche F3-Ladungen.

<sup>12</sup> Vgl. Katritzky et al. 1990, Sixteen Familiar [81], 863.

(c) RC,  $\Delta H_F$  und  $\Delta H_{F(AM)}$ : relativ große F1- und F2-Ladungen.

Die Gruppen (a) und (b) werden als zueinander orthogonal angesehen.<sup>13</sup> Die erste Gruppe verkörpert nach Katritzky et al. die „klassische Aromatizität“, die von F1 gemessen werde. DRE und  $I_x$  sind (bei der gegebenen Lage der Faktoren) unter den sechs Kriterien besonders gute Repräsentanten dieser „klassischen Aromatizität“. Die zweite Gruppe dagegen stelle die „magnetische Aromatizität“ dar, die zur „klassischen“ orthogonal sei. Die Kriterien der Gruppe (c) haben Anteile sowohl an der „klassischen“ als auch an der „magnetischen Aromatizität“. Diese Zusammenhänge werden gut durch die Abbildung 2.2.2 veranschaulicht.

Die Autoren kommen zu dem Schluß, „that ‘classical’ and ‘magnetic’ aromaticity measure different concepts and that some of the common characteristics are determined by the one, some by the other, and some by both of these properties.“<sup>14</sup> Ferner sprechen sie von „independence of ‘classical’ and of ‘magnetic’ aromaticity.“<sup>15</sup>

- Faktorwerte

Die Berechnung der Faktorwerte ist für die hier primär zu untersuchende Frage nach der Mehrdimensionalität des Aromatizitätsbegriffs und der Orthogonalität verschiedener Kriterien von geringem Interesse (vgl. Kap. 2.1.). Deshalb wird auf die genaue Wiedergabe der entsprechenden Ergebnisse Katritzkys verzichtet. Es soll lediglich erwähnt werden, daß er anhand der Faktorwerte eine Einteilung der untersuchten Verbindungen in Gruppen vornimmt, die gut mit den Eigenschaften der Stoffe (z.B. Ringgröße, Art und Anzahl der Heteroatome) übereinstimmt. Darüber hinaus berechnet er fehlende Ausgangsdaten mit Hilfe der in der Faktorenanalyse erhaltenen Faktorladungen und Faktorwerte, was er als gute Schätzmethode ansieht.

- Reproduzierbarkeit der Ergebnisse an bicyclischen Verbindungen

Katritzky et al. führten in einer Folgestudie<sup>16</sup> eine weitere Faktorenanalyse mit denselben Kriterien und 18 benzolkondensierten Heteroaromaten durch, bei der durch die Extraktion von drei Faktoren 71,8 % der Varianz erklärt werden konnte (37,3 %, 25,5 % bzw. 9,9 %).

Die Korrelationskoeffizienten zwischen den hier erhaltenen Faktoren und denen der vorigen Arbeit betragen für den 1. Faktor  $r = 0,93$  und für den 2. Faktor  $r = 0,83$ . Für den 3. Faktor, der aber nicht von großer Bedeutung ist, ergibt sich mit nur  $r = 0,46$  keine signifikante Korrelation.

---

<sup>13</sup> Vgl. auch Katritzky et al. 1989 [79], 14 f.

<sup>14</sup> Katritzky et al. 1990, Sixteen Familiar [81], 867.

<sup>15</sup> Katritzky et al. 1990, Sixteen Familiar [81], 851.

<sup>16</sup> Katritzky et al. 1990, Benzo-fused [80].

Trägt man die Faktorladungen gegeneinander auf, wobei das Vorzeichen des zweiten Faktors geändert wird, was ohne jede Einschränkung zulässig ist (willkürlicher Phasenfaktor), ergibt sich die folgende Abb. 2.2.3:

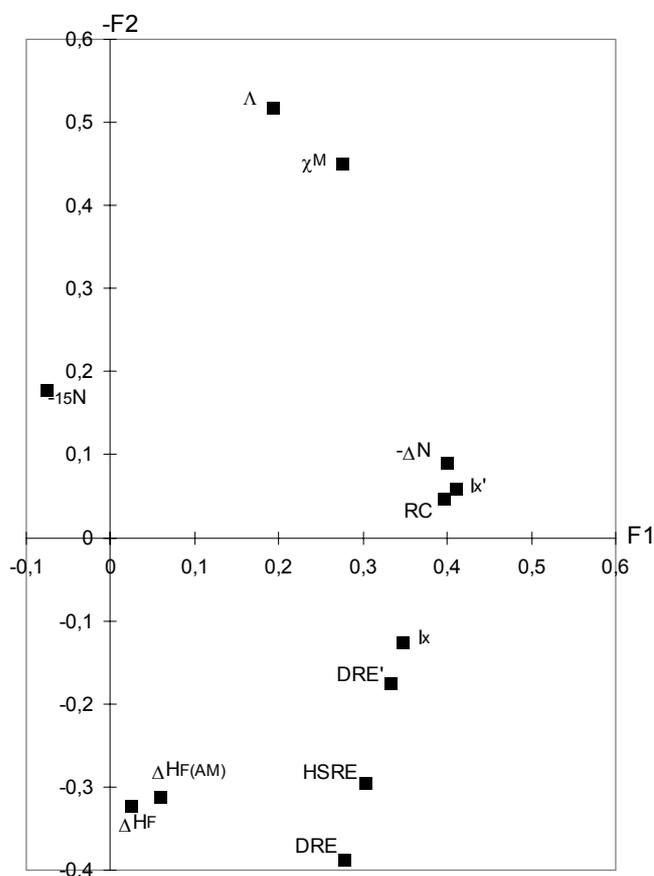


Abb. 2.2.3: Ladungsdiagramm der beiden ersten Faktoren aus der Analyse der bicyclischen Verbindungen.<sup>17</sup>

Verglichen mit dem entsprechenden Diagramm aus der vorigen Arbeit fallen in erster Linie zwei Veränderungen auf:

- $^{15}\text{N}$  liegt recht weit von den beiden anderen magnetischen Kriterien entfernt.
- Die „klassischen Kriterien“ liegen weiter auseinander. Insbesondere sind die energetischen von den geometrischen recht klar getrennt.

Katritzky et al. stellen diese Verschiebungen zwar graphisch dar, gehen aber nicht darauf ein, was sie für die Frage nach den beiden orthogonalen Aromatizitätstypen bedeuten. Der erste Faktor wird, so wie die Ladungen hier verteilt sind, am stärksten durch die drei geometrischen Kriterien  $I_x$ , RC und  $\Delta N$  bestimmt und der zweite Faktor hauptsächlich durch  $\Delta H_F$ ,  $\Delta H_{F(AM)}$  und  $^{15}\text{N}$ . Man würde bei dieser Lage der Faktoren also von einem geometrischen und einem energetisch-magnetischen Aromatizitätsgrundtyp reden, wobei die Mehrzahl der energetischen und magnetischen Kriterien (DRE, DRE', HSRE,  $\chi_M$  und  $\Lambda$ ) aber auch Anteil am geo-

<sup>17</sup> Vgl. Katritzky et al. 1990, Benzo-fused [80], 877.

metrischen Typ haben. Zwar sprechen auch die Ergebnisse dieser Studie dafür, daß *Aromatizität ein mehrdimensionales Phänomen* ist (völlig andere Resultate als in der vorhergehenden Arbeit konnte man wohl auch nicht erwarten, da die Stichproben recht ähnlich waren), die Interpretation, daß der Aromatizitätsbegriff im wesentlichen von – zueinander orthogonalen – „klassischen“ und „magnetischen Aromatizitätstypen“ ausgemacht werde, kann durch diese Untersuchung aber nicht eindeutig bestätigt werden. Die Autoren nehmen in dieser Arbeit auch keine Einteilung der Kriterien in Gruppen vor.

### 2.2.1.2 Kritik

Unter dieser Überschrift sollen folgende Fragen diskutiert werden:

1. Welche Intentionen werden in den Arbeiten von Katritzky et al. deutlich?
2. Wie gut ist die Datenauswahl?
  - a) Reicht der Umfang der Stichprobe für zuverlässige Aussagen?
  - b) Hat die Verdopplung der Kriterien  $I_x$ , DRE und  $\Delta H_F$  Auswirkungen auf das Entstehen eines Faktors?
  - c) Ist das Datenmaterial heterogen und wenn ja, inwiefern hat das die Ergebnisse beeinflußt?
  - d) Was fällt bei Betrachtung der Korrelationsmatrix auf?
  - e) Ändern sich die Ergebnisse bei Beschränkung der Analyse auf eine Teilmenge der Stichprobe?
3. Wie interpretierbar sind die Ergebnisse?
  - a) Was bedeutet die Normierung der Faktoren auf Eins?
  - b) Ist eine Einfachstruktur erkennbar?
  - c) Kann man begründet von Orthogonalität der „klassischen“ und „magnetischen Aromatizität“ reden?

#### 1. Zur Intention von Katritzkys Studien

Das von Katritzky et al. verwendete Verfahren ohne anschließende Rotation zielt in erster Linie auf eine vereinfachte mathematische Darstellung der analysierten Daten, weniger auf eine inhaltliche Interpretation der Ergebnisse (vgl. Unterabschn. 2.1.3.1). Hierfür wäre es sinnvoll zu versuchen, die Kriterien durch rotierte Faktoren übersichtlicher zu erfassen.

In Katritzkys Arbeiten nehmen ferner die Bestimmung der Faktorwerte und die anschließende Ordnung der aromatischen Verbindungen in Gruppen sowie die Reproduktion und Vorhersage von Werten einen breiten Raum ein. Das eigentliche Ziel seiner Studien liegt demnach vermutlich in erster Linie darin, mit Hilfe der Faktorenanalyse einen Weg zu finden, Werte der unterschiedlichen Kriterien für die verschiedenen Verbindungen, auch für solche, die ursprünglich nicht in die Analyse einbezogen waren, schätzen zu können. Es ist also ein gewisser Widerspruch zwischen dem mathematischen Vorgehen und der dann ins Zentrum

gestellten Schlußfolgerung von der Orthogonalität „klassischer“ und „magnetischer Aromatizität“ zu konstatieren.

## 2. Datenauswahl

### a) Stichprobenumfang

Nach Unterabschnitt 2.1.3.3 sollte man bei der Extraktion von drei Faktoren nach statistischen Kriterien von etwa 15 Observablen und 45 Molekülen ausgehen. Demnach ist die Anzahl der von Katritzky et al. analysierten aromatischen Verbindungen deutlich zu klein.

### b) doppelte Kriterien

Katritzky bringt die Kriterien,  $I_x$ , DRE und  $\Delta H_F$  praktisch doppelt in seine Analyse ein, indem er zum einen experimentell bestimmte und zum anderen rechnerisch ermittelte Werte verarbeitet. Durch Verdopplung von Kriterien können Faktoren entstehen, die man sonst nicht erhalten würde (vgl. Unterabschn. 2.3.1.2). Es ist zumindest von vornherein klar, daß die jeweils eng zusammenhängenden Kriterien sehr ähnliche Ladungen haben und in derselben Variablen­gruppe liegen werden, so daß ihre Verdopplung keine neuen Erkenntnisse bringen kann. Meiner Ansicht nach wirkt sie sich in einer Übergewichtung der energetisch-geometrischen Kriteriengruppe gegenüber der magnetischen aus. Sie sollte aber andererseits das statistische Rauschen in den Hauptfaktoren vermindern. Um eine Übergewichtung der mehrfach einbezogenen Kriterien zu vermeiden und gleichzeitig den in ihnen enthaltenen Informationsgehalt zu nutzen, sollte man doppelte Kriterien zusammenfassen, etwa durch Mittelwertbildung. Auch das Verhältnis Objektzahl : Variablenzahl (ursprünglich 16 : 12) wird dann günstiger. Ich habe also eine Faktorenanalyse durchgeführt, bei der die beiden  $I_x$ -, DRE- und  $\Delta H_F$ -Kriterien jeweils durch ein gemittelt­es Kriterium  $\overline{I_x}$ ,  $\overline{DRE}$  und  $\overline{\Delta H_F}$  ersetzt wurden, (Ersatz fehlender Werte durch den Mittelwert, keine Rotation).

Drei Faktoren erklären rund 82 % der Varianz (50,6 %, 20,2 % bzw. 11 %), und es ergibt sich folgendes Ladungsdiagramm der ersten beiden Faktoren, die zum Vergleich mit den Ergebnissen von Katritzky ebenfalls auf Eins normiert wurden (Abb. 2.2.4).

Man erkennt keine wesentlichen Unterschiede in der Lage der Kriterien im Vergleich zu der von Katritzky erhaltenen Situation (vgl. Abb. 2.2.2), so daß man davon ausgehen kann, daß die Verdopplung der Kriterien keinen allzu großen Einfluß auf das Hervorbringen der Faktoren gehabt hat.

Einen anderen interessanten Effekt kann man jedoch beobachten, wenn man die Kommunalitäten, also die durch die extrahierten Faktoren erklärte Varianz der Kriterien, betrachtet. Die magnetischen Kriterien werden weitaus besser erfaßt, wenn man die doppelten Kriterien zusammenfaßt (vgl. Tab. 2.2.2).

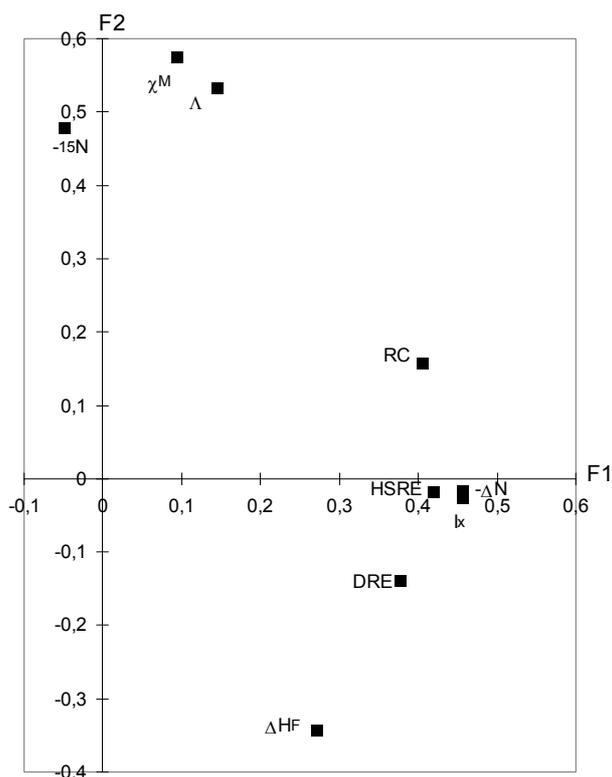


Abb. 2.2.4: Ladungen des 2. Faktors gegen Ladungen des 1. Faktors bei der Analyse ohne doppelte Kriterien.

Tab. 2.2.2: Erklärte Varianz der magnetischen Kriterien.

	Erklärte Varianz in der Analyse von Katritzky <sup>18</sup>	Erklärte Varianz in der Analyse ohne doppelte Kriterien
$\chi_M$	0,630	0,959
$\Lambda$	0,334	0,691
$^{15}\text{N}$	0,636	0,730

### c) Heterogenität des Datenmaterials

Ein weiterer Punkt, der bei der Diskussion der ausgewählten Kriterien zu beachten ist, ist die Heterogenität des Datenmaterials, da auch hierdurch Faktoren entstehen können.<sup>19</sup> Bereits einfache Streudiagramme (Abb. 2.2.5) zeigen, daß manche Kriterien die Gruppen der Fünf- und Sechsringe deutlich trennen, wodurch sich Fehlinterpretationen ergeben können: In den ersten drei Diagrammen sieht man, daß Korrelationen hauptsächlich durch die Molekülgröße hervorgebracht werden. Die beiden letzten Diagramme dagegen lassen vermuten, daß innerhalb der getrennten Gruppen stärkere Korrelationen bestehen als in der Gesamtauswahl.

<sup>18</sup> Vgl. Katritzky et al. 1990, Sixteen Familiar [81], 856.

<sup>19</sup> Durch Heterogenität können hohe Korrelationskoeffizienten zwischen zwei Merkmalen hervorgerufen werden, die nicht auf inhaltlichen Zusammenhängen beruhen (vgl. Überla [132], 22).

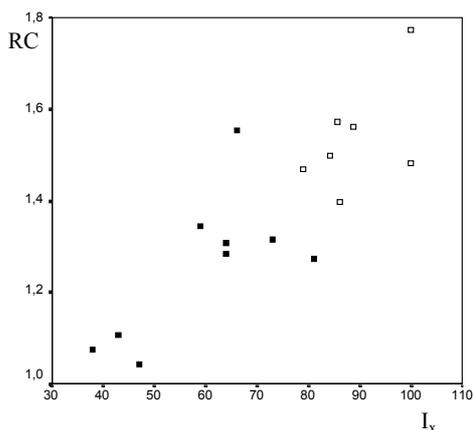


Abb. 2.2.5a: Streudiagramm RC gegen  $I_x$ .

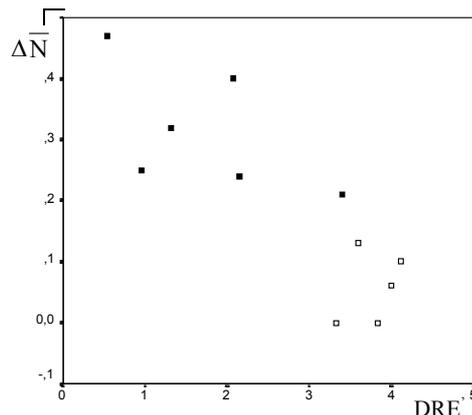


Abb. 2.2.5b: Streudiagramm  $\Delta\bar{N}$  gegen  $DRE'$ .

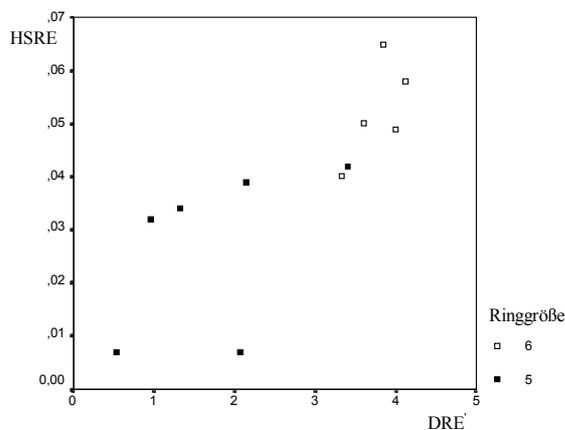


Abb. 2.2.5c: Streudiagramm HSRE gegen  $DRE'$ .

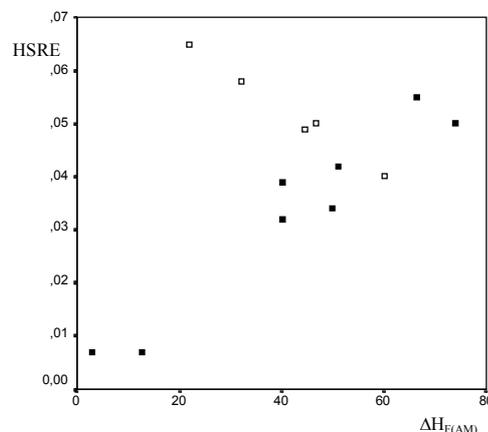


Abb. 2.2.5d: Streudiagramm HSRE gegen  $\Delta H_{F(AM)}$ .

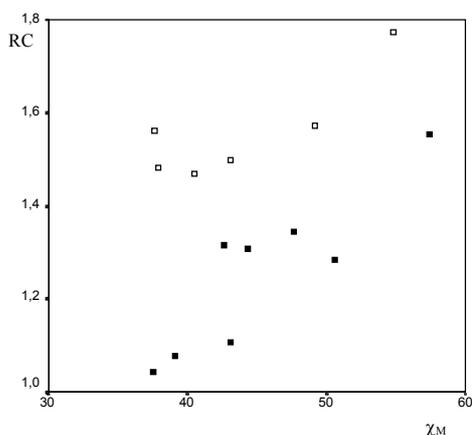


Abb. 2.2.5e: Streudiagramm RC gegen  $\chi_M$ .

Ringgröße: □ 6; ■ 5

Die folgende Tabelle (Tab. 2.2.3) enthält als weitere Hinweise auf die Heterogenität des Datenmaterials die Mittelwerte der studierten Kriterien, getrennt berechnet für die Fünf- und Sechsringe.

Tab. 2.2.3: Mittelwerte der in der analysierten Kriterien In der letzten Spalte findet sich das Verhältnis der Mittelwerte der 5- und 6-Ringe. Verhältnisse  $\leq 0,7$  bzw.  $\geq 0,7^{-1}$  sind besonders hervorgehoben.

Kriterium	5-Ringe	6-Ringe	MW5 / MW6
$I_x$	59	89	<b>0,66</b>
$I'_x$	59	89	<b>0,66</b>
RC	1,255	1,536	0,82
$\Delta\bar{N}$	0,29	0,09	<b>3,22</b>
DRE	1,68	3,46	<b>0,49</b>
DRE'	1,74	3,78	<b>0,46</b>
HSRE	0,033	0,052	<b>0,63</b>
$\Delta H_F$	24,2	49,8	<b>0,49</b>
$\Delta H_{F(AM)}$	42,4	47,2	0,90
$\chi_M$	45,3	43,9	1,03
$\Lambda$	15,8	15,8	1,00
$^{15}N$	-119	-46,5	<b>2,56</b>

Es fällt auf, daß alle Kriterien, die nach Katritzky die erste Gruppe bilden, bezüglich der Molekülgröße heterogen sind. So muß man zumindest die Frage stellen, ob diese Gruppe wirklich aufgrund der Eigenschaften der Variablen als „klassische Aromatizitätskriterien“ zustande kommt oder eher dadurch bedingt ist, daß alle diese Kriterien von der Molekülgröße abhängen. Man kann einerseits argumentieren, daß die Sechsringe eine größere „klassische Aromatizität“ haben als die Fünfringe. Dann könnte man einen Grund für die Mehrdimensionalität der Aromatizität, so wie sie sich in der von Katritzky untersuchten Stichprobe zeigt, im Einfluß der Ringgröße sehen. Doch andererseits sollten diese Mehrdimensionalität und die wesentlichen Basistypen des Aromatizitätsphänomens nicht zu sehr von der analysierten Stichprobe abhängen, wenn man ein grundlegendes und umfassenderes Verständnis anstrebt. Gibt es also tatsächlich so etwas wie „klassische“ und „magnetische“ Aromatizität, sollten sich diese auch innerhalb einer homogenen Stichprobe zeigen. So könnte man die Fünfringe und Sechsringe mit den Daten aus Katritzkys Arbeit getrennt einer Faktorenanalyse unterziehen. Um das Verhältnis Molekülzahl : Kriterienzahl günstiger zu gestalten, sollte man dabei wieder die gemittelten anstelle der doppelten Kriterien einsetzen. Durchführung der Berechnungen mit SPSS (Ersatz fehlender Werte durch die Mittelwerte, keine Rotation) liefert folgende, zum Vergleich mit Katritzkys Ergebnissen auf Eins normierte Faktoren (Tab. 2.2.4):

Tab. 2.2.4: Erklärte Varianz und Faktorladungen der Analyse der Fünfringe (links) bzw. Sechsringe (rechts).

Kriterium	1. Faktor		2. Faktor		3. Faktor	
% der Varianz ( $\Sigma = 87,7\%$ )	54,9 %	51,0 %	20,0 %	33,0 %	12,8 %	10,8 %
$\bar{I}_x$	<b>0,436</b>	<b>0,329</b>	-0,075	-0,359	0,140	-0,241
RC	<b>0,373</b>	<b>0,430</b>	<b>0,393</b>	0,072	-0,062	<b>-0,358</b>
$-\Delta\bar{N}$	<b>0,429</b>	<b>0,338</b>	-0,186	<b>-0,349</b>	-0,040	<b>-0,350</b>
$\bar{DRE}$	0,120	0,249	<b>-0,465</b>	<b>0,429</b>	<b>-0,573</b>	0,273
HSRE	<b>0,389</b>	0,291	<b>-0,302</b>	<b>0,445</b>	0,228	-0,034
$\Delta\bar{H}_F$	<b>0,395</b>	<b>-0,432</b>	-0,257	-0,050	0,286	0,156
$\chi_M$	0,260	0,367	<b>0,593</b>	<b>0,309</b>	0,048	0,225
$\Lambda$	0,267	0,280	0,267	-0,254	-0,222	<b>0,661</b>
$-^{15}\text{N}$	0,158	0,214	0,097	<b>-0,446</b>	<b>-0,679</b>	<b>0,365</b>

Die Ladungsdiagramme der ersten beiden Faktoren haben folgendes Aussehen (Abb. 2.2.6):

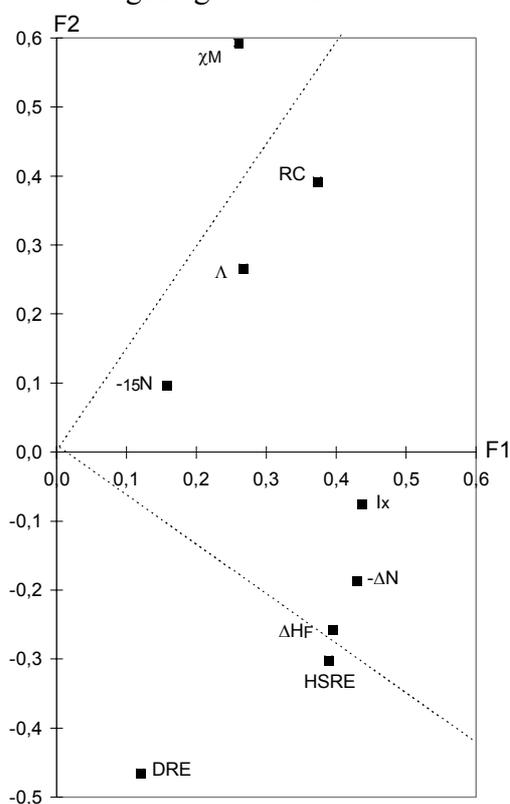


Abb. 2.2.6a: Ladungen des 2. Faktors gegen Ladungen des 1. Faktors bei Beschränkung der Faktorenanalyse auf die Fünfringe.

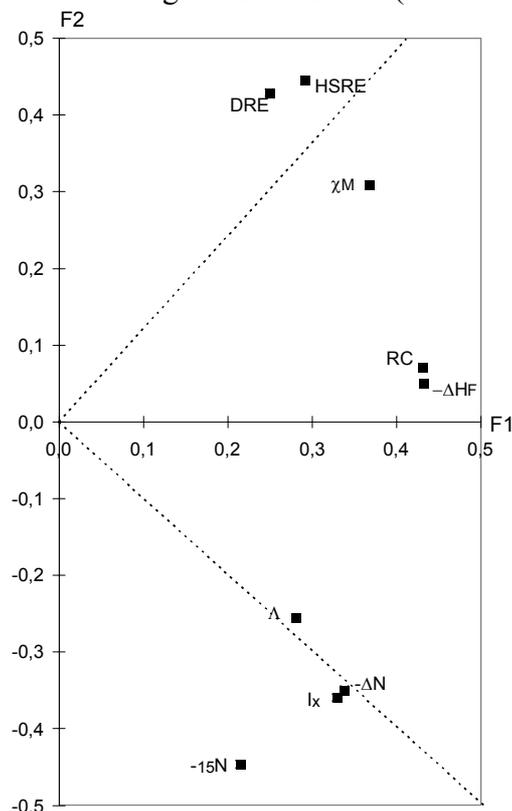


Abb. 2.2.6b: Ladungen des 2. Faktors gegen Ladungen des 1. Faktors bei Beschränkung der Faktorenanalyse auf die Sechsringe.

Zur inhaltlichen Interpretation wird von den gestrichelt eingezeichneten, orthogonal rotierten Koordinatensystemen ausgegangen, da in ihnen mehr Punkte nahe an den Achsen liegen.

Vergleich mit den ursprünglichen Ergebnissen von Katritzky et al. (vgl. Tab. 2.2.2 und Abb. 2.2.2) läßt folgendes erkennen:

Bei der *Analyse der Fünfringe* ergibt sich ein erster Faktor, der im wesentlichen von den energetischen Kriterien HSRE und  $\overline{\Delta H_F}$  (und dem geometrischen Index  $\overline{\Delta N}$ ) bestimmt wird, und ein zweiter, der hauptsächlich durch die magnetischen Kriterien  $^{15}\text{N}$ ,  $\Lambda$  und  $\chi_M$ , sowie den geometrischen RC-Index (der ja auch magnetische Eigenschaften erfaßt; vgl. Unterabschn. 1.2.3.6) ausgemacht wird. Man kann hier also auch von Orthogonalität „klassischer“ und „magnetischer Aromatizität“ reden. Allerdings sind die „klassischen“ Kriterien  $\overline{\text{DRE}}$  und  $\overline{I_x}$  nicht orthogonal zur „magnetischen Aromatizität“, was diese Interpretation relativiert.

Die *Analyse der Sechsringe* führt dagegen zu anderen Ergebnissen. Hier liegen die drei magnetischen Kriterien, aber auch die energetischen und geometrischen je recht weit auseinander. Von den rotierten Faktoren wird der erste im wesentlichen durch  $\overline{I_x}$ ,  $\overline{\Delta N}$  und  $\Lambda$  bestimmt, kann also als geometrisch-magnetischer interpretiert werden, während der zweite zum größten Teil von  $\overline{\text{DRE}}$ , HSRE und  $\chi_M$  ausgemacht wird, also als energetisch-magnetischer Aromatizitätstyp verstanden werden kann. Die von Katritzky et al. behauptete Orthogonalität klassischer und magnetischer Aromatizität findet sich hier also nicht.

#### d) Korrelationsmatrix

Tab. 2.2.5: Korrelationsmatrix. Die Berechnung erfolgte mit paarweisem Fallausschluß fehlender Daten. Koeffizienten außerhalb der Diagonale mit einem Betrag  $> 0,7$  sowie solche mit einem Betrag  $< 0,3$  sind hervorgehoben.

	$\overline{I_x}$	$\overline{I_x'}$	RC	$\overline{\Delta N}$	$\overline{\text{DRE}}$	$\overline{\text{DRE}'}$	HSRE	$\overline{\Delta H_F}$	$\overline{\Delta H_{F(AM)}}$	$\chi_M$	$\Lambda$	$^{15}\text{N}$
$\overline{I_x}$	1,000											
$\overline{I_x'}$	<b>0,963</b>	1,000										
RC	<b>0,845</b>	<b>0,872</b>	1,000									
$\overline{\Delta N}$	<b>-0,954</b>	<b>-0,993</b>	<b>-0,848</b>	1,000								
$\overline{\text{DRE}}$	<b>0,741</b>	<b>0,719</b>	0,592	<b>-0,778</b>	1,000							
$\overline{\text{DRE}'}$	<b>0,754</b>	<b>0,784</b>	0,623	<b>-0,841</b>	<b>0,918</b>	1,000						
HSRE	<b>0,843</b>	<b>0,862</b>	<b>0,763</b>	<b>-0,855</b>	<b>0,742</b>	<b>0,794</b>	1,000					
$\overline{\Delta H_F}$	0,695	0,597	0,431	-0,590	0,443	0,573	<b>0,708</b>	1,000				
$\overline{\Delta H_{F(AM)}}$	0,469	0,421	0,118	-0,415	0,178	0,362	0,537	<b>0,845</b>	1,000			
$\chi_M$	0,144	0,153	0,481	-0,092	-0,072	-0,251	0,247	-0,144	-0,190	1,000		
$\Lambda$	0,249	0,283	0,244	-0,267	0,451	0,259	0,322	-0,152	-0,034	0,430	1,000	
$^{15}\text{N}$	0,229	0,045	0,139	-0,032	0,590	0,308	0,211	0,454	0,139	-0,332	-0,417	1,000

Betrachtet man die Korrelationsmatrix, so fällt vor allem auf, daß die magnetischen Kriterien weder mit den anderen Kriterien und noch nicht einmal untereinander nennenswert korreliert sind. Korrelationskoeffizienten in der Größenordnung wie die magnetischen Kriterien zeigen auch Zufallsvariablen. Es ist also interessant, zu untersuchen, welche Faktorladungen sich ergeben, wenn man die drei magnetischen Kriterien durch Zufallsvariablen ersetzt. Mit der entsprechenden Funktion des SPSS-Programmpakets wurden 30 normalverteilte Zufallsvariablen (ZV) erzeugt (Erwartungswert Null, Standardabweichung Eins) (vgl. Tab. A2). Es wurden zehn Faktorenanalysen mit den sechzehn Monocyclen und den zwölf Aromatizitätskrite-

rien aus Katritzkys Studie durchgeführt, wobei die drei Kriterien  $\chi_M$ ,  $\Lambda$  und  $^{15}\text{N}$  durch je drei andere Zufallsvariablen ersetzt wurden.

Extraktion von drei Faktoren führt zu folgender durchschnittlicher Varianzerklärung und (mit geeigneter Vorzeichenwahl der Faktoren) gemittelter Ladungsmatrix (Tab. 2.2.6)

Tab. 2.2.6: Durchschnittliche Varianzerklärung und Faktorladungen der Faktorenanalyse mit ZV (Spaltenvektoren auf Eins normiert). In Klammern sind zum Vergleich die von Katritzky et al. erhaltenen Ladungen angegeben, wobei die ZV1  $\chi_M$  vertritt, ZV2  $\Lambda$  und ZV3  $^{15}\text{N}$ . Aufgeführt sind ferner die Standardabweichungen (SAW) der einzelnen Faktorladungen.

Kriterium	1. Faktor		SAW1	2. Faktor		SAW2	3. Faktor		SAW3
% d. Var.	53,5%	(48,4%)	1,4	15,5%	(16,8%)	1,8	11,0%	(8,5%)	0,9
$I_x$	<b>0,374</b>	<b>(0,386)</b>	0,0076	-0,038	(0,018)	0,0485	-0,051	(0,027)	0,1069
$I'_x$	<b>0,377</b>	<b>(0,382)</b>	0,0073	0,022	(0,095)	0,0562	-0,066	(0,022)	0,0815
RC	<b>0,322</b>	<b>(0,338)</b>	0,0078	0,164	(0,223)	0,0850	-0,183	(0,101)	0,1643
$-\Delta\bar{N}$	<b>0,381</b>	<b>(0,383)</b>	0,0068	0,032	(0,080)	0,0446	-0,035	<b>(0,047)</b>	0,0776
DRE	0,294	(0,274)	0,0063	0,236	(-0,016)	0,1360	0,240	<b>(0,450)</b>	0,1626
DRE'	<b>0,328</b>	<b>(0,300)</b>	0,0057	0,153	(-0,096)	0,1074	0,193	<b>(0,395)</b>	0,1855
HSRE	<b>0,348</b>	<b>(0,351)</b>	0,0094	0,020	(0,053)	0,0448	0,032	(-0,103)	0,1274
$\Delta H_F$	0,271	<b>(0,302)</b>	0,0082	<b>-0,385</b>	<b>(-0,327)</b>	0,0723	-0,004	(-0,267)	0,2580
$\Delta H_{F(AM)}$	0,198	(0,212)	0,0110	<b>-0,496</b>	<b>(-0,323)</b>	0,0669	0,031	<b>(-0,564)</b>	0,2878
ZV 1	-0,012	(0,053)	0,1393	<b>0,302</b>	<b>(0,496)</b>	0,1971	0,002	(-0,272)	0,4933
ZV 2	0,036	(0,085)	0,1330	<b>0,360</b>	<b>(0,418)</b>	0,1626	-0,087	(-0,022)	0,4875
- ZV 3	0,033	(-0,089)	0,0817	<b>0,364</b>	<b>(0,537)</b>	0,1426	0,161	<b>(-0,390)</b>	0,4021

Es fällt auf, daß die Ladungsmuster bei den beiden ersten Faktoren, die zusammen knapp 70 % der Varianz erklären, im wesentlichen übereinstimmen:

Die „klassischen Kriterien“  $I_x$ ,  $I'_x$ , RC,  $-\Delta\bar{N}$ , DRE,  $\Delta\bar{N}$  und HSRE haben hohe Ladungen auf dem ersten Faktor und niedrige auf dem zweiten. Die beiden Bildungsenthalpien  $\Delta H_F$  und  $\Delta H_{F(AM)}$  zeigen mittlere F1- und betragsmäßig große, negative F2-Ladungen. Für die drei magnetischen Kriterien  $\chi_M$ ,  $\Lambda$  und  $^{15}\text{N}$  bzw. ZV 1, ZV2 und -ZV 3 ergeben sich kleine Ladungen auf dem ersten und hohe (positive) auf dem zweiten Faktor.

Daraus kann man schließen, daß die Ladungen des zweiten Faktors, in den die magnetischen Kriterien bzw. die Zufallsvariablen am stärksten eingehen, im wesentlichen bereits durch die geforderte Orthogonalität zum ersten Faktor und die statistische Normalverteilung der Daten bestimmt werden. Eine inhaltliche Interpretation des zweiten Faktors als „magnetische Aromatizität“ muß auf diesem Hintergrund infrage gestellt werden.

Darüber hinaus weist das Ergebnis, daß die von Katritzky et al. analysierten magnetischen Kriterien ohne große Änderung der Resultate gegen Zufallsvariablen austauschbar sind, auch darauf hin, daß die Werte der magnetischen Aromatizitätsindizes in der Stichprobe nicht sehr zuverlässig sind. Das statistische Rauschen in den Daten scheint den Informationsgehalt weitgehend zu überdecken. Man sollte zumindest eine stärkere Korrelation der magnetischen

Kriterien untereinander erwarten. Eine Faktorenanalyse dieser Kriterien (Behandlung der Lücken durch paarweisen Fallausschluß, keine Rotation) liefert einen ersten Faktor (0,757; 0,810; 0,748), der nur 60 % der magnetischen Gesamtvarianz erklärt.

#### e) Analyse einer Teilstichprobe

Sollen die Ergebnisse einer Faktorenanalyse aussagekräftig und zuverlässig sein, dürfen sie sich nicht sonderlich verändern, wenn man die Analyse an einer Teilmenge der ursprünglichen Stichprobe wiederholt. Folgender Test wurde durchgeführt: Es wurden die zehn Verbindungen Benzol, Pyridin, Pyrimidin, Furan, Pyrrol, Pyrazol, Imidazol, Thiazol, Oxazol und Isoxazol in die Analyse einbezogen. Um das Verhältnis Objektzahl : Variablenzahl günstiger zu gestalten, wurden die doppelten Kriterien wieder durch die gemittelten ersetzt. Man erhält (Ersatz fehlender Werte durch den Mittelwert, keine Rotation) folgendes Ladungsdiagramm (Abb. 2.2.8), wobei die beiden extrahierten Faktoren 64,7 % bzw. 14,1 % der Varianz erklären:

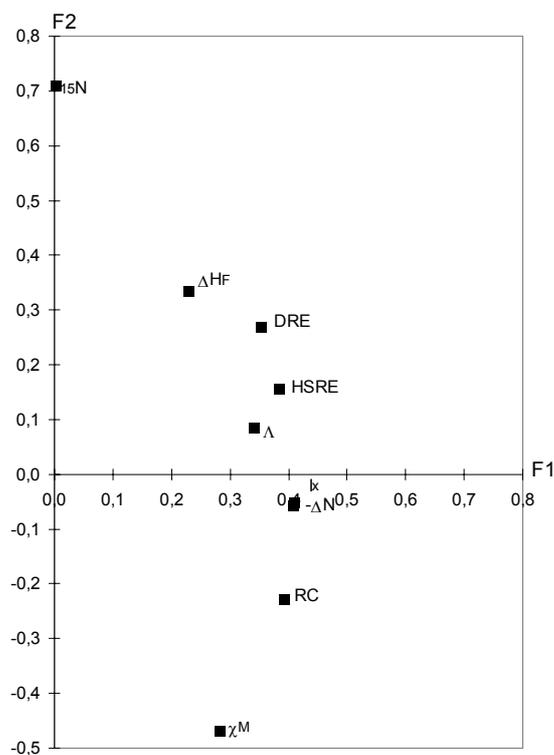


Abb. 2.2.7: Ladungen des 2. Faktors gegen Ladungen des 1. Faktors bei Analyse einer reduzierten Stichprobe.

Die Kriterienpunkte liegen hier so gestreut, daß man keine inhaltlich klar interpretierbaren Faktoren erkennen kann. Besonders die drei magnetischen Kriterien liegen sehr weit auseinander. In der Analyse der reduzierten Stichprobe finden sich keine Hinweise auf die Orthogonalität „klassischer“ und „magnetischer Aromatizität“.

### 3. Interpretation der Ergebnisse

#### a) Normierung der Faktoren

Auf den ersten Blick erscheint es durchaus sinnvoll, die Vektoren der Faktorladungen auf Eins zu normieren, da die Ladungen der einzelnen Faktoren dann angeglichen werden, was sie scheinbar vergleichbarer macht. Bedenkt man aber das der Faktorenanalyse zugrunde liegende Modell, ist diese Normierung doch auch irreführend, da Informationen verloren gehen. So sind die Ladungen der auf die Wurzel des entsprechenden Eigenwerts normierten Faktoren die Korrelationskoeffizienten zwischen jeweiligem Faktor und Variable (Kriterium). Da der erste Faktor so extrahiert wird, daß er ein Maximum der Gesamtvarianz erklärt, ist es natürlich, daß seine Ladungen höher sind als die der anderen; er korreliert i.d.R. mit den meisten Variablen recht hoch. Dies ist nach Normierung auf Eins nicht mehr erkennbar.

#### b) Einfachstruktur

Um zu einer begründeten inhaltlichen Interpretation der Faktoren zu gelangen, sollte man nach dem Bargman-Test (vgl. Unterabschn. 2.1.2.3) im Fall von zwölf Variablen und drei extrahierten Faktoren bei einem Signifikanzniveau von  $\alpha = 0,25$  mindestens vier Nullladungen pro Faktor vorfinden.<sup>20</sup> Selbst wenn man großzügiger als bei Bargman alle Ladungen  $< 0,15$  als Nullladungen zählt, bleibt nach der notwendigen Normierung der Faktoren auf die Wurzel des Eigenwertes<sup>21</sup> für den ersten Faktor nur eine einzige Nullladung, nämlich bei  $\chi_M$ . Der erste Faktor, der hinsichtlich der von ihm erklärten Varianz am bedeutendsten ist, sollte also aus mathematischer Sicht in der nach Extraktion vorliegenden unrotierten Lage gar nicht inhaltlich interpretiert werden, da seine Ladungen zufällig sein können.

Vor einer inhaltlichen Diskussion sollte man nach Möglichkeit zu einer Einfachstruktur rotieren, um sicherer sein zu können, daß das zugrunde gelegte Ladungsmuster nicht zufällig ist. Man muß hierbei auch untersuchen, in wie weit eine orthogonale Transformation bereits eine brauchbare Lösung liefert, oder ob man zu schiefwinkligen Faktoren übergehen muß. Das würde dann bedeuten, daß man von korrelierten (durch die Faktoren repräsentierten) Basistypen ausgehen sollte.

Zu einer der Einfachstruktur näher kommenden Lösung für Katritzky's Ansatz siehe Unterabschnitt 2.4.1.1.

#### c) Orthogonalität der Aromatizitätstypen

Katritzky et al. gelangen zu ihrer Aussage, „klassische“ und „magnetische Aromatizität“ seien orthogonal zu einander, indem sie aus der Ladungsmatrix (Tab. 2.2.1) ablesen, daß die Zeilenvektoren, die die drei magnetischen Kriterien repräsentieren, auf denen der Kriterien  $I_x$ ,  $I'_x$ ,  $\Delta\bar{N}$ , DRE, DRE' und HSRE annähernd senkrecht stehen. Sie fassen dann die Kriterien

---

<sup>20</sup> Vgl. Überla [131], 375.

<sup>21</sup> Die Eigenwerte können gemäß  $(\dots \% \text{ d. Var.} / 100 \%) \cdot 12$  leicht abgeschätzt werden (vgl. Unterabschn. 2.1.2.4.) Es ergibt sich in der Arbeit von Katritzky  $EW1 \cong 5,81$ ;  $EW2 \cong 2,02$  und  $EW3 \cong 1,01$ .

$\chi_M$ ,  $\Lambda$  und  $^{15}\text{N}$  zur „magnetischen Aromatizität“ und die anderen genannten zur „klassischen Aromatizität“ zusammen.

Hierzu möchte ich mehrere Gesichtspunkte anmerken:

- Angesichts der geringen Korrelation zwischen den drei magnetischen Kriterien (vgl. Punkt 2d) würde ich auf der Grundlage der von Katritzky et al. analysierten Stichprobe nicht von *der* magnetischen Aromatizität sprechen.
- Auch die Zusammenfassung der Kriterien  $I_x$ ,  $I'_x$ ,  $\overline{\Delta N}$ , DRE, DRE' und HSRE zu *der* klassischen Aromatizität halte ich für diskussionsbedürftig, denn die Kriterien RC,  $\Delta H_F$  und  $\Delta H_{F(AM)}$ , die man eigentlich auch unter den „klassischen“ erwarten würde, zeigen relativ geringe Korrelationen mit den sechs erstgenannten.

→ Die Identifizierung von „*der magnetischen Aromatizität*“ und „*der klassischen Aromatizität*“ ist für mich nicht ohne weiteres nachvollziehbar.

Hinsichtlich der Orthogonalität dieser beiden von Katritzky et al. so bezeichneten Kriteriengruppen müssen bei genauer Betrachtung einige Einschränkungen gemacht werden:

- Der Korrelationsmatrix (Tab. 2.2.5) kann man (unter dem Vorbehalt des geringen Stichprobenumfangs) entnehmen, daß das „klassische Kriterium“ DRE mit  $\Lambda$  und mit  $^{15}\text{N}$  stärker korreliert als alle drei magnetischen Kriterien untereinander.
- Auch die Korrelationskoeffizienten zwischen  $\chi_M$  und RC und zwischen  $^{15}\text{N}$  und  $\Delta H_F$  sind größer als die innerhalb der magnetischen Kriterien.
- Bezieht man nicht nur die ersten beiden Faktoren wie in Abb. 2.2.2 in die Betrachtung ein, sondern auch den dritten, so sind die Vektoren zu den Kriterien DRE und DRE' recht deutlich von einer Orthogonalität von  $\chi_M$  und  $^{15}\text{N}$  entfernt. (Die Winkel liegen zwischen  $113^\circ$  und  $133^\circ$ .)
- Der zweite von Katritzky et al. extrahierte Faktor korreliert nicht nur mit den drei magnetischen Kriterien sehr hoch, sondern auch deutlich mit den Bildungsenthalpien  $\Delta H_F$  und  $\Delta H_{F(AM)}$  sowie mit dem geometrischen RC-Index, die man eigentlich eher als zur „klassischen Aromatizität“ zugehörig ansehen würde.

→ Aufgrund der angeführten Punkte halte ich die These von der Orthogonalität der „klassischen“ und „magnetischen Aromatizität“ für übertrieben. Man kann meiner Ansicht nach lediglich sagen, daß die meisten geometrischen und energetischen Kriterien – aber nicht alle – untereinander hoch, aber mit den magnetischen Kriterien nur gering korrelieren. Diskutieren sollte man allerdings, in wie weit diese geringe Korrelation zwischen magnetischen und sonstigen Kriterien symptomatisch für die zugrunde gelegte Stichprobe ist, denn i.d.R. sollte man doch deutlichere Übereinstimmungen erwarten. Andernfalls hätte man aus den magnetischen Eigenschaften wohl nicht diese Aromatizitätsindizes abgeleitet, die *die* Aromatizität messen sollen.

### 2.2.1.3 Zusammenfassende Bewertung

In den Studien von Katritzky et al. zeigt sich Aromatizität als ein mehrdimensionales Konzept. Ein Faktor reicht nicht zur Beschreibung dieses Phänomens aus, selbst wenn man unterstellt, daß Verdopplung von Kriterien oder Heterogenität des Datenmaterials sich zugunsten der Mehrdimensionalität auswirken. Entsprechende Tests unter den Punkten 2b) und 2c) haben gezeigt, daß die Anzahl der Faktoren unverändert bleibt, wenn man die doppelten Kriterien zu gemittelten zusammenfaßt oder die Analyse auf die homogenere Gruppe der Fünf- bzw. Sechsringe beschränkt.

Allerdings kann man die Qualität der Ausgangsdaten unter dem Aspekt des geringen Stichprobenumfangs und der vielen kleinen Korrelationskoeffizienten kritisieren. Da besonders die magnetischen Kriterien nur kleine Korrelationskoeffizienten aufweisen und sich als durch Zufallsvariablen ersetzbar zeigten (vgl. 2d), ist hierin der eigentliche Grund für die von Katritzky et al. erhaltene, bei Betrachtung des Ladungsdiagramms (Abb. 2.2.2) auf den ersten Blick scheinbar offensichtliche Orthogonalität der „klassischen“ und „magnetischen Aromatizität“ zu sehen. Da i.d.R. die magnetischen Eigenschaften mit den energetischen und geometrischen stärker korrelieren, muß man die Schlußfolgerung Katritzkys, der diese Orthogonalität so stark unterstreicht, im wesentlichen als Konsequenz einer „schlechten“ Datenqualität bezüglich der magnetischen Kriterien beurteilen. Sie konnte in zwei Test an reduzierten Stichproben (2c, Sechsringe und 2e) auch nicht bestätigt werden.

Darüber hinaus liegt wegen unterbliebener Rotation (noch) keine Einfachstruktur vor, die eine einfache inhaltliche Interpretation der Faktoren aus mathematischer Sicht rechtfertigen würde.

Meiner Ansicht nach kann man nach den Arbeiten von Katritzky et al. zusammenfassend zwar davon ausgehen, daß Aromatizität ein mehrdimensionaler Begriff ist, doch die These von der Orthogonalität „klassischer“ und „magnetischer Aromatizität“ würde ich als Überinterpretation bewerten, die nicht fundiert begründet ist.

## 2.2.2 Die Arbeit von Jug et al.

K. Jug und A.M. Köster veröffentlichten 1991 eine Arbeit mit dem Titel „*Aromaticity as a Multi-Dimensional Phenomenon*“<sup>22</sup>, in der sie die Ergebnisse einer Faktorenanalyse vorstellen und mit denen von Katritzky et al. vergleichen.

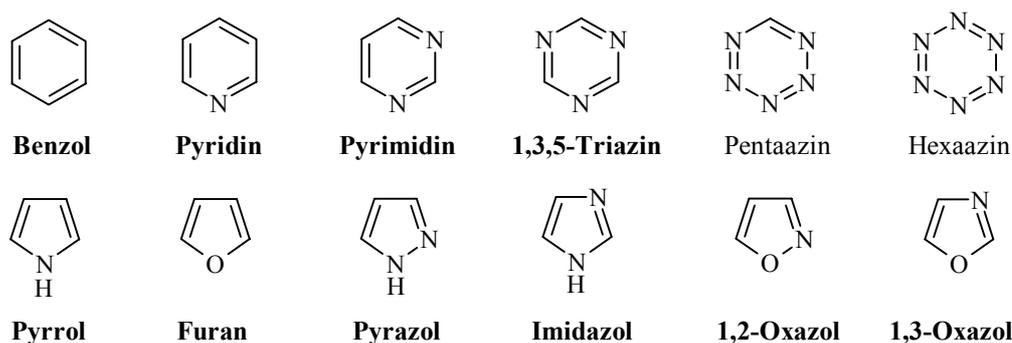
### 2.2.2.1 Darstellung der Arbeiten

#### **Ausgangsdaten**

Jug und Köster legten ihrer Analyse die folgenden zwölf Heterocyclen zugrunde (vgl. Abb. 2.2.9), von denen die zehn hervorgehobenen auch in Katritzkys Studie einbezogen waren:

---

<sup>22</sup> Jug, Köster [75].

Abb. 2.2.9: Die 12 von Jug et al. untersuchten Heterocyclen.<sup>23</sup>

Sie analysierten acht Aromatizitätskriterien, von denen die fünf herausgehobenen auch von Katritzky et al. untersucht wurden.:

- zwei geometrische Kriterien:
  - Ringcurrent- Index **RC** (vgl. Unterabschn. 1.2.3.6)
  - den dazu alternativen Index, basierend auf Bindungswerten,  $RC_v$  (vgl. Unterabschn. 1.2.3.6)
- drei energetische Kriterien:
  - Dewar-Resonanzenergie in eV, **DRE** (vgl. Gl. 1.2.1)
  - Hess-Schaad-Resonanzenergie in  $\beta$ -Einheiten, **HSRE** (vgl. Gl. 1.2.2)
  - Distorsionsenergie-Kriterium  $J-\Delta E/E \cdot 10^4$  (vgl. Unterabschn. 1.2.1.6)
- drei magnetische Kriterien:
  - magnetische Suszeptibilität in  $-10^{-6} \text{cm}^3/\text{mol}$ ,  $\chi_M$  (vgl. Gl. 1.2.39)
  - Exaltation der magnetischen Suszeptibilität in  $-10^{-6} \text{cm}^3/\text{mol}$ , berechnet mit den Parametern von Haberditzl,  $\Lambda$  (vgl. Gl. 1.2.43)
  - z-Komponente der magnetischen Suszeptibilität, normiert auf die Zahl der  $\pi$ -Elektronen,  $\chi_{zz}^\pi / n_\pi$  in  $-10^{-6} \text{cm}^3/\text{mol}$  (vgl. Unterabschn. 1.2.4.3)

Die Ausgangsdaten finden sich in Tabelle A 3 im Anhang.

### Berechnungen

Jug und Köster extrahierten zwei Faktoren. Sie machen keine Aussagen über die Behandlung der Datenlücken und anschließende Rotation. Ich vermute aber, daß die Lücken durch die Mittelwerte geschlossen und die zunächst erhaltenen Komponenten einer orthogonalen Rotation unterzogen wurden, da dieses Vorgehen im SPSS-Programm die Ergebnisse von Jug und Köster sehr gut reproduziert (vgl. Tab. 2.2.8).

### Ergebnisse

- erklärte Varianz und Faktorladungen<sup>24</sup> (nach Rotation)

<sup>23</sup> Vgl. Jug, Köster [75], 168.

Tab. 2.2.8: Erklärung der Varianz und Faktorladungen der Analyse von Jug et al. Ladungen, deren Absolutbetrag  $\geq 0,5$  ist, sind besonders hervorgehoben. In Klammern die mit SPSS reproduzierten Werte (Ersatz fehlender Daten durch den Mittelwert; Varimax-Rotation<sup>25</sup>).

Kriterium	1. Faktor		2. Faktor	
% der Varianz ( $\Sigma = 75\%$ )	41 %	(41 %)	34 %	(34 %)
RC	<b>0,9602</b>	<b>(0,960)</b>	0,1427	(0,138)
RC <sub>v</sub>	<b>0,9122</b>	<b>(0,912)</b>	0,2592	(0,265)
DER	0,3072	(0,333)	<b>0,6775</b>	<b>(0,838)</b>
HSRE	0,3316	(0,161)	<b>0,8381</b>	<b>(0,892)</b>
J- $\Delta$ E/E	0,1613	(0,308)	<b>0,8914</b>	<b>(0,677)</b>
$\chi_M$	<b>0,5104</b>	<b>(0,512)</b>	0,3695	(0,368)
$\Lambda$	<b>0,6401</b>	<b>(0,642)</b>	0,4570	(0,455)
$\chi_{zz}^\pi / n_\pi$	<b>0,7677</b>	<b>(0,768)</b>	<b>0,5837</b>	<b>(0,583)</b>

Trägt man die Faktorladungen gegeneinander auf, ergibt sich folgendes Bild (Abb. 2.2.9):

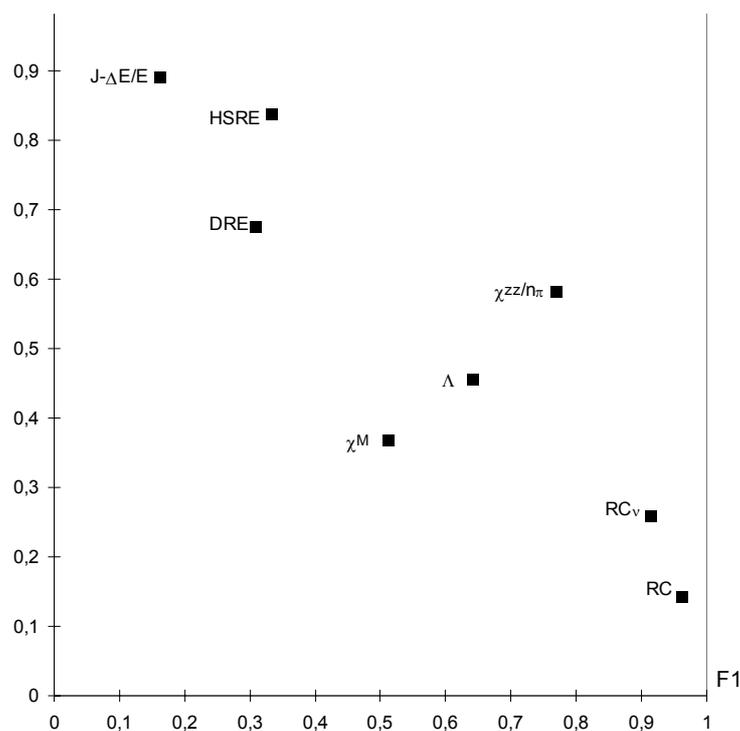


Abb. 2.2.9: Ladungen des 2. Faktors gegen Ladungen des 1. Faktors.<sup>26</sup>

### Schlußfolgerungen

Jug und Köster ordnen den ersten Faktor den beiden geometrischen Indizes und den zweiten den drei energetischen zu und betrachten diese beiden Gruppen als orthogonal zueinander.

<sup>24</sup> Vgl. Jug, Köster [75], 168

<sup>25</sup> Gängiges orthogonales, in SPSS installiertes Rotationsverfahren (vgl. z.B. Arminger [3], 91 - 95.)

<sup>26</sup> Vgl. Jug, Köster [75], 168.

Die magnetischen Kriterien  $\chi_M$  und  $\Lambda$  seien nicht orthogonal zu den energetischen. Aromatizität ist nach Ansicht von Jug und Köster ein mindestens zweidimensionales Phänomen, wobei z.B. „*RC as magnetic criterion and  $\Delta E/E$  as energy criterion*“<sup>27</sup> gewählt werden könnten. Ferner sehen sie Unterschiede zu den Ergebnissen von Katritzky et al., in denen die Orthogonalität der verschiedenen Aromatizitätstypen deutlicher zum Ausdruck gekommen sei. Die Ursache hierfür liege in der anderen Auswahl von analysierten Kriterien und Verbindungen. Darüber hinaus solle man vorsichtig sein, der Orthogonalität eine absolute Bedeutung beizumessen.

### 2.2.2.2 Kritik

Folgende Fragen sollen in diesem Unterabschnitt diskutiert werden:

1. Wie ist die Datenauswahl von Jug und Köster zu beurteilen?
  - a) Läßt der Stichprobenumfang zuverlässige Aussagen zu?
  - b) Was ist zur Auswahl der „geometrischen“ Indizes anzumerken, und inwiefern hat die enge mathematische Beziehung zwischen ihnen entscheidenden Einfluß auf die Entstehung der Faktoren?
  - c) Ist das Datenmaterial heterogen? Inwieweit hat sich das ggf. auf die Ergebnisse ausgewirkt?
  - d) Was fällt bei Betrachtung der Korrelationsmatrix auf?
2. Wie interpretierbar sind die Ergebnisse?
  - a) Ist eine Einfachstruktur erkennbar?
  - b) Können die beiden Faktoren als orthogonal betrachtet werden?

#### 1. Datenauswahl

##### a) Stichprobenumfang

Den in Unterabschnitt 2.1.3.3 angestellten Überlegungen zufolge sollte man für die Extraktion von zwei Faktoren etwa 10 Kriterien und 30 Moleküle analysieren. Die Anzahl der von Jug und Köster studierten aromatischen Verbindungen ist also als zu gering zu bemängeln.

##### b) die „geometrischen“ Kriterien $RC$ und $RC_v$

Zu den beiden Kriterien  $RC$  und  $RC_v$ , die Jug und Köster als geometrische Kriterien vorstellen, ist anzumerken, daß es sich eigentlich nicht um geometrische Aromatizitätsindizes in dem Sinne handelt, daß sie die Regelmäßigkeit der Molekülgeometrie messen würden. Da die von ihnen erfaßten geometrischen Eigenschaften die Größe des durch ein Magnetfeld induzierten Ringstroms bedingen, könnten sie gut begründet zu den magnetischen Kriterien gezählt werden, was in den Schlußfolgerungen dann auch plötzlich geschieht. So betrachtet,

---

<sup>27</sup> Jug, Köster [75], 168.

umfaßt die durchgeführte Analyse eigentlich gar keine „richtigen“ geometrischen Indizes wie z.B.  $I_A$  oder  $\Delta\bar{N}$ .

Darüber hinaus gibt es nach Jug und Köster eine recht klare mathematische Verknüpfung zwischen den beiden Indizes RC und  $RC_v$  ( $RC_v = a + b(RC)^2$ ).<sup>28</sup> Es ist zu bemerken, daß hier tatsächlich wohl eine nicht lineare Beziehung zwischen den beiden Kriterien besteht, was aber in der analysierten Stichprobe, die nur einen kleinen Bereich von RC- bzw.  $RC_v$ -Werten umfaßt, nicht zum Tragen kommt. Der Korrelationskoeffizient zwischen RC und  $RC_v$  ist 0,974 und „täuscht“ einen linearen Zusammenhang vor.

Rechnerische Beziehungen zwischen Kriterien können einen eigenen Faktoren hervorbringen (vgl. Unterabschn. 2.1.3.2), so daß man prüfen sollte, wie sich die Ergebnisse der Analyse ändern, wenn man etwa die Variable  $RC_v$  wegläßt:

Bei Extraktion von zwei Faktoren (wobei aber nur der erste Eigenwert größer als Eins ist) mit anschließender Varimax-Rotation erklärt der erste Faktor 41 %, der zweite 33 % der Varianz, und man erhält folgende Faktorladungen (Tab. 2.2.9):

Tab. 2.2.9: Faktorladungen bei Analyse ohne  $RC_v$  (in Klammern die Angaben vor der Rotation).

<b>Kriterium</b>	<b>1. Faktor</b>		<b>2. Faktor</b>	
<b>% der Varianz</b> ( $\Sigma = 74\%$ )	41 %	(61 %)	33 %	(13 %)
<b>RC</b>	<b>0,768</b>	<b>(0,740)</b>	0,241	(0,315)
<b>DRE</b>	0,310	<b>(0,823)</b>	<b>0,904</b>	(-0,487)
<b>HSRE</b>	0,191	<b>(0,742)</b>	<b>0,919</b>	(-0,576)
<b>J-<math>\Delta E/E</math></b>	<b>0,534</b>	<b>(0,716)</b>	0,476	(-0,016)
$\chi_M$	<b>0,783</b>	<b>(0,651)</b>	0,085	(0,444)
$\Lambda$	<b>0,763</b>	<b>(0,802)</b>	0,340	(0,237)
$\chi_{zz}^\pi / n_\pi$	<b>0,808</b>	<b>(0,940)</b>	<b>0,513</b>	(0,134)

Als Ladungsdiagramm ergibt sich Abb. 2.2.10. Es fällt auf den ersten Blick auf, daß der „geometrische“ Index RC nicht mehr einen eigenen Faktor bildet, sondern in die Gruppe der magnetischen Kriterien fällt, was sachlich ja auch nicht unplausibel ist. Es sollte bei der Interpretation der Ergebnisse von Jug und Köster also zumindest die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, daß der Hauptgrund für den RC- $RC_v$ -Faktor die rechnerische Beziehung der beiden Indizes ist.

<sup>28</sup> Vgl. Jug, Köster [75], 166.

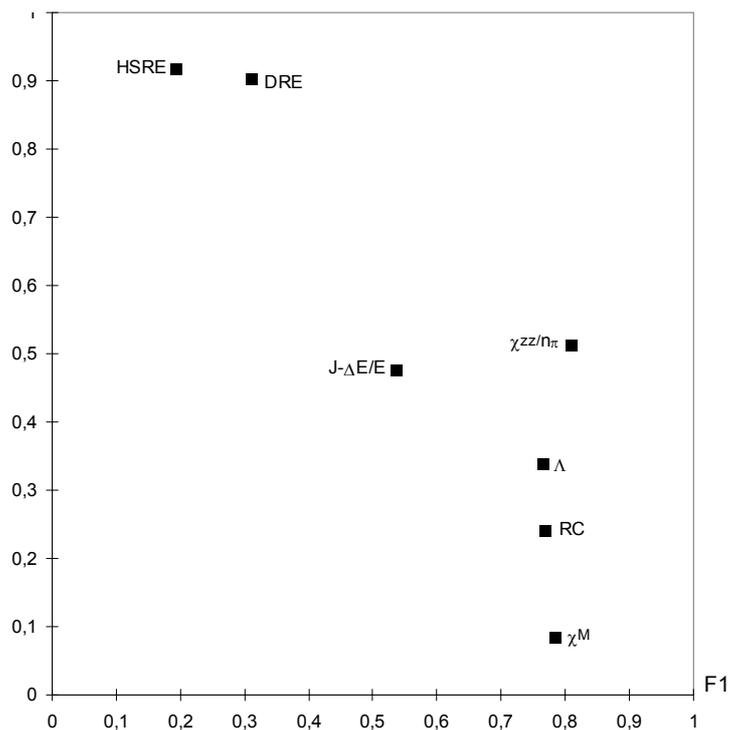


Abb. 2.2.10: Ladungen des 2. Faktors gegen Ladungen des 1. Faktors bei Analyse ohne  $RC_v$ .

### b) Heterogenität des Datenmaterials

Es gibt einige Hinweise, die für eine Heterogenität des Datenmaterials bezüglich der Ringgröße der Moleküle sprechen. So kann man z.B. in den unten abgebildeten Streudiagrammen (Abb. 2.2.11) deutlich die beiden getrennten Gruppen erkennen. Im Fall von  $RC$  und  $RC_v$  sieht man z.B., daß die Korrelation zwischen diesen beiden Variablen in erster Linie durch die Molekülgröße vorgetäuscht wird.

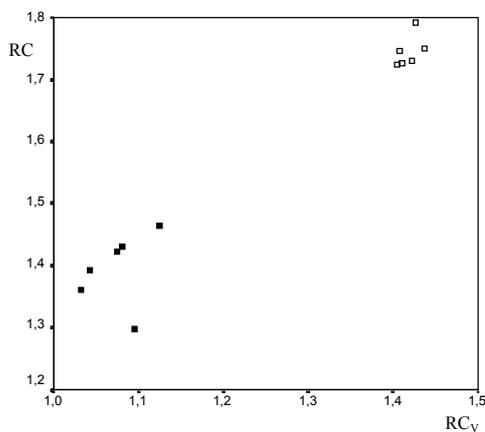


Abb. 2.2.11a: Streudiagramm  $RC$  gegen  $RC_v$ .

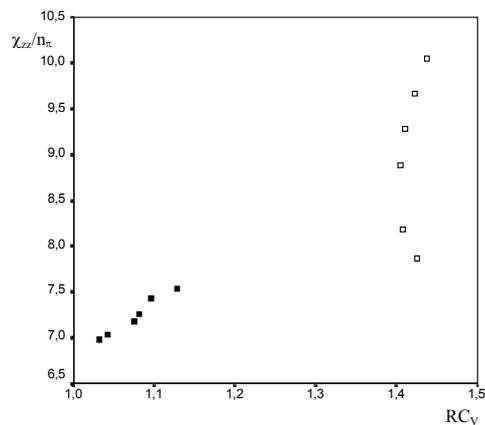
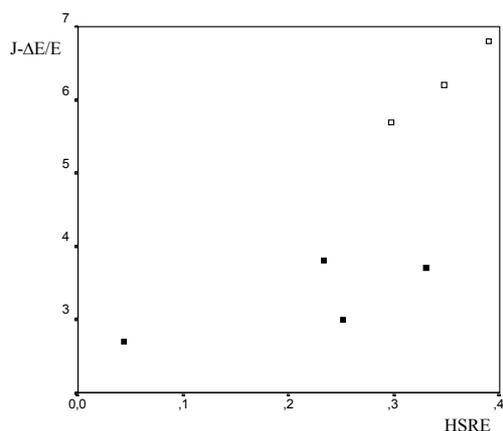


Abb. 2.2.11b: Streudiagramm  $\chi_{zz}/n_{\pi}$  gegen  $RC_v$ .

Abb. 2.2.11c: Streudiagramm J- $\Delta E/E$  gegen HSRE.Ringgröße:  $\square$  6;  $\blacksquare$  5

Des Weiteren weisen die Mittelwerte der Kriterien in den beiden Gruppen der Fünf- und Sechsringe darauf hin, daß die drei energetischen Kriterien, die ja nach Jug und Köster die zweite Komponente definieren, und  $\Lambda$  bezüglich der Ringgröße heterogen sind (vgl. Tab. 2.2.10).

Tab. 2.2.10: Mittelwerte der in der analysierten Kriterien In der letzten Spalte findet sich das Verhältnis der Mittelwerte der 5- und 6-Ringe. Verhältnisse  $\leq 0,7$  bzw.  $\geq 0,7^{-1}$  sind besonders hervorgehoben.

Kriterium	5-Ringe	6-Ringe	MW5 / MW6
RC	1,395	1,745	0,799
RC <sub>v</sub>	1,075	1,418	0,758
DRE	8,3	22,0	<b>0,377</b>
HSRE	0,215	0,345	<b>0,623</b>
J- $\Delta E/E$	3,0	4,5	<b>0,667</b>
$\chi_M$	42,4	46,3	0,916
$\Lambda$	8,6	13,6	<b>0,632</b>
$\chi_{zz}^\pi / n_\pi$	7,22	8,99	0,803

Auch hier könnte es also sein, daß der energetische Faktor nicht auf einem ihm entsprechenden Aromatizitätstyp beruht, sondern in erster Linie durch die Ringgröße hervorgebracht wird (vgl. auch die entsprechenden Anmerkungen zu Katritzkys Arbeit, S. 131).

Analysiert man nur die Fünfringe (in der Gruppe der Sechsringe ist die Anzahl der Lücken zu groß) mit anschließender Varimax-Rotation, so kann man zwei Komponenten extrahieren, die 48 % bzw. 33 % der Varianz erklären. Man erhält folgende Faktorladungen (Tab. 2.2.11):

Tab. 2.2.11: Faktorladungen bei der auf die Fünfringe beschränkten Analyse (in Klammern die Angaben vor der Rotation).

Kriterium	1. Faktor		2. Faktor	
% der Varianz ( $\Sigma = 81\%$ )	48 %	(49 %)	33 %	(32 %)
RC	0,162	(0,405)	<b>0,914</b>	<b>(-0,835)</b>
RC <sub>v</sub>	<b>0,980</b>	<b>(0,991)</b>	0,176	(0,100)
-DRE	0,156	(0,275)	0,460	(0,400)
HSRE	0,332	(0,105)	<b>-0,786</b>	<b>(0,847)</b>
J- $\Delta$ E/E	<b>0,975</b>	<b>(0,891)</b>	-0,171	(0,430)
$\chi_M$	<b>0,896</b>	<b>(0,957)</b>	0,348	(-0,090)
$\Lambda$	0,087	(0,330)	<b>0,902</b>	<b>(-0,844)</b>
$\chi_{zz}^\pi / n_\pi$	<b>0,976</b>	<b>(0,942)</b>	0,008	(0,258)

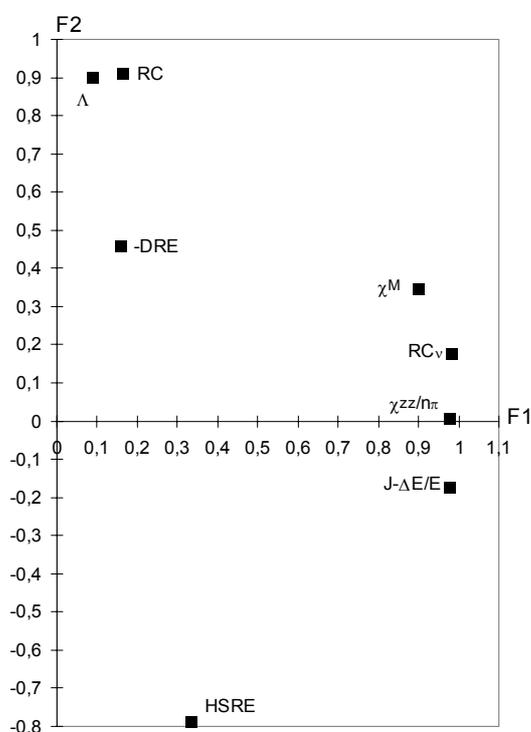


Abb. 2.2.12: Ladungen des 2. Faktors gegen Ladungen des 1. Faktors bei der auf die Gruppe der Fünfringe beschränkten Analyse.

Das Ladungsdiagramm (Abb. 2.2.12) zeigt, daß die Variablengruppen in diesem Fall nicht mehr so klar sind wie bei der Analyse des vollständigen Datensatzes. Die drei energetischen Kriterien liegen z.B. recht weit auseinander, ebenso die beiden „geometrischen“, und auch  $\Lambda$  liegt deutlich von den anderen beiden magnetischen Indizes entfernt.

## c) Korrelationsmatrix

Tab.: 2.2.12a.: Aus Jugs Ausgangsdaten berechnete Korrelationen; Lücken in der Datenmatrix wurden durch *paarweisen Fallausschluß* behandelt. Koeffizienten außerhalb der Diagonale mit einem Betrag  $> 0,7$  sowie solche mit einem Betrag  $< 0,3$  sind hervorgehoben.

	RC	RC <sub>v</sub>	DRE	HSRE	J-ΔE/E	χ <sub>M</sub>	Λ	χ <sub>zz</sub> <sup>π</sup> / n <sub>π</sub>
RC	1,000							
RC <sub>v</sub>	<b>0,974</b>	1,000						
DRE	<b>0,857</b>	<b>0,858</b>	1,000					
HSRE	0,477	0,639	<b>0,869</b>	1,000				
J-ΔE/E	0,309	0,408	<b>0,845</b>	<b>0,761</b>	1,000			
χ <sub>M</sub>	0,453	0,468	0,475	0,540	0,540	1,000		
Λ	<b>0,991</b>	<b>0,920</b>	<b>0,980</b>	0,448	<b>0,866</b>	<b>0,903</b>	1,000	
χ <sub>zz</sub> <sup>π</sup> / n <sub>π</sub>	<b>0,795</b>	<b>0,860</b>	<b>0,858</b>	0,669	<b>0,781</b>	0,597	<b>0,902</b>	1,000

Tab.: 2.2.12b.: Aus Jugs Ausgangsdaten berechnete Korrelationen; fehlende Werte wurden durch *Mittelwerte* ersetzt. Koeffizienten außerhalb der Diagonale mit einem Betrag  $> 0,7$  sowie solche mit einem Betrag  $< 0,3$  sind hervorgehoben.

	RC	RC <sub>v</sub>	DER	HSRE	J-ΔE/E	χ <sub>M</sub>	Λ	χ <sub>zz</sub> <sup>π</sup> / n <sub>π</sub>
RC	1,000							
RC <sub>v</sub>	<b>0,974</b>	1,000						
DRE	0,502	0,582	1,000					
HSRE	0,347	0,462	<b>0,845</b>	1,000				
J-ΔE/E	0,309	0,408	0,483	0,447	1,000			
χ <sub>M</sub>	0,393	0,420	0,298	0,366	0,418	1,000		
Λ	0,631	0,556	0,590	0,445	0,445	0,556	1,000	
χ <sub>zz</sub> <sup>π</sup> / n <sub>π</sub>	<b>0,795</b>	<b>0,860</b>	0,699	0,574	<b>0,781</b>	0,596	0,679	1,000

Man erkennt bei Betrachtung der mit paarweisem Fallausschluß fehlender Werte berechneten Korrelationsmatrix (Tab. 2.2.12a), daß im Gegensatz zu der von Katritzky et al. untersuchten Stichprobe in der von Jug und Köster zugrunde gelegten die Korrelationen zwischen den unterschiedlichen Kriterien recht hoch sind. So korreliert z.B. das energetische Kriterium DRE nicht nur mit den beiden anderen energetischen Indizes HSRE und J-ΔE/E, sondern auch mit den geometrischen Kriterien RC und RC<sub>v</sub> und den magnetischen Λ und χ<sub>zz</sub><sup>π</sup>/n<sub>π</sub>.

Leider ist die mit paarweisem Fallauschluß berechnete Korrelationsmatrix nicht positiv definit (d.h., sie hat auch negative Eigenwerte), so daß die in SPSS installierten Algorithmen mit ihr keine Faktorenanalyse durchführen können.

Ersatz fehlender Werte durch den Mittelwert des jeweiligen Kriteriums führt, insbesondere bei großen Lückenzahlen, zu deutlich verringerten Korrelationskoeffizienten. Da bei den Kriterien DRE, HSRE und Λ recht viele Daten fehlen (6, 5 bzw. 7 von 12) hat dies zur Folge, daß besonders die Korrelationskoeffizienten dieser Kriterien geringer werden (vgl. Tab. 2.2.12b).

Rechnet man ausgehend von dieser unzuverlässigen / „verfälschten“ Korrelationsmatrix eine Faktorenanalyse, werden sich größere Unabhängigkeiten zwischen den extrahierten

Faktoren ergeben, als man eigentlich ausgehend von der zuverlässigeren Korrelationsmatrix 2.2.12a erwarten sollte.

## 2. Interpretation der Ergebnisse

### a) Einfachstruktur

Selbst bei einem Signifikanzniveau von  $\alpha = 0,25$  wären nach dem Bargman-Test (vgl. Unterabschn. 2.1.2.3) bei der Extraktion von zwei Faktoren aus acht Variablen drei Nullladungen pro Faktor erforderlich, um die Ergebnisse sinnvoll als nicht zufällig interpretieren zu können.<sup>29</sup> Die Ladungsmatrix von Jug und Köster ist von dieser Einfachstruktur weit entfernt; die kleinste Ladung auf dem ersten Faktor ist 0,1613 und auf der zweiten 0,1427; alle anderen sind sogar deutlich größer als 0,25. Eine einfache inhaltliche Interpretation der Faktoren ist mit den Ergebnissen von Jug und Köster also noch nicht möglich. In Unterabschnitt 2.4.1.2 wird untersucht, ob schiefwinklige Faktorrotation zu einer klareren Einfachstruktur führt.

### b) Orthogonalität der Faktoren

Jug und Köster führen nur eine orthogonale Faktorrotation durch, obwohl man dem Ladungsdiagramm (Abb. 2.2.9) ansieht, daß schiefwinklige Faktoren die Punkte einfacher beschreiben könnten. Sie bemerken bei Betrachtung des erhaltenen Ladungsdiagramms auch selbst, daß sie nicht „dieselbe Orthogonalität“ wie Katritzky et al. erhalten. Das ist aber schon bei einem Blick auf die Korrelationsmatrizen nicht verwunderlich, denn während bei Katritzkys Daten die magnetischen Kriterien kaum mit den anderen Kriterien und auch untereinander korreliert waren, gibt es in der von Jug und Köster analysierten Stichprobe (selbst wenn man die mit Mittelwertersatz fehlender Daten berechnete Korrelationsmatrix zugrunde legt) keine so extremen „Außenseiter“ (vgl. Tab. 2.2.12). Bedenkt man ferner, daß die zuverlässigeren Korrelationskoeffizienten bei Berechnung durch paarweisen Fallausschluß z.T. noch deutlich höher sind, und zwar auch zwischen den von Jug und Köster als fast orthogonal angesehenen Gruppen der energetischen und magnetischen Kriterien, so daß man die These von der Orthogonalität der Hauptaromatizitätsfaktoren noch stärker infrage stellen muß. Die abschließende Feststellung von Jug und Köster kann nur unterstrichen werden: „*One should [...] be careful in assessing an absolute meaning of this quantity orthogonality*“<sup>30</sup> – insbesondere wenn man eine ungenügende Datenbasis hat.

### 2.2.2.3 Zusammenfassende Bewertung

Auch die Arbeit von Jug und Köster spricht einerseits wie die Studien von Katritzky et al. für die Mehrdimensionalität des Aromatizitätskonzepts, die selbst bei Weglassen eines Kriteriums (vgl. 1a) bzw. bei Beschränkung der Analyse auf die Fünfringe (vgl. 1b) erhalten blieb.

---

<sup>29</sup> Vgl. Überla [132], 375.

<sup>30</sup> Jug, Köster [75], 168.

Die ersten beiden extrahierten Faktoren erklären in den unterscheidlichen Stichproben der beiden Untersuchungen jeweils dieselbe Größenordnung an Varianz.

Die Aussagekraft der Ergebnisse von Jug und Köster wird aber andererseits durch den sehr geringen Stichprobenumfang, der zudem viele Lücken aufweist, eingeschränkt.

Ferner liegt keine Einfachstruktur der Faktoren vor, wodurch eine einfache inhaltliche Interpretation schwierig wird. Zudem läßt die Verteilung der Kriterienpunkte im Ladungsdiagramm (Abb. 2.2.9) keine klare Orthogonalität der Faktoren erkennen, erst recht keine Orthogonalität von „klassischer“ und „magnetischer“ Aromatizität.

Jugs Arbeit liefert meiner Ansicht nach keine überzeugende Bestärkung dieser Aussage Katritzky, die am Anfang der Diskussion stand.

### 2.2.3 Die Arbeit von Krygowski et al.

Krygowski et al. veröffentlichten 1995 eine Studie mit dem Titel „Aromatic Character of the Benzene Ring Present in Various Topological Environments in Benzenoid Hydrocarbons. Nonequivalence of Indices of Aromaticity“<sup>31</sup> In dieser Arbeit untersuchten sie insgesamt 154 Benzolringe aus 22 polycyclischen aromatischen Verbindungen. Ihre Analyse ist für die Frage nach der Mehrdimensionalität des Aromatizitätskonzepts und der Beziehung zwischen grundlegenden Aromatizitätstypen von Interesse, weil sie eine größere und andersartige Stichprobe umfaßt als die Arbeiten von Katritzky et al. sowie von Jug und Köster. So kann die Frage beantwortet werden, ob die von diesen festgestellte Mehrdimensionalität der Aromatizität vielleicht typisch für Heteroaromaten ist oder sich an einer anderen Stichprobe ebenfalls zeigt. Zudem ist die von Krygowkski et al. untersuchte Gruppe von Objekten im Gegensatz zu den in den beiden vorhergehenden Abschnitten dargestellten Studien sehr homogen, und darüber hinaus erhöht der große Stichprobenumfang von Krygowski die Zuverlässigkeit der statistischen Ergebnisse.

#### 2.2.3.1 Darstellung der Arbeit

##### **Ausgangsdaten**

Krygowski et al. bezogen fünf Aromatizitätskriterien in ihre Analyse ein:

- zwei rein geometrische Kriterien:
  - Bird-Index  $I_6$  (vgl. Gl. 1.2.36)
  - Bond Alternation Coefficient, BAC in  $\text{Å}^2$  (vgl. Gl. 1.2.37)
- ein gemischt geometrisch-energetisches Kriterium:
  - Harmonic-Oscillator-Modell-of-Aromatic-Stability-Index, HOMA (vgl. Gl. 1.2.29)
- ein rein energetisches Kriterium:
  - aus Bindungslängen berechnete Bindungsenergie in kcal/mol, K-BE (vgl. Gl. 1.2.13)
- ein gemischt geometrisch-magnetisches Kriterium:

---

<sup>31</sup> Vgl. Krygowski et al. [93].

- maximale Bindungslänge, die den Ringstrom beeinflusst, in Å, LB (vgl. Unterabschn. 1.2.3.7)

Die Werte wurden alle aus experimentell bestimmten Bindungslängen berechnet. Auch die Kriterienauswahl ist also in der Hinsicht recht homogen, daß nicht experimentelle und theoretisch (mehr oder weniger gut) berechnete Daten gemischt werden.

Für manche Benzolringe lagen unterschiedliche Angaben für die Bindungslängen aus verschiedenen Arbeitsgruppen vor. In diesen Fällen wurden für den entsprechenden Ring mehrere Datenreihen aufgenommen. Die Ausgangsdaten sind in Tab. A 4 im Anhang zusammengestellt.

### Berechnungen

Krygowski et al. extrahieren zwei Faktoren, schreiben aber nicht explizit, nach welchem Algorithmus. Sie führen zwar eine Rotation der Faktormatrix durch, die offensichtlich orthogonal ist, aber geben weder das Rotationsverfahren noch die Transformationsmatrix an.

### Ergebnisse

- erklärte Varianz und Faktorladungen

Tab. 2.2.13: Erklärung der Varianz und unrotierte Faktorladungsmatrix. Ladungen, deren Betrag > 0,5 ist, sind besonders hervorgehoben.<sup>32</sup>

Kriterien	1. Faktor	2. Faktor
<b>% der Varianz</b> ( $\Sigma = 95,8 \%$ )	70,0 %	25,8 %
<b>I<sub>6</sub></b>	<b>0,731</b>	<b>-0,666</b>
<b>-BAC</b>	<b>0,822</b>	<b>-0,538</b>
<b>HOMA</b>	<b>0,973</b>	-0,128
<b>K-BE</b>	<b>0,731</b>	<b>0,657</b>
<b>-LB</b>	<b>0,920</b>	0,266

Tab. 2.2.14: Rotierte Faktorladungsmatrix. Ladungen, deren Betrag > 0,5 ist, sind besonders hervorgehoben.<sup>33</sup>

Kriterien	1. Faktor	2. Faktor
<b>% der Varianz</b> ( $\Sigma = 94,5 \%$ )	50,2 %	44,3 %
<b>I<sub>6</sub></b>	0,108	<b>0,977</b>
<b>-BAC</b>	0,270	<b>0,948</b>
<b>HOMA</b>	<b>0,866</b>	-0,470
<b>K-BE</b>	<b>0,993</b>	-0,007
<b>LB</b>	<b>0,829</b>	0,372

<sup>32</sup> Vgl. Krygowski et al. [93], 209.

<sup>33</sup> Vgl. Krygowski et al. [93], 209.

Das Ladungsdiagramm der rotierten Faktoren hat folgende Gestalt (Abb. 2.2.13):

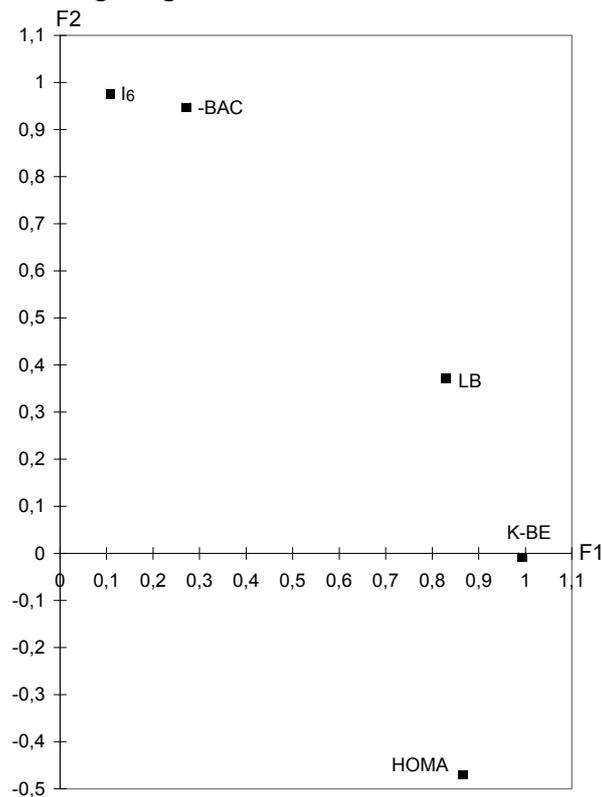


Abb. 2.2.13: Ladungen des 2. Faktors gegen Ladungen des 1. Faktors (nach Rotation).

### Schlußfolgerungen

Krygowski et al. sehen die Mehrdimensionalität des Aromatizitätskonzepts durch ihre Analysen bestätigt, da sogar in ihrer sehr homogenen Stichprobe keine Äquivalenz der verschiedenen Kriterien beobachtet werden konnte. Sie sagen desweiteren, daß die Mehrdimensionalität in homogenen Stichproben weniger ausgeprägt sei, da bereits der erste Faktor allein 70 % der Varianz erkläre, was in den Arbeiten von Katritzky et al. bzw. Jug und Köster erst durch drei bzw. zwei Komponenten erreicht wurde.

Krygowski et al. teilen die von ihnen analysierten Aromatizitätskriterien in *zwei Gruppen*: die *energetischen Indizes* (HOMA, K-BE, LB), die auf dem ersten rotierten Faktor hohe Ladungen haben und die *geometrischen Indizes* (I<sub>6</sub>, BAC) mit hohen Ladungen auf dem zweiten rotierten Faktor.<sup>34</sup> Sie stellen ferner fest, „that about 70 % of the total variance may be explained by energetic indices and only about 25 % by the geometric ones.“<sup>35</sup>

#### 2.2.3.2 Kritik

Unter dieser Überschrift sollen die folgenden Punkte diskutiert werden:

1. Wie ist die Datenauswahl von Krygowski et al. zu beurteilen?

<sup>34</sup> Vgl. Krygowski et al. [93], 209.

<sup>35</sup> Krygowski et al. [93], 203.

- a) Wie ist der Stichprobenumfang zu beurteilen?
  - b) Was ist zu den ausgewählten Kriterien anzumerken?
  - c) Was erkennt man bei Betrachtung der Korrelationsmatrix?
2. Ist der zweite Faktor notwendig?
3. Wie sollten die Ergebnisse interpretiert werden?
- a) Anmerkungen zu Fehlern in Krygowskis Ergebnisdarstellung.
  - b) Sind die Ergebnisse an einer Zufallsstichprobe reproduzierbar?
  - c) Ist eine Einfachstruktur erkennbar?
  - d) Was kann zur Orthogonalität der unterschiedlichen Aromatizitätskonzepte gesagt werden?

#### 1. Datenauswahl

##### a) Stichprobenumfang

Nach statistischen Kriterien sollte man für die Extraktion von zwei Faktoren von etwa 10 Observablen und 30 Verbindungen ausgehen. Die Anzahl der von Krygowski et al. untersuchten Benzolringe ermöglicht mit 154 zuverlässige Berechnungen, doch nur fünf in die Analyse einbezogene Aromatizitätsindizes sind leider etwas wenige. Bei einer so kleinen Variablenzahl kann es kaum überraschen, daß die Mehrdimensionalität in ihrer Studie weniger ausgeprägt ist als in den oben referierten Arbeiten. Dies liegt sicher nicht nur an der besseren Homogenität der untersuchten Verbindungen.

##### b) Kriterien

Krygowski et al. bemühten sich um eine homogene Datenauswahl, auch indem sie nur Kriterien einsetzten, die aus denselben Bindungslängen berechnet wurden. Allerdings liegt in ihrer Analyse der Schwerpunkt eindeutig auf geometrischen Kriterien liegt. Es wird mit K-BE nur ein rein energetischer Aromatizitätsindex einbezogen und gar kein „richtiger“ magnetischer. Für die These Katritzky's von der Orthogonalität „klassischer“ und „magnetischer“ Aromatizität können aus der vorliegenden Untersuchung also keine Hinweise gewonnen werden.

##### c) Korrelationsmatrix

Da die Datenmatrix keinerlei Lücken aufweist, kann die Korrelationsmatrix ohne Probleme berechnet werden (Tab. 2.2.15),

Tab. 2.2.15: Korrelationsmatrix der Faktorenanalyse von Krygowski. Koeffizienten außerhalb der Diagonale mit einem Betrag  $> 0,7$  sowie solche mit einem Betrag  $< 0,3$  sind hervorgehoben.<sup>36</sup>

	<b>I<sub>6</sub></b>	<b>BAC</b>	<b>HOMA</b>	<b>K-BE</b>	<b>LB</b>
<b>I<sub>6</sub></b>	1,000				
<b>BAC</b>	<b>-0,937</b>	1,000			
<b>HOMA</b>	0,560	-0,668	1,000		
<b>K-BE</b>	0,093	-0,253	<b>0,831</b>	1,000	
<b>LB</b>	-0,495	0,595	<b>-0,909</b>	<b>-0,802</b>	1,000

Man kann in der Korrelationsmatrix deutlich zwei Blöcke erkennen: Die beiden geometrischen Indizes I<sub>6</sub> und BAC korrelieren untereinander hoch, aber mit den übrigen drei Indizes nicht so stark. Diese zeigen umgekehrt untereinander ebenfalls hohe Korrelationen.

## 2. Anzahl der Faktoren

Da bereits ein Faktor in der Analyse von Krygowski et al. einen ähnlich großen Anteil der Varianz erklärt wie zwei bzw. drei Faktoren in den Studien von Jug bzw. Katritzky, stellt sich die Frage, wie großen Wert man auf den zweiten Faktor legen sollte.

Für seine Extraktion sprechen mehrere Gründe:

- Der zugehörige Eigenwert ist mit  $\cong 1,29$  deutlich größer als Eins.
- Der zweite Faktor erklärt den bedeutenden Anteil von fast 26 % der Varianz.
- Der Sreetest (Abb. 2.2.14) spricht ebenfalls für die Extraktion des zweiten Faktors:

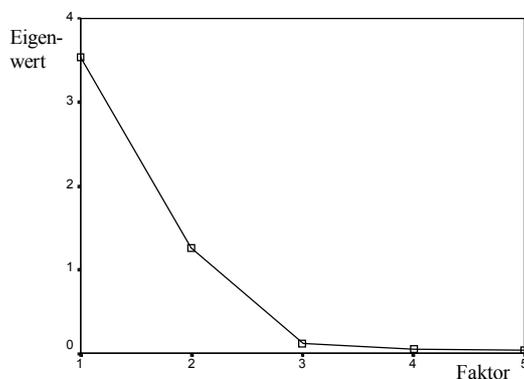


Abb. 2.2.14: Sreetest zur Faktorenanalyse von Krygowski.

- Schließlich sind die Kommunalitäten<sup>37</sup> für die drei Variablen I<sub>6</sub>, BAC und K-BE mit 0,535, 0,676 bzw. 0,534 nach Extraktion von nur einem Faktor noch so niedrig, daß der zweite zu ihrer ausreichenden Erfassung noch einen bedeutenden Beitrag liefert. Die entsprechenden Kommunalitäten liegen dann alle über 0,9.

Man sollte den zweiten Faktor also in die Betrachtungen einbeziehen.

<sup>36</sup> Krygowski et al. [93], 208.

<sup>37</sup> Berechnet als quadrierte Ladungen der entsprechenden Kriterien auf dem ersten Faktor (vgl. Gl. 2.1.30).

## 3. Interpretation der Ergebnisse

## a) Fehler in Krygowskis Darstellungen

Beim Versuch, die bei Krygowski angegebenen Faktorladungen mit dem SPSS-Programm zu reproduzieren, ergab sich folgende Ladungsmatrix (Tab. 2.2.19):

Tab. 2.2.16: Mit SPSS berechnete Ladungsmatrix.

<b>Kriterien</b>	<b>1. Faktor</b>	<b>2. Faktor</b>
<b>% der Varianz</b> ( $\Sigma = 96\%$ )	70,7 %	25,3 %
<b>I<sub>6</sub></b>	<b>0,740</b>	<b>-0,657</b>
<b>-BAC</b>	<b>0,826</b>	<b>-0,535</b>
<b>HOMA</b>	<b>0,955</b>	0,229
<b>K-BE</b>	<b>0,731</b>	<b>0,660</b>
<b>-LB</b>	<b>0,928</b>	0,245

Der entscheidende Unterschied, der sich in der Lage der Kriterien im Ladungsdiagramm und somit bei der Frage nach einer sinnvollen Rotation bemerkbar macht, ist das gegenüber den Angaben bei Krygowski veränderte Vorzeichen der zweiten Faktorladung des HOMA-Indexes (vgl. Tab. 2.2.13). Nachrechnen zeigt, daß der bei Krygowski angegebene zweite Faktor kein Eigenvektor der Korrelationsmatrix ist, so daß ich davon ausgehe, daß dort ein Druckfehler unterlaufen ist.

Desweiteren möchte ich auf die falsche Zuordnung der erklärten Varianz zu den beiden Faktoren hinweisen: Krygowski et al. schreiben, daß die energetischen Kriterien 70 % der Varianz erklären würden und die geometrischen etwa 25 %.<sup>38</sup> Diese Prozentangaben beziehen sich aber auf die unrotierten Faktoren, während die beiden Kriteriengruppen mit den rotierten Faktoren identifiziert werden. Bei der Rotation ändert sich die Aufteilung der Varianz.

Man kann den Anteil  $v_g$  des  $g$ -ten Faktors an der Gesamtvarianz leicht ausrechnen (vgl. Unterabschn. 2.1.2.1):

$$v_g = \frac{1}{5} \sum_{m=1}^5 \lambda_{mg}^2 \quad (\text{Gl. 2.2.1}),$$

wobei  $\lambda_{mg}$  die Ladung des  $m$ -ten Kriteriums auf dem  $g$ -ten Faktor ist.

Für die rotierten Faktoren bei Krygowski ergibt sich demnach ein Anteil an der Varianz von etwa 50 % bzw. 45 %. Energetische und geometrische Kriterien erklären also annähernd denselben Varianzanteil.

## b) Reproduzierbarkeit der Ergebnisse an einer Zufallsstichprobe

Bei einem derart großen Stichprobenumfang wie dem von Krygowski et al. analysierten bietet es sich an zu testen, ob sich die Ergebnisse entscheidend ändern, wenn man nur eine zufällig

<sup>38</sup> Vgl. Krygowski et al. [93], 203.

ausgewählte Stichprobe der Objekte untersucht. Eine solche Zufallsstichprobe kann mit einem entsprechenden Befehl im SPSS-Programm ermittelt werden. Die von mir analysierte Auswahl umfaßte 77 Fälle. Es wurden zwei Faktoren extrahiert, die 68 % bzw. 28 % der Varianz erklärten und folgende Ladungsmatrix ergaben (Tab. 2.2.17):

Tab. 2.2.17: An einer Zufallsstichprobe berechnete Ladungsmatrix.

<b>Kriterien</b>	<b>1. Faktor</b>	<b>2. Faktor</b>
<b>% der Varianz</b> ( $\Sigma = 96,3 \%$ )	68,3 %	28,0 %
<b>I<sub>6</sub></b>	<b>0,686</b>	<b>-0,717</b>
<b>-BAC</b>	<b>0,793</b>	<b>-0,587</b>
<b>HOMA</b>	<b>0,949</b>	0,259
<b>K-BE</b>	<b>0,745</b>	<b>0,639</b>
<b>-LB</b>	<b>0,926</b>	0,253

Ein Vergleich mit Tab. 2.2.16 zeigt, daß im wesentlichen dieselben Ergebnisse erreicht wurden. Dies spricht für die Zuverlässigkeit der durchgeführten Analysen.

#### c) Einfachstruktur

Für eine zum Niveau  $\alpha = 0,25$  signifikante Einfachstruktur sind bei fünf Variablen und zwei Faktoren zwei Nullladungen erforderlich.<sup>39</sup> Dies ist selbst bei der rotierten Faktormatrix nicht erfüllt. Für eine einfache inhaltliche Interpretation sollte man daher schiefwinklige Faktoren in Betracht ziehen (s. Unterabschnitt 2.4.1.2).

#### d) Orthogonalität der Faktoren

Betrachtet man die Korrelationsmatrix, so kann man auch signifikante Korrelationen zwischen Kriterien der verschiedenen Gruppen erkennen: Die „energetischen“ Indizes HOMA und LB korrelieren mit den beiden geometrischen Kriterien I<sub>6</sub> und BAC in der Größenordnung von  $r = \pm$  (,0,5 bis 0,7“). Von einer klaren Orthogonalität energetischer und geometrischer Aromatizität kann man also nicht sprechen. Zudem sind manche der analysierten Kriterien selbst auch quasi „Mischformen“ – der HOMA-Index ist als energetisch-geometrisches Kriterium anzusehen<sup>40</sup>, und der LB-Index ist von geometrisch-magnetischem Typ.<sup>41</sup>

### 2.2.3.3 Zusammenfassende Bewertung

Die entscheidende Schlußfolgerung, die aus der Studie von Krygowski et al. zu ziehen ist, lautet, daß sich Aromatizität auch in dieser homogenen, sehr umfangreichen Stichprobe bei Analyse von nur fünf Kriterien als mehrdimensionales Phänomen erwiesen hat. Diese Ergeb-

<sup>39</sup> Vgl. Überla [132], 375.

<sup>40</sup> Siehe auch Unterabschnitt 1.2.3.2.

<sup>41</sup> Siehe auch Unterabschnitt 1.2.3.7.

nisse sind aufgrund der guten Datenqualität von höherem Aussagewert als die der vorgehend dargestellten Arbeiten. Leider war die Kriterienvielfalt recht eingeschränkt; insbesondere blieben magnetische Kriterien außen vor, so daß die Ausgangsthese Katritzkys von der Orthogonalität „klassischer“ und „magnetischer Aromatizität“ hier nicht überprüft werden konnte. Es müßten weitere, etwa theoretisch berechnete Aromatizitätsindizes in Krygowskis Studie einbezogen werden, insbesondere solche, die die Energie und die magnetischen Eigenschaften der einzelnen Ringe polycyclischer Verbindungen erfassen können, z.B. der von Schleyer et al. vorgeschlagene NICS-Index (vgl. Unterabschn. 1.2.4.5) als magnetisches Kriterium.

#### 2.2.4 Zusammenfassende Schlußfolgerungen aus den drei Arbeiten

Aus den in diesem Kapitel angestellten Überlegungen kann man meiner Ansicht nach lernen, daß es gut begründete Argumente gibt, die sich auf statistische Analysen stützen und die dafür sprechen, daß Aromatizität als ein mehrdimensionales Konzept verstanden werden muß. Es scheinen im wesentlichen zwei Faktoren notwendig zu sein, um dieses Phänomen angemessen erfassen zu können. Demnach wären die in Abschnitt 1.3.2 vorgestellten „Problemfälle“, in denen verschiedene Aromatizitätskriterien zu widersprüchlichen Aussagen führen, auch nicht mehr als störende Einzelfälle zu beklagen, in denen die Vorstellungen von Aromatizität nicht stimmig sind. Vielmehr können sie als besonders deutliche Hinweise auf die Mehrdimensionalität des Konzepts verstanden werden und insofern eine tiefere Einsicht fördern. Denn wenn man davon ausgeht, daß es weitgehend voneinander unabhängige Aromatizitätstypen gibt, ist es in diesem Modell z.B. durchaus vorstellbar, daß eine bestimmte Verbindung Aromatizität des einen Typs stärker zeigt als Aromatizität des anderen Typs.

Auf den ersten Blick so einfache Fragen, welche von zwei Verbindungen denn nun insgesamt aromatischer sei (vgl. Tab. 1.3.1 in Abschn. 1.3.2), können im Rahmen eines derartigen Konzepts allerdings nicht mehr ohne weiteres sinnvoll gestellt werden. Schaut man z.B. noch einmal in die Datentabelle von Katritzky (Tab. A 1) und vergleicht Thiophen und Pyrrol, so kann man, ein wenig verallgemeinernd, feststellen, daß Thiophen den geometrischen und den magnetischen Indizes zufolge, Pyrrol dagegen nach den energetischen Kriterien die aromatischere Substanz sein sollte. Allerdings sollten derartige Spitzfindigkeiten nicht zu weit getrieben werden. Wichtig ist ein grundlegendes Verständnis für die Bedeutung von Mehrdimensionalität eines Begriffs (s. auch Abschnitt 2.4.3 und 2.4.4).

Die noch weitergehende These von der Orthogonalität der Basistypen der Aromatizität dagegen kann nach meiner Meinung von den dargelegten Arbeiten nicht überzeugend vertreten werden. Eine signifikante und einfach interpretierbare Einfachstruktur der Faktormuster war in keinem Fall vorhanden. In Abschnitt 2.4.1 werde ich untersuchen, ob schiefwinklige Faktorrotationen hier besseren Resultaten führen.

Ferner möchte ich anmerken, daß ich nicht nur aus mathematischer Sicht Zweifel an dieser Orthogonalität haben, sondern sie auch aus inhaltlichen Gründen für unwahrscheinlich halte. Orthogonalität bedeutet im Modell der Faktorenanalyse, daß die entsprechenden Faktoren absolut unkorreliert sind; der Korrelationskoeffizient ist Null (vgl. Untertabschn. 2.1.2.1). Dies von der „klassischen“ und „magnetischen Aromatizität“ zu behaupten, erscheint mir wenig sinnvoll. Denn i.d.R. findet man bei aromatischen Verbindungen doch eine weitgehende Übereinstimmung der energetischen, geometrischen und magnetischen Eigenschaften. Wären die magnetischen Eigenschaften völlig unabhängig von den anderen, hätten sie sich im Verlauf der Entwicklung des Aromatizitätskonzepts sicher nicht als häufig verwendete Kriterien durchgesetzt. Die Kriterien wurden ja immer mit der Intention gemacht, *die* Aromatizität zu beschreiben. Zudem können schon recht einfache theoretische Modelle Zusammenhänge zwischen unterschiedlichen Aromatizitätsindizes aufzeigen (vgl. Abschn. 1.3.1).

Nach der Veröffentlichung der Ergebnisse von Katritzky et al. sowie von Jug und Köster erschienen andere Arbeiten, in denen die konträre These vertreten wird, diese Mehrdimensionalität beruhe auf schlechter Datenauswahl und tatsächlich sei Aromatizität ein einfaches, eindimensionales Phänomen. Das folgende Kapitel ist der Darstellung und kritischen Diskussion solcher Studien gewidmet.

## 2.3 Einfache lineare Beziehungen zwischen Aromatizitätskriterien

Wie in der Einleitung zu Kapitel 1.3. bereits erwähnt, besteht eine recht einfache Möglichkeit, nach Zusammenhängen der unterschiedlichen Aromatizitätskriterien zu suchen, darin, Korrelationskoeffizienten zwischen verschiedenen Indizes zu berechnen.

Es gibt hierbei aber einige Aspekte, deren Nichtbeachtung zu Fehlinterpretationen führen kann: So sind die Ergebnisse abhängig von der Stichprobe. Je größer der Stichprobenumfang, desto zuverlässigere Aussagen können erhalten werden. Vorsicht ist geboten bei heterogenen Stichproben, da in ihnen Korrelationen entstehen können, die auf den eigentlich gar nicht interessierenden, stark differierenden Eigenschaften bestimmter Teilmengen der Stichprobe beruhen.

Paul von R. Schleyer et al. und Clive W. Bird führten Studien durch, in denen sie Korrelationen zwischen verschiedenen Aromatizitätskriterien berechneten und zu der Auffassung gelangten, es gebe klare lineare Beziehungen zwischen den unterschiedlichen Kriterien, so daß Aromatizität als einfaches, eindimensionales Konzept zu verstehen sei. Ihre Arbeiten werden in diesem Kapitel vorgestellt.

### 2.3.1 Die Arbeit von Schleyer et al.

Schleyer et al. veröffentlichten 1995 eine Arbeit mit dem Titel „Aromatizität in fünfgliedrigen  $C_4H_4X$ -Ringsystemen: beschreibbar durch „klassische“ und „magnetische“ Konzepte“<sup>1</sup>

#### 2.3.1.1 Darstellung der Arbeit

Schleyer et al. kritisieren an den Studien von Katritzky et al., daß die dort analysierten magnetischen Eigenschaften einen so kleinen Bereich umfaßten, daß definitive Abschätzungen nicht möglich seien. Daher bezögen sie einen „*umfassenden Satz fünfgliedriger Ringsysteme  $C_4H_4X$* “<sup>2</sup> in ihre eigenen Untersuchungen ein, wobei sowohl aromatische als auch antiaromatische Verbindungen in der Stichproben zu finden sind.

#### Ausgangsdaten

Schleyer et al. studieren vier  $4\pi$ -Elektronen- und sieben  $6\pi$ -Elektronenverbindungen, die der Formel  $C_4H_4X$  genügen:

<sup>1</sup> Vgl. Schleyer et al. 1995 [122].

<sup>2</sup> Schleyer et al. 1995 [122], 332.

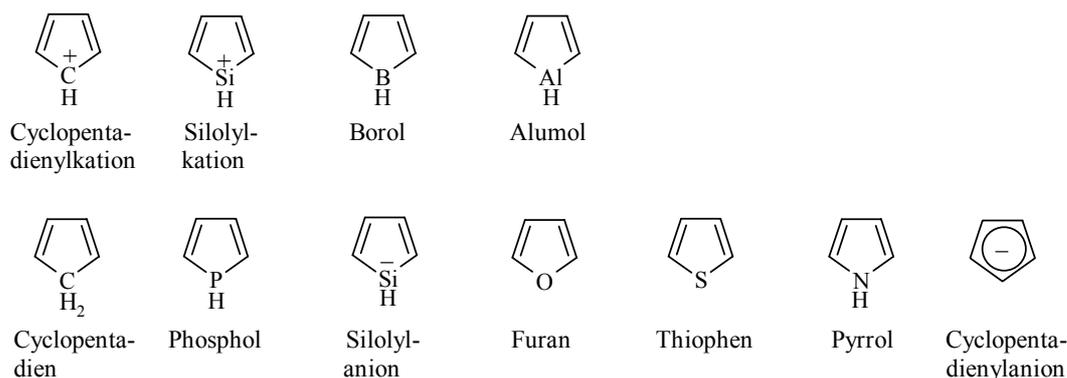


Abb. 2.3.1: Die von Schleyer et al. betrachteten  $C_4H_4X$ -Verbindungen.<sup>3</sup>

Sie bezogen vier Aromtizitätskriterien in ihre Untersuchungen ein:

- ein geometrisches Kriterium:
  - den Julg Parameter A (vgl. Gl. 1.2.23)
- ein energetisches Kriterium:
  - die aus folgender Reaktion erhaltene Homodesmotische Stabilisierungs-/ Destabilisierungsenergie in kcal/mol, HSE (vgl. Unterabschn. 1.2.1.5)<sup>4</sup>:



- zwei magnetische Kriterien:
  - die Exaltation der magnetischen Suszeptibilität in  $10^{-6} \text{cm}^3/\text{mol}$ ,  $\Lambda$  (vgl. Gl. 1.2.43)
  - die Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität in  $10^{-6} \text{cm}^3/\text{mol}$ ,  $\chi_{\text{anis}}$  (vgl. Gl. 1.2.42)

Die analysierten Daten sind in Tab. A 5 zusammengestellt.

## Berechnungen

Schleyer et al. fertigen Diagramme an, in denen sie die Werte von je zwei der Kriterien A, HSE und  $\Lambda$  gegeneinander auftragen und die Korrelationskoeffizienten bestimmen. Sie erhalten dabei folgende Abb. 2.3.2<sup>5</sup> und Korrelationen (Tab. 2.3.1):

<sup>3</sup> Vgl. Schleyer et al. 1995 [122], 333.

<sup>4</sup> Eigentlich handelt es sich bei dieser Reaktion gar nicht um eine homodesmotische, denn die Art der Bindungen unterscheidet sich auf der Edukt- und der Produktseite. Betrachtet man z.B. Cyclopentadien, so sind in den Edukten 5  $Csp^3-Csp^3$ -Einfachbindungen, 2  $Csp^3-Csp^2$ -Einfachbindungen, 1  $Csp^2-Csp^2$ -Einfachbindung und 2  $Csp^2-Csp^2$ -Doppelbindungen vorhanden. In den Produkten dagegen liegen 4  $Csp^3-Csp^3$ -Einfachbindungen, 4  $Csp^3-Csp^2$ -Einfachbindungen und 2  $Csp^2-Csp^2$ -Doppelbindungen vor.

<sup>5</sup> Vgl. Schleyer et al. 1995 [122], 333 f.

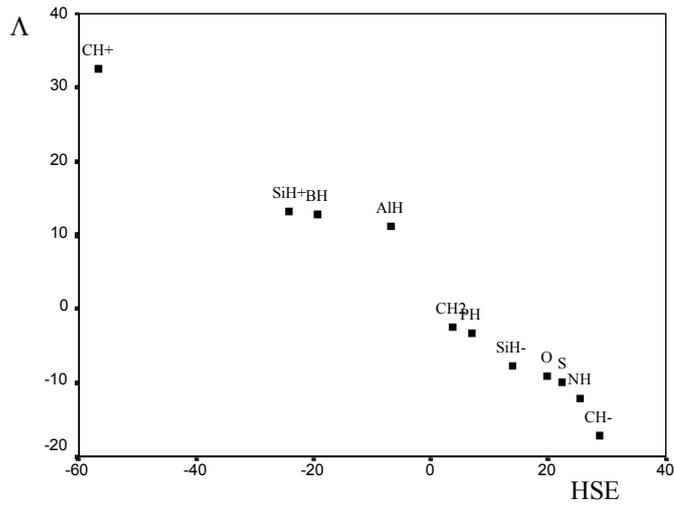


Abb. 2.3.2a: Diagramm  $\Lambda$  gegen HSE.

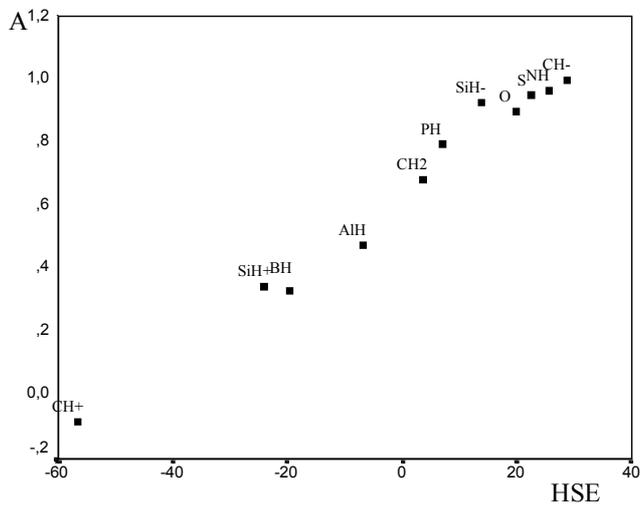


Abb. 2.3.2b: Diagramm  $A$  gegen HSE.

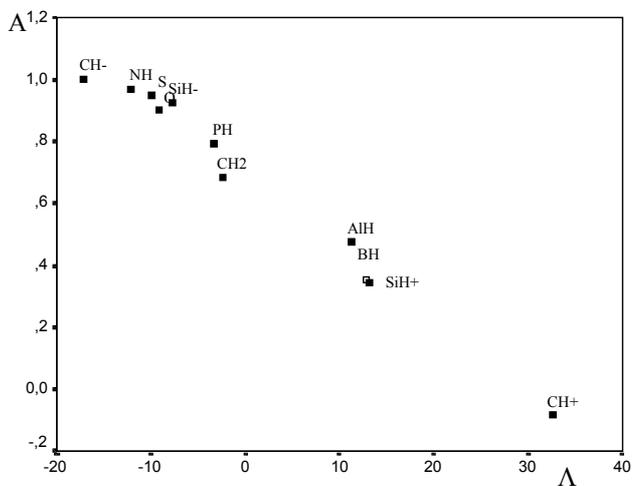


Abb. 2.3.2c: Diagramm  $A$  gegen  $\Lambda$ .

Tab. 2.3.1: Korrelationskoeffizienten zwischen den von Schleyer untersuchten Aromatizitätskriterien.<sup>6</sup> Ergänzend sind noch die Koeffizienten für  $\chi_{\text{anis}}$  aufgenommen, die von Schleyer nicht angegeben wurden.

	<b>A</b>	<b>HSE</b>	$\Lambda$	$\chi_{\text{anis}}$
<b>A</b>	1,00			
<b>HSE</b>	0,99	1,00		
$\Lambda$	-0,99	-0,99	1,00	
$\chi_{\text{anis}}$	-0,97	-0,97	0,96	1,00

### Schlußfolgerungen

Schleyer et al. folgern aus diesen Ergebnissen, daß Aromatizität und Antiaromatizität „durch die Kombination geometrischer, energetischer und magnetischer Kriterien gut charakterisiert [werden]. Diese Kriterien korrelieren quantitativ für die fünfgliedrigen Ringsysteme.“<sup>7</sup>

Das entscheidende Fazit formulieren sie in dem Satz: „*Unsere Arbeit zerstreut die pessimistische Schlußfolgerung von Katritzky et al., indem sie demonstriert, daß eine lineare Beziehung zwischen den energetischen, geometrischen und magnetischen Kriterien für Aromatizität besteht und daß sich dieser Zusammenhang sogar auf anitaromatische Systeme erstreckt.*“<sup>8</sup>

Schleyer et al. greifen auch die viel diskutierte Frage nach der relativen Aromatizität von Furan, Pyrrol und Thiophen auf und betonen, daß die drei Kriterien A, HSE und  $\Lambda$  übereinstimmend für die Abstufung Pyrrol > Thiophen > Furan sprechen.

#### 2.3.1.2 Kritik

Verschiedenen Aspekte sollen unter dieser Überschrift angesprochen werden:

1. Anmerkungen zur Stichprobenauswahl.
  - a) Die von Schleyer et al. studierten Verbindungen.
  - b) Die analysierten Kriterien.
2. Bemerkungen zu den von Schleyer et al. gezogenen Schlußfolgerungen.
  - a) Die Abgrenzung von Katritzkys Ergebnissen.
  - b) Die Frage nach der relativen Aromatizität von Furan, Pyrrol und Thiophen.

#### 1. Stichprobenauswahl

##### a) untersuchte Verbindungen

Positiv zu bewerten ist in meinen Augen die Einbeziehung antiaromatischer Verbindungen in die Studie von Schleyer et al., da durch solche Vergleiche die Besonderheiten der Aromatizität besser erkannt und verstanden werden können. Man sollte allerdings zumindest prüfen, wie stark Korrelationen dadurch beeinflußt werden, daß Systeme mit vier  $\pi$ -Elektronen und

<sup>6</sup> Vgl. Schleyer et al. 1995 [122], 333 f.

<sup>7</sup> Schleyer et al. 1995 [122], 334.

<sup>8</sup> Schleyer et al. 1995 [122], 332.

solche mit sechs  $\pi$ -Elektronen gemeinsam untersucht werden. Berechnung der Korrelationskoeffizienten innerhalb der Gruppe der  $6\pi$ -Verbindungen zeigt aber auch innerhalb dieser homogenen Stichprobe sehr gute Zusammenhänge (vgl. Tab. 2.3.2):

Tab. 2.3.2: Korrelationskoeffizienten, berechnet innerhalb der Gruppe der  $6\pi$ -Verbindungen.

	<b>A</b>	<b>HSE</b>	$\Lambda$	$\chi_{\text{anis}}$
<b>A</b>	1,000			
<b>HSE</b>	0,932	1,000		
$\Lambda$	-0,898	-0,964	1,000	
$\chi_{\text{anis}}$	-0,908	-0,833	0,819	1,000

Kritisch anzumerken ist auf der anderen Seite der geringe Stichprobenumfang. Bei nur elf betrachteten Verbindungen würde ich nicht von einem „*umfassenden Satz*“<sup>9</sup> reden. Man muß mit Verallgemeinerungen, wie Schleyer sie in seinen Schlußfolgerungen vornimmt, vorsichtig sein, wenn sich die Untersuchungen auf einen nur kleinen Ausschnitt aller infrage kommenden Objekte stützen. So zeigten Katritzky et al. in einer bislang unveröffentlichten Antwort auf Schleyers Kritik, daß z.B. die HSE-Werte keine Korrelation mit  $\Lambda$  zeigen, wenn man eine umfangreichere Stichprobe zugrunde legt.<sup>10</sup> Sie berechneten HSE-Werte auch für Heteroaromaten mit zwei und mehr Heteroatomen aus zu R. 2.3.1 analogen Reaktionsschemata. Insgesamt umfaßte ihre Stichprobe neben sechs  $6\pi$ -Verbindungen aus Schleyers Untersuchungen dreizehn weitere. Beim Auftragen der  $\Lambda$ -Werte gegen die HSE-Werte ergab sich folgendes Diagramm (Abb. 2.3.5). Der Korrelationskoeffizient betrug nur  $r = -0,312$ .

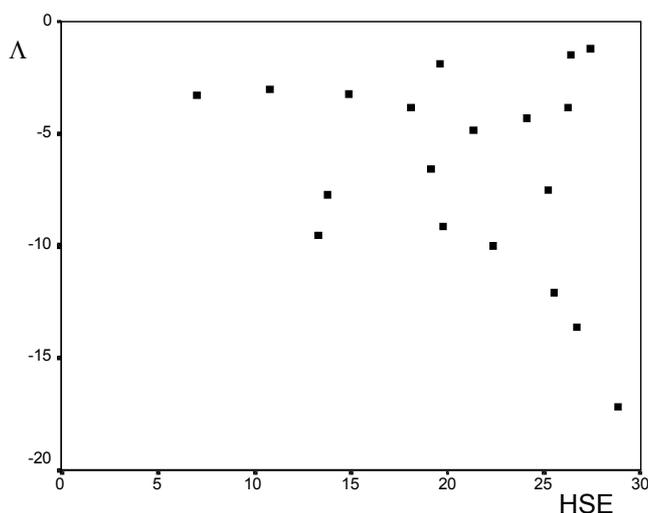


Abb. 2.3.3:  $\Lambda$ -Werte gegen HSE-Werte für eine Stichprobe aromatischer Heterocyclen.

<sup>9</sup> Schleyer et al. 1995 [122], 332.

<sup>10</sup> Vgl. Katritzky et al., unveröffentlicht [83].

Diese Ergebnisse relativieren die Behauptung Schleyers von der klaren linearen Beziehung zwischen den verschiedenen Aromatizitätskriterien sehr stark.

#### b) Kriterien

Auch der Umfang der in die Analysen einbezogenen Aromatizitätsindizes ist meines Erachtens zu gering. Es wurden lediglich ein geometrisches, ein energetisches und zwei magnetische Kriterien betrachtet, was angesichts der im Kapitel 1.2. dargelegten Kriterienvielfalt keine allgemeine Aussage von grundsätzlicher Äquivalenz unterschiedlicher Indizes rechtfertigen kann.

Darüber hinaus verwenden Schleyer et al. den ursprünglichen Julg-Parameter, nicht den später modifizierten, der auch die Ladungsverteilung im Molekülring berücksichtigt und als für heterocyclische Verbindungen gut geeignet beurteilt wird (vgl. Gl. 1.2.24) Dieser überarbeitete Index liefert deutlich andere Werte, so z.B. für Pyrrol und Thiophen  $A = 0,38$  bzw.  $A = 0,67$ <sup>11</sup> statt der von Schleyer eingesetzten Zahlen 0,967 und 0,951. Leider finden sich in der Literatur nicht viele Daten zu den von Schleyer studierten Verbindungen, aber es wäre interessant, zu testen, ob die Korrelationen auch bei anderen Kriterien so hoch sind oder ob Schleyer et al. besonders „gute“ ausgewählt haben.

## 2. Schlußfolgerungen

#### a) Abgrenzung von Katritzkys These

An dieser Stelle möchte ich anmerken, daß die Bezeichnung der Ergebnisse von Katritzky als „*pessimistische Schlußfolgerung*“<sup>12</sup> eine bestimmte Haltung zum Ausdruck bringt, nach der mehrdimensionale Konzepte als schlechter oder unangenehmer angesehen werden als „einfache“ eindimensionale. Meiner Ansicht nach ist aber die Vorstellung von Aromatizität als mehrdimensionalem Phänomen – was auch immer genau die Basistypen sein mögen – durchaus plausibel und weitaus verständlicher und akzeptabler als das Festhalten an der Eindimensionalität, der tatsächlich zahlreiche Beispiele widersprechen, von denen nur eine Auswahl in Abschnitt 1.3.2 dargestellt wurde.

#### b) Furan, Pyrrol, Thiophen

Die Darstellungen von Schleyer et al. zur Frage nach der relativen Aromatizität dieser drei Verbindungen sind in meinen Augen nicht befriedigend und überzeugend. Sie präsentieren lediglich drei Kriterien, die die gleiche Abstufung Pyrrol > Thiophen > Furan angeben. Nach der in ihrer eigenen Tabelle aufgeführten Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität dagegen wäre aber Thiophen als aromatischer als Pyrrol einzuschätzen, und auch der modifizierte Julg-Parameter (s. 1b) spräche dafür. Wie konträr die von unterschiedlichen Indizes gegebene

---

<sup>11</sup> Vgl. Kerk [88], 318.

<sup>12</sup> Schleyer et al. 1995 [122], 332.

nen Antworten auf diese viel diskutierte Frage sind, wurde ausführlicher im Abschnitt 1.3.2 zusammengestellt.

### 2.3.1.3 Zusammenfassende Bewertung

Während Katritzky et al. die These von der Orthogonalität „klassischer“ und „magnetischer“ Aromatizität vortrugen, wird von Schleyer et al. die entgegengesetzte Extremposition vertreten, nach der klare lineare Beziehungen zwischen geometrischen, energetischen und magnetischen Aromatizitätskriterien bestehen. Da die von ihnen untersuchte Stichprobe aber recht begrenzt war, sowohl im Hinblick auf die Anzahl der Verbindungen als auch auf die der Kriterien, sollten ihre Ergebnisse nicht so einfach verallgemeinert werden, wie die berechtigte Kritik von Katritzky et al. an den Schlußfolgerungen Schleyers unterstreicht.

Als Fazit möchte ich festhalten, daß die in diesem Abschnitt diskutierte Arbeit dafür spricht, daß die verschiedenen Aromatizitätskriterien doch stärker übereinstimmen als es in den (ebenfalls nicht sehr guten) Stichproben von Katritzky und Jug zum Ausdruck kam. Aber eine so hohe Korrelation wie sie Schleyer erhielt, muß wohl als Ausnahme betrachtet werden.

Schleyer et al. stellten auch selbst bei der Analyse von Furanofuranen, Thienon- thiophenen, Benzofuranen und Benzothiophenen<sup>13</sup> fest, daß energetische, geometrische und magnetische Kriterien in dieser Stichprobe nicht übereinstimmen. Ihre Schlußfolgerung daraus ist die Infragestellung der DRE-, HSRE-, TRE- und  $\eta$ - Konzepte als sinnvolle Aromatizitätskriterien.<sup>14</sup>

Schleyer et al. sind offensichtlich gar nicht bereit, eine mögliche Mehrdimensionalität des Aromatizitätsbegriffs in ihre Vorstellungen einzubeziehen. Dies liegt meines Erachtens daran, daß ihre Definition von Aromatizität (vgl. S. 47 f.) stark auf die magnetischen Eigenschaften eingeschränkt ist. Unter dieser Voraussetzung müssen sie dann natürlich Kriterien, die nicht mit den magnetischen Indizes korreliert sind, ablehnen. Hier sieht man, wie sehr sich Definition von Aromatizität, Akzeptanz verschiedener Kriterien und Vorstellungen von ihren Zusammenhängen gegenseitig bedingen.

## 2.3.2 Die Arbeit von Bird

Clive W. Bird veröffentlichte 1996 ebenfalls eine Arbeit zum Thema „*The Relationship of Classical and Magnetic Criteria of Aromaticity*“<sup>15</sup>

### 2.3.2.1 Darstellung der Arbeit

Er betrachtete in seinen Untersuchungen rund 50 aromatische und heteroaromatische monocyclische und polycyclische Verbindungen und analysierte vier Aromatizitätskriterien:

<sup>13</sup> Schleyer et al. 1996, Heterobicyclen [120].

<sup>14</sup> Schleyer et al. 1996, Heterobicyclen [120], 2826.

<sup>15</sup> Vgl. Bird 1996 [22].

- ein geometrisches Kriterium
  - den Bird-Index  $I_A$  (vgl. Gl. 1.2.36)
- ein energetisches Kriterium
  - Bird-Resonanzenergie in kcal/mol, B-RE (vgl. Unterabschn. 1.2.16)
- zwei magnetische Kriterien
  - Exaltation der diamagnetischen Suszeptibilität, berechnet mit den Inkrementen von Haberditzl in  $-10^{-6} \text{cm}^3/\text{mol}$ ,  $\Lambda$  (vgl. Gl. 1.2.43)
  - $^{15}\text{N}$ -NMR chemische Verschiebungen in ppm, getrennt für und Imin-Stickstoffe und Azin-Stickstoffe,  $\delta(-\text{NMe})$  bzw.  $\delta(-\text{N=})$  (vgl. Unterabschn. 1.2.4.1)

Tab. A 6 enthält alle ausgewerteten Daten.

### Berechnungen

Bird untersuchte die linearen Beziehungen zwischen diesen Aromatizitätskriterien. Dabei ergaben sich die folgenden Korrelationskoeffizienten (Tab. 2.3.3) und Streudiagramme (Abb. 2.3.4)<sup>16</sup>:

Tab. 2.3.3: Von Bird berechnete Korrelationskoeffizienten.<sup>17</sup>

	$I_A$	B-RE	$\Lambda$	$\delta(-\text{NMe})$	$\delta(-\text{N=})$
$I_A$	1,00				
B-RE	0,88	1,00			
$\Lambda$	0,89	0,95	1,00		
$\delta(-\text{NMe})$	$\cong 0$	$\cong 0$		1,00	1,00
$\delta(-\text{N=})$	$\cong 0$	$\cong 0$			

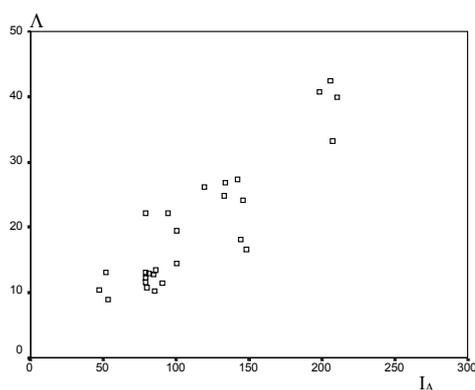


Abb. 2.3.4a: Streudiagramm  $\Lambda$  gegen  $I_A$ .

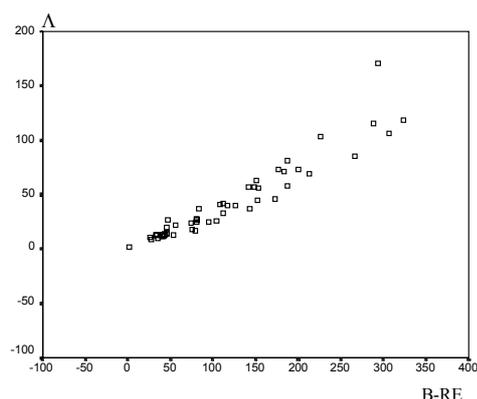
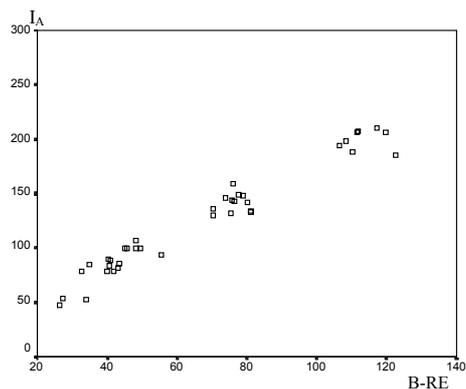
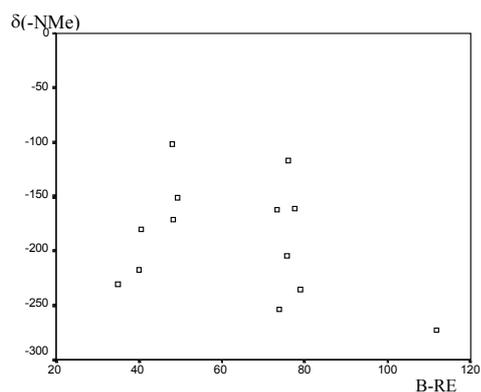
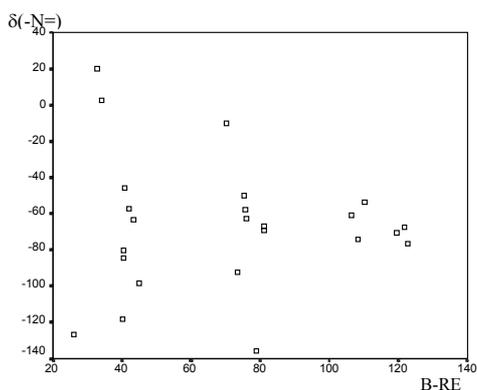
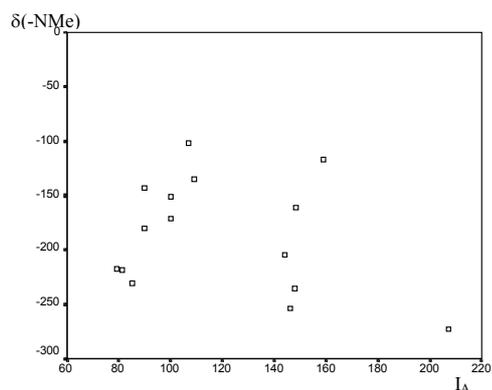
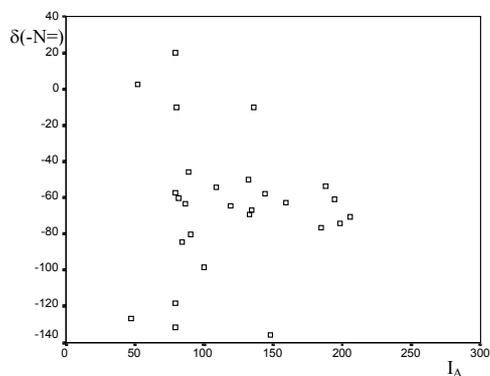


Abb. 2.3.4b: Streudiagramm  $\Lambda$  gegen B-RE.

<sup>16</sup> Vgl. Bird 1996 [22], 9950 f.

<sup>17</sup> Vgl. Bird 1996 [22], 9949.

Abb. 2.3.4c: Streudiagramm  $I_A$  gegen B-RE.Abb. 2.3.4d: Streudiagramm  $\delta(-NMe)$  gegen B-RE.Abb. 2.3.4e: Streudiagramm  $\delta(-N=)$  gegen B-RE.Abb. 2.3.4f: Streudiagramm  $\delta(-NMe)$  gegen  $I_A$ .Abb. 2.3.4g: Streudiagramm  $\delta(-N=)$  gegen  $I_A$ .

## Ergebnisse

Die ersten drei Kriterien zeigen untereinander eine sehr gute Korrelation. Zu den  $^{15}\text{N}$ -NMR chemischen Verschiebungen, die nicht mit den anderen Indizes korrelieren, merkt Bird an, daß sie sehr stark von strukturellen Eigenschaften der Moleküle abhängen. Während sie in den Reihen Pyridin, Chinolin, Acridine und Pyrrol, Indol, Carbazol parallel zu den Werten

der anderen drei Aromatizitätskriterien verlaufen, wirkt sich die Einführung eines weiteren Heteroatoms bei ihnen weitaus stärker aus als bei den anderen Indizes.<sup>18</sup>

### Schlußfolgerungen

Bird ist der Ansicht, daß die starke Abhängigkeit der <sup>15</sup>N chemischen Verschiebungen von der Molekülstruktur und die mangelnde Genauigkeit, mit der  $\Lambda$ -Werte berechnet werden können und die sich bei einer Stichprobe von Verbindungen, die insgesamt nur einen kleinen Wertebereich umfassen, besonders stark auswirkt, die von Katritzky beobachtete Mehrdimensionalität hervorgebracht haben. Die von ihm aufgezeigte hohe Korrelation zwischen  $I_A$ , B-RE und  $\Lambda$  zeige dagegen, daß „klassische“ und „magnetische“ Aromatizität nicht orthogonal zueinander seien. Er schreibt in seinem Abstract: „Consequently there is no apparent justification for separate ‘classical’ and ‘magnetic’ concepts of aromaticity as earlier proposed.“<sup>19</sup>

#### 2.3.2.2 Kritik

Zwei Aspekte sollen in diesem Unterabschnitt aufgegriffen werden:

1. Inwieweit hat die Heterogenität der Stichprobe die von Bird festgestellten Korrelationen beeinflußt?
2. Anmerkung zu Birds Interpretation der <sup>15</sup>N-Werte.

##### 1. Heterogenität des Datenmaterials

Bird untersuchte Verbindungen, deren Moleküle sich beträchtlich in der Größe unterscheiden. Eine getrennte Analyse mono-, bi- und tricyclischer Verbindungen liefert folgende Ergebnisse (vgl. Abb. 2.3.4 und Tab. 2.3.4)<sup>20</sup>:

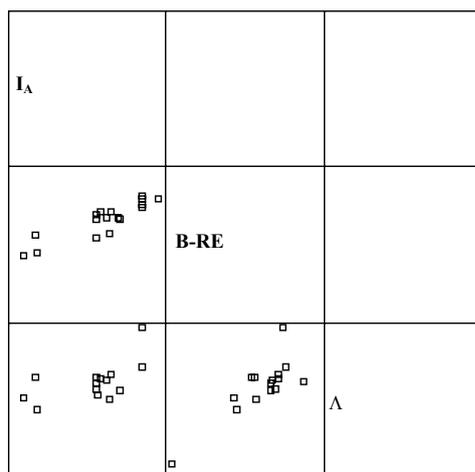


Abb. 2.3.5a: Streudiagramme für die monocyclischen Verbindungen.

<sup>18</sup> Vgl. Bird 1996 [22], 9949 ff.

<sup>19</sup> Bird 1996 [22], 9945.

<sup>20</sup> Vgl. auch Katritzky et al., unveröffentlicht [83].

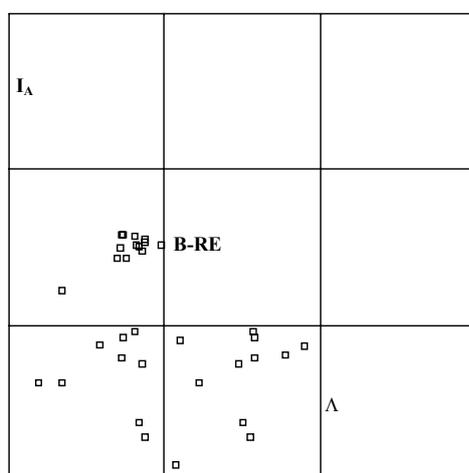


Abb. 2.3.5b.: Streudiagramme für die bicyclischen Verbindungen.

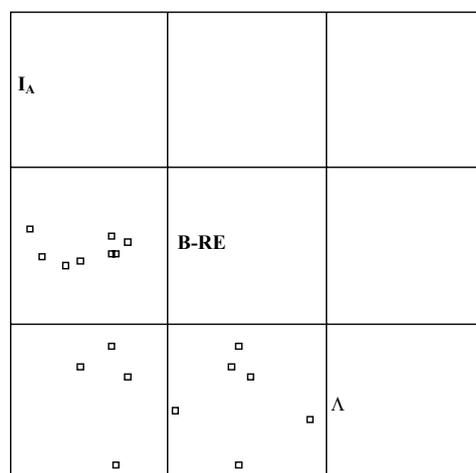


Abb. 2.3.5c: Streudiagramme für die tricyclischen Verbindungen.

Tab. 2.3.4a: Korrelationskoeffizienten bei der Analyse der monocyclischen Verbindungen.

	<b>I<sub>A</sub></b>	<b>B-RE</b>	$\Lambda$
<b>I<sub>A</sub></b>	1,000		
<b>B-RE</b>	0,895	1,000	
$\Lambda$	0,583	0,823	1,000

Tab. 2.3.4b: Korrelationskoeffizienten bei der Analyse der bicyclischen Verbindungen.

	<b>I<sub>A</sub></b>	<b>B-RE</b>	$\Lambda$
<b>I<sub>A</sub></b>	1,000		
<b>B-RE</b>	0,764	1,000	
$\Lambda$	-0,068	0,408	1,000

Tab. 2.3.4c: Korrelationskoeffizienten bei der Analyse der tricyclischen Verbindungen.

	$I_A$	B-RE	$\Lambda$
$I_A$	1,000		
B-RE	0,004	1,000	
$\Lambda$	-0,250	-0,079	1,000

Es ist offensichtlich, daß innerhalb der homogenen Gruppen von Verbindungen mit gleicher Ringzahl die Korrelationen deutlich schwächer sind, besonders die des magnetischen Kriteriums  $\Lambda$  mit den anderen beiden. Daraus kann man schließen, daß die von Bird beobachteten linearen Beziehungen in erster Linie durch die Molekülgröße hervorgerufen wurden: Die Werte aller drei Kriterien steigen nämlich deutlich mit zunehmender Größe des Moleküls. Abb. 2.3.6 kann man entnehmen, daß eine deutliche Korrelation zwischen den Aromatizitätsindizes und der Anzahl der Ringe in den Molekülen besteht.<sup>21</sup> Da man aber sicher nicht sagen kann, eine Verbindung sei auch umso aromatischer, je größer ihre Moleküle sind, ist die Interpretation von Bird unzulässig.

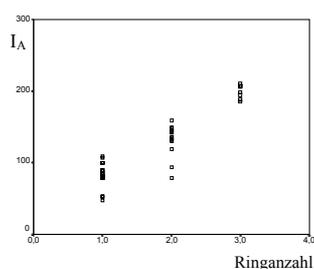
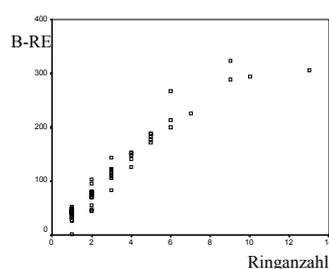
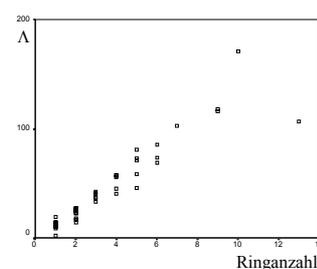
Abb. 2.3.6a: Streudiagramm  $I_A$  gegen Ringanzahl.

Abb. 2.3.6b: Streudiagramm B-RE gegen Ringanzahl.

Abb. 2.3.6c: Streudiagramm  $\Lambda$  gegen Ringanzahl.

## 2. $^{15}\text{N}$ -Werte

Birds Analyse der mangelnden Korrelation der  $^{15}\text{N}$ -chemischen Verschiebungen mutet in meine Augen angesichts der unter 1. dargestellten Zusammenhänge etwas seltsam an: Er sieht die Ursache für das besondere Verhalten der  $^{15}\text{N}$ -Werte in strukturellen Eigenschaften der Moleküle, die mit der Aromatizität nicht direkt etwas zu tun hätten, übersieht aber, daß völlig analoge Gründe für die von ihm herausgehobenen Korrelationen zwischen den anderen drei Kriterien verantwortlich sind. Es scheint, als wolle er das  $^{15}\text{N}$ -Kriterium als brauchbares Aromatizitätskriterium ausschließen, um die Eindimensionalität zu bewahren. Eine andere mögliche Interpretation der Beobachtungen könnte in meinen Augen aber auch folgender Gedankengang sein: Die Einführung von Heteroatomen beeinflusst den direkt nicht meßbaren Ringstrom im Molekül, was sich in bestimmter Weise auf die  $^{15}\text{N}$ -chemischen Verschiebungen auswirkt. Wenn der Ringstrom ein Maß für die magnetische Aromatizität ist, heißt das aber, die Einführung von Heteroatomen beeinflusst die magnetische Aromatizität, und zwar in

<sup>21</sup> Vgl. auch Katritzky et al., unveröffentlicht [83].

anderer Weise als die energetischen und geometrischen Eigenschaften. Im Rahmen einer Vorstellung von Aromatizität als mehrdimensionalem Phänomen kann dies eine durchaus zufriedenstellende Erklärung sein.

### 2.3.2.3 Zusammenfassende Bewertung

Birds Arbeit kann die These von der Mehrdimensionalität des Aromatizitätskonzepts nicht schwächen, da die von ihm angegebenen hohen Korrelationskoeffizienten zwischen verschiedenen Aromatizitätskriterien gar nicht auf der Aromatizität der untersuchten Verbindungen beruhen.

Diskussionswürdige Hinweise sind aber in seinen Anmerkungen zu den Kriterien  $\Lambda$  und  $^{15}\text{N}$  enthalten: Man sollte die Eignung verschiedener Aromatizitätskriterien kritisch reflektieren. Gerade die beiden genannten Indizes haben sich in Katritzkys Untersuchungen z.B. aufgrund ihrer niedrigen KMO-Werte tatsächlich als wenig brauchbar für die durchgeführte Faktorenanalyse erwiesen.

### 2.3.3 Zusammenfassende Schlußfolgerungen aus den beiden Arbeiten

Die Autoren der Arbeiten, die in diesem Abschnitt diskutiert worden sind, widersprechen der These von der Mehrdimensionalität der Aromatizität entschieden. Die Ergebnisse von Schleyer et al. und Bird sind aber nicht überzeugend genug, um diese These tatsächlich zu widerlegen, obwohl bestimmte Kritikpunkte an den Untersuchungen von Katritzky et al. und Jug et al. durchaus gerechtfertigt sind. Die fundierte Studie von Krygowski wird zwar in den Literaturangaben von Bird aufgeführt<sup>22</sup>, aber er geht in keiner Weise näher auf sie ein.

---

<sup>22</sup> Vgl. Bird 1996 [22], 9951.

## 2.4 Lösungsvorschläge

Aus den Analysen der beiden vorangehenden Kapitel folgt, daß man das Phänomen der Aromatizität weder adäquat erfassen kann, indem man von eindeutigen linearen Beziehungen zwischen den unterschiedlichen Kriterien ausgeht, noch indem man verschiedene zueinander orthogonale Aromatizitätstypen annimmt. Diese beiden Vorstellungen bilden Extrempositionen, die auf bestimmte Stichproben aromatischer Verbindungen – unter den Vorbehalten, die sich aus der jeweiligen diskussionsbedürftigen Stichprobenauswahl ergeben – annähernd zutreffen mögen, so z.B. auf die von Schleyer et al. untersuchten  $C_4H_4X$ -Verbindungen (lineare Beziehungen) bzw. auf die von Katritzky et al. studierten Heterocyclen (Orthogonalität „klassischer“ und „magnetischer“ Aromatizität). Das Gesamtkonzept der Aromatizität ist aber nicht so einfach zu erfassen. Man kann nach meiner Einschätzung aufgrund der obigen Darlegungen davon ausgehen, daß Aromatizität ein mehrdimensionaler Begriff ist. In diese Vorstellung lassen sich übrigens auch die von Schleyer et al. beobachteten linearen Beziehungen gut einbinden: Ihre Stichprobe liegt sozusagen in einem eindimensionalen Unterraum. Die von Katritzky et al. behauptete Orthogonalität der verschiedenen Aromatizitätstypen ist aber zurückzuweisen, und zwar aus mathematischen und inhaltlichen Gründen, wie in Unterabschnitt 2.2.1.2 und Abschnitt 2.2.4 erläutert wurde. Statt dessen sollte man korrelierte Basis-Aromatizitätstypen annehmen. Man erhält eine Vorstellung von diesem Phänomen, wenn man im Rahmen der durchgeführten Faktorenanalysen eine schiefwinklige Rotation der Faktoren zuläßt, die eine mathematisch klarere Erfassung der Merkmale ermöglicht. Wie dies in den von Katritzky et al., Jug et al. und Krygowski studierten Beispielen aussieht, wird im folgenden dargestellt (s. Abschn. 2.4.1) Desweiteren werden Überlegungen angestellt, die das Verständnis von Aromatizität als mehrdimensionalem Begriff erleichtern können (s. Abschn. 2.4.2 - 2.4.4), und schließlich werden noch klärungsbedürftige Fragen angesprochen (s. Abschn. 2.4.5).

### 2.4.1 Korrelierte Aromatizitätstypen

Es werden jeweils die Transformationsmatrix  $\mathbf{T}$  (vgl. Gl. 2.1.35), die Korrelationsmatrix der Faktoren  $\mathbf{R}_F$  (vgl. Gl. 2.1.34), das Faktormuster  $\mathbf{L}'$  (vgl. Gl. 2.1.15) und die Strukturmatrix  $\mathbf{S}'$  (vgl. Gl. 2.1.36) angegeben.

#### 2.4.1.1 Schiefwinklige Faktoren in Katritzkys Arbeit

Die in Katritzkys Arbeit angegebenen Faktoren wurden zunächst wie üblich auf die Wurzel der Eigenwerte normiert, d.h. mit der Matrix

$$\mathbf{N} = \begin{pmatrix} 2,41 & 0 & 0 \\ 0 & 1,42 & 0 \\ 0 & 0 & 1,005 \end{pmatrix} \quad (\text{Gl. 2.4.1})$$

multipliziert (vgl. FU 21 in Kapitel 2.2).

Des weiteren sind:

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0,0732 & 0,9973 & 0 \\ -0,0602 & 0 & 0,7986 \end{pmatrix} \quad (\text{Gl. 2.4.2}),$$

$$\mathbf{R}_F = \begin{pmatrix} 1 & 0,0732 & -0,6018 \\ 0,0732 & 1 & -0,0441 \\ -0,6018 & -0,0441 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{Gl. 2.4.3}),$$

Tab. 2.4.1: Mustermatrix  $\mathbf{L}'$ .

		<b>F1'</b>	<b>F2'</b>
$\mathbf{I}_x$	$\mathbf{I}_x$	0,930	0,936
$\mathbf{I}'_x$	$\mathbf{I}'_x$	0,921	0,202
<b>RC</b>	<b>RC</b>	0,815	0,375
$-\Delta\bar{\mathbf{N}}$	$-\Delta\bar{\mathbf{N}}$	0,923	0,181
<b>DRE</b>	<b>DRE</b>	0,660	0,026
<b>DRE'</b>	<b>DRE'</b>	0,723	-0,083
<b>HSRE</b>	<b>HSRE</b>	0,846	0,137
$\Delta\mathbf{H}_F$	$\Delta\mathbf{H}_F$	0,728	-0,410
$\Delta\mathbf{H}_{F(\text{AM})}$	$\Delta\mathbf{H}_{F(\text{A}}$ M)	0,511	-0,420
$\chi_M$	$\chi_M$	0,128	0,712
$\Lambda$	$\Lambda$	0,205	0,607
$^{-15}\mathbf{N}$	$^{-15}\mathbf{N}$	-0,215	0,745

Tab. 2.4.2: Strukturmatrix  $\mathbf{S}'$ .

	<b>F1'</b>	<b>F2'</b>	<b>F3'</b>
$\mathbf{I}_x$	0,930	0,936	-0,538
$\mathbf{I}'_x$	0,921	0,202	-0,536
<b>RC</b>	0,815	0,375	-0,409
$-\Delta\bar{\mathbf{N}}$	0,923	0,181	-0,518
<b>DRE</b>	0,660	0,026	-0,034
<b>DRE'</b>	0,723	-0,083	-0,116
<b>HSRE</b>	0,846	0,137	-0,592
$\Delta\mathbf{H}_F$	0,728	-0,410	-0,653
$\Delta\mathbf{H}_{F(\text{A}}$ M)	0,511	-0,420	-0,762
$\chi_M$	0,128	0,712	-0,296
$\Lambda$	0,205	0,607	-0,141
$^{-15}\mathbf{N}$	-0,215	0,745	-0,186

Zwar weist auch nach dieser Rotation der erste Faktor noch keine signifikante Einfachstruktur auf, aber mit  $\Delta\mathbf{H}_{F(\text{AM})}$ ,  $\chi_M$  und  $\Lambda$  haben immerhin drei Kriterien auf dem ersten Faktor Ladungen, die betragsmäßig kleiner als 0,15 sind (vgl. Mustermatrix). Der erste Faktor korreliert hoch (Betrag der Korrelationskoeffizienten  $> 0,65$ , siehe Strukturmatrix) mit den geometrischen und energetischen Kriterien  $\mathbf{I}_x$ ,  $\mathbf{I}'_x$ , RC,  $\Delta\bar{\mathbf{N}}$ , DRE, DRE', HSRE und  $\Delta\mathbf{H}_F$ , der zweite Faktor mit den drei magnetischen Indizes  $\chi_M$ ,  $\Lambda$  und  $^{15}\mathbf{N}$  und der dritte mit den beiden Bildungsenthalpien  $\Delta\mathbf{H}_F$  und  $\Delta\mathbf{H}_{F(\text{AM})}$ . Diese Interpretation deckt sich im wesentlichen mit der von Katritzky et al. Die Korrelationsmatrix der Faktoren zeigt, daß die ersten beiden Faktoren auch nach dieser Optimierungs-Rotation fast orthogonal sind, ebenso der zweite und der dritte. Eine deutliche Korrelation ( $r = -0,602$ ) ist festzustellen zwischen dem ersten und dem dritten Faktor. Allerdings sollte man bei der Interpretation der Orthogonalität des zweiten Faktors zu den anderen beiden bedenken, daß sich die magnetischen Kriterien, die ihn im

wesentlichen bestimmen, in einem Test als durch Zufallsvariablen ersetzbar zeigten (s. Punkt 2d) in Unterabschn. 2.2.1.2)

*2.4.1.2 Schiefwinklige Faktoren in Jugs Arbeit*

Da Jug und Köster nur zwei Faktoren extrahiert haben, kann die Rotation gut graphisch veranschaulicht werden (Abb. 2.4.1):

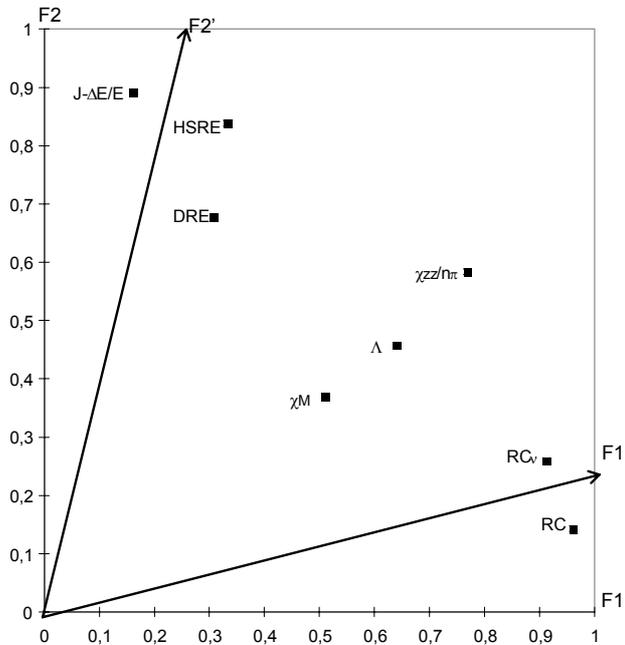


Abb. 2.4.1: Schiefwinklige Rotation der beiden von Jug extrahierten Faktoren.

Es sind

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} 0,9782 & 0,2079 \\ 0,3007 & 0,9537 \end{pmatrix} \tag{Gl. 2.4.4},$$

$$\mathbf{R}_F = \begin{pmatrix} 1,000 & 0,492 \\ 0,492 & 1,000 \end{pmatrix} \tag{Gl. 2.4.5}.$$

Tab. 2.4.3: Mustermatrix  $\mathbf{L}'$ .

	<b>F1'</b>	<b>F2'</b>
<b>RC</b>	1,003	-0,069
<b>RC<sub>v</sub></b>	0,910	0,073
<b>DRE</b>	0,103	0,688
<b>HSRE</b>	0,074	0,863
<b>J-ΔE/E</b>	-0,131	0,963
<b>χ<sub>M</sub></b>	0,432	0,293
<b>Λ</b>	0,544	0,361
<b>χ<sub>zz/nπ</sub></b>	0,640	0,473

Tab. 2.4.4: Strukturmatrix  $\mathbf{S}'$ .

	<b>F1'</b>	<b>F2'</b>
<b>RC</b>	0,969	0,424
<b>RC<sub>v</sub></b>	0,946	0,521
<b>DRE</b>	0,441	0,739
<b>HSRE</b>	0,499	0,899
<b>J-ΔE/E</b>	0,343	0,899
<b>χ<sub>M</sub></b>	0,576	0,506
<b>Λ</b>	0,722	0,629
<b>χ<sub>zz/nπ</sub></b>	0,873	0,788

Die beiden rotierten Faktoren sind deutlich korreliert ( $r = 0,492$ ; was einem Winkel von etwa  $60,5^\circ$  entspricht). Der erste Faktor genügt mit drei „Nullladungen“ den Kriterien für eine Einfachstruktur zum Niveau  $\alpha = 0,25$ . Er korreliert besonders stark mit den beiden geometrischen Kriterien RC und  $RC_v$ , aber auch deutlich mit den magnetischen. Der zweite Faktor genügt der Einfachstruktur nicht so gut, da er nur zwei Nullladungen aufweist. Aber mehr sind nicht zu erreichen. Dieser Faktor wird in erster Linie durch die drei energetischen Kriterien, aber auch durch die magnetischen bestimmt. Man hat es demnach mit einem geometrisch-magnetischen und mit einem energetisch-magnetischen „Aromatizitätsfaktor“ zu tun, die nicht orthogonal zueinander sind.

### 2.4.1.3 Schiefwinklige Faktoren in Krygowskis Arbeit

Auch hier soll die zweidimensionale Rotation graphisch dargestellt werden:

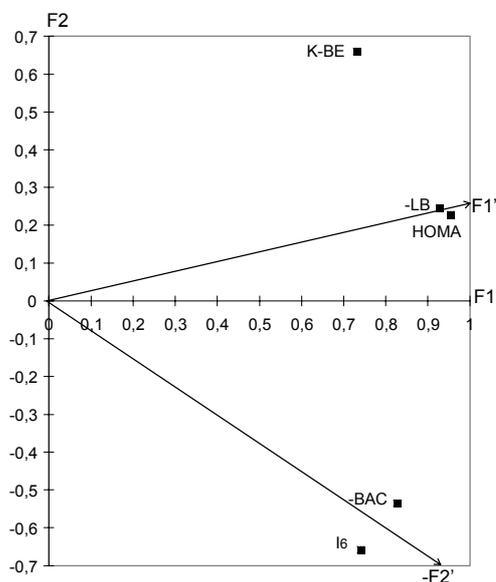


Abb. 2.4.2: Schiefwinklige Rotation der von Krygowski extrahierten Faktoren. Es wurde von den mit SPSS berechneten Faktorladungen ausgegangen (vgl. Tab. 2.2.19 in Unterabschn. 2.2.3.2).

Es sind:

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} 0,9715 & 0,2373 \\ -0,7979 & 0,6028 \end{pmatrix} \quad (\text{Gl. 2.4.6}),$$

$$\mathbf{R}_F = \begin{pmatrix} 1,000 & -0,632 \\ -0,632 & 1,000 \end{pmatrix} \quad (\text{Gl. 2.4.7}),$$

Tab. 2.4.5: Mustermatrix  $L'$ .

	<b>F1'</b>	<b>-F2'</b>
<b>I<sub>6</sub></b>	-0,101	1,050
<b>-BAC</b>	0,092	0,924
<b>HOMA</b>	0,977	0,005
<b>K-BE</b>	1,248	-0,604
<b>-LB</b>	0,974	-0,023

Tab. 2.4.6: Strukturmatrix  $S'$ .

	<b>F1'</b>	<b>-F2'</b>
<b>I<sub>6</sub></b>	0,563	0,986
<b>-BAC</b>	0,676	0,982
<b>HOMA</b>	0,980	0,622
<b>K-BE</b>	0,866	0,185
<b>-LB</b>	0,959	0,593

Hier liegt nach der Rotation eine zum Niveau  $\alpha = 0,25$  signifikante Einfachstruktur vor. Die beiden Faktoren sind mit einem Korrelationskoeffizienten  $r = -0,632$  (das entspricht einem Winkel von etwa  $129^\circ$ ) deutlich korreliert. Der erste Faktor wird im wesentlichen von den drei Kriterien HOMA, K-BE und LB bestimmt und der zweite hauptsächlich von  $I_6$  und BAC. Diese Einteilung stimmt mit der von Krygowski et al. überein: Man hat einen energetischen und einen geometrischen Faktor, die allerdings nicht als orthogonal anzusehen sind.

Man kann einen der beiden Faktoren, etwa  $F2'$ , noch einmal um  $180^\circ$  drehen und erhält dann einen Korrelationskoeffizienten zwischen  $F1$  und  $-F2'$  von  $+0,632$  ( $51^\circ$ ).

Insgesamt legen die durchgeführten Faktorrotationen im Zusammenhang mit den im Abschnitt 2.2.2 erarbeiteten Erkenntnissen nahe, von *zwei wesentlichen Aromatizitätstypen* auszugehen, zwischen denen eine *Korrelation der Größenordnung*  $r = 0,5$  ( $60^\circ$ ) besteht. Leider lassen sich nach meinem Dafürhalten die Aromatizitätstypen auf der Grundlage der bisherigen Analysen nicht eindeutig inhaltlich als „magnetische“, „energetische“, „geometrische“ oder einfache Mischformen identifizieren. Von den drei Arbeitsgruppen, deren Faktorenanalysen dargestellt wurden, wurde ja immer eine andere Kriterienauswahl untersucht, wobei bei Jug geometrische und bei Krygowski magnetische Kriterien unterrepräsentiert waren.

## 2.4.2 Zwischenfazit

Aufgrund der bisherigen Erkenntnisse kann man davon ausgehen, daß Aromatizität als mehrdimensionales Konzept mit zwei (oder evt. drei) korrelierten Basistypen vorzustellen ist, wobei man über die inhaltliche Bestimmung der Basistypen Vermutungen anstellen kann, daß es sich etwa um energetische, geometrische oder magnetische handelt, was aber (noch) nicht auf genaueren und gesicherten Ergebnissen beruht (vgl. auch Abschn. 2.2.4 und 2.4.5).

In die Überlegungen einbezogen werden sollte aber auch noch die Möglichkeit, daß die zweite (oder dritte) Dimension durch Eigenschaften wie z.B. die Ringgröße ausgemacht wird, die von einem Teil der Aromatizitätskriterien mit erfaßt, aber nicht unmittelbar als Aromatizität verstanden werden (vgl. auch Abschn. 2.2.4).

Wenn man einen Eindruck von der Aromatizität einer Verbindung bekommen möchte, sollte man also verschiedene Kriterien betrachten und sich dadurch ein Gesamtbild von den Eigenschaften verschaffen. Man könnte als einfachste Möglichkeit die vorhandenen Aromatizitätskriterien geeignet normieren und dann für jede Verbindungen einen Mittelwert berech-

nen, die ihre gesamte Aromatizität erfaßt. Für ein intuitives, grundlegendes Verständnis von Aromatizität reicht das sicher auch aus. Aber andererseits gehen dabei interessante Informationen und Aspekte des *komplexen und facettenreichen Aromatizitätsphänomens* verloren oder werden zumindest verdeckt. Aromatizität als mehrdimensionales Konzept zu begreifen, eröffnet auch die Chance, die betreffenden Verbindungen mit ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften umfassender zu verstehen.

Auch die in Abschnitt 1.3.2 vorgestellten „Problemfälle“, in denen verschiedene Aromatizitätskriterien zu widersprüchlichen Aussagen führen, wären in diesem Rahmen nicht mehr als störende Einzelfälle zu beklagen, in denen die Vorstellungen von Aromatizität nicht stimmig sind. Vielmehr können sie als besonders deutliche Hinweise auf die Mehrdimensionalität des Konzepts verstanden werden und insofern eine tiefere Einsicht fördern. Denn wenn man davon ausgeht, daß es weitgehend voneinander unabhängige Aromatizitätstypen gibt, ist es in diesem Modell z.B. durchaus vorstellbar, daß eine bestimmte Verbindung Aromatizität des einen Typs stärker zeigt als Aromatizität des anderen Typs. Auf den ersten Blick so einfache Fragen, welche von zwei Verbindungen denn nun insgesamt aromatischer sei (vgl. Tab. 1.3.1 in Abschn. 1.3.2), können im Rahmen eines derartigen Konzepts allerdings nicht mehr ohne weiteres sinnvoll gestellt werden. Dies mag zwar vielen als bedauerlich und schwer einsichtig erscheinen, ist aber doch bei näherer Überlegung kein so großer Verlust. Denn was würde die Antwort „Pyrrol ist aromatischer als Thiophen.“ (oder umgekehrt) denn tatsächlich nutzen? Man lernt doch viel mehr über die beiden Stoffe, wenn man z.B. ihr magnetisches Verhalten, ihre geometrische Molekülstruktur, ihre thermodynamische Stabilität und ihr chemisch-reaktives Verhalten vergleicht. Schaut man z.B. noch einmal in die Datentabelle von Katritzky (Tab. A 1) und vergleicht Thiophen und Pyrrol, so kann man, ein wenig verallgemeinernd, feststellen, daß Thiophen den geometrischen und den magnetischen Indizes zufolge, Pyrrol dagegen nach den energetischen Kriterien die aromatischere Substanz sein sollte. Für den präparativ tätigen Chemiker ist die Reaktivität der Substanzen sicher das interessanteste und für seine Arbeit fruchtbringendste Kriterium. Und gerade diese Eigenschaften der Stoffe sind kaum sinnvoll in einem Zahlenwert auszudrücken. Das typische Reaktionsverhalten war aber eines der ersten Kriterien zur Unterscheidung aromatischer und nicht-aromatischer Verbindungen. Damit sind wir wieder fast am Anfang der Geschichte des Aromatizitätskonzepts. All die verschiedenen, z.T. recht aufwendig zu berechnenden Kriterien und die Untersuchung ihrer Zusammenhänge tragen ohne Frage viel zum Verständnis des Phänomens der Aromatizität bei. Aber dieses Gebiet der Chemie ist – wie viele andere Phänomene unserer Welt – zu kompliziert, um sich auf diese Weise einfach und zugleich erschöpfend erfassen zu lassen.

### 2.4.3 Nicht-chemische Beispiele für mehrdimensionale Phänomene

Um zu verdeutlichen, was Mehrdimensionalität eines Begriffs bedeutet, sollen hier zwei Beispiele angeführt werden, die nicht aus dem Bereich der Chemie entnommen sind.

Das erste Beispiel stammt aus dem Alltagsleben: Die Qualität von Speisen ist sicher ein sehr facettenreiches Phänomen. Unabhängig vom individuellen Geschmack des Konsumenten spielen mehrere Faktoren eine Rolle, z.B. der Eiweiß-, Fett-, Kohlenhydrate- und Vitamingehalt, die Gewürze und die Frische.

Das zweite Beispiel ist ein wichtiges Thema der Psychologie: das Phänomen der Intelligenz. Zwar kennt jeder den sog. Intelligenzquotienten, der in einem einzigen Zahlenwert auszudrücken scheint, wie intelligent ein Mensch ist. Ebenso bekannt dürften aber auch Diskussionen sein, die infrage stellen, wie gerecht man damit der betreffenden Person wird, wie angemessen man ihre Intelligenz (über deren exakte Definition in der Literatur im übrigen keine Einigkeit besteht) mit dem IQ tatsächlich erfaßt. Der Psychologe Thurstone z.B. erkannte bei seinen Forschungen eine Reihe von Faktoren, die in die Intelligenz eingehen.<sup>1</sup> Solche Faktoren sind etwa die Wahrnehmungsgeschwindigkeit, die Fähigkeit zu schlußfolgerndem Denken, Rechenfertigkeit, Gedächtnisleistung, räumliches Vorstellungsvermögen und sprachliche Fähigkeiten. Was kann man auf diesem Hintergrund z.B. über die Intelligenz zweier Menschen sagen, die ähnlich schnell wahrnehmen, annähernd gut folgerichtig denken und rechnen können und ein vergleichbar gutes Gedächtnis haben, von denen der eine aber über deutlich bessere sprachliche Fähigkeiten verfügt, während der andere ein besseres räumliches Vorstellungsvermögen hat? Wer von beiden ist als intelligenter zu beurteilen? Oder kann eine solche Frage eigentlich gar nicht sinnvoll beantwortet werden?

Ich denke, einige zum Aromatizitätsbegriff parallele Probleme sind bereits in diesen wenigen Sätzen deutlich geworden.

Mehrdimensionale Phänomene sind also nichts außergewöhnliches, sondern etwas sehr realistisches, und daher sollte die Vorstellung von der Mehrdimensionalität der Aromatizität keine Idee sein, gegen die man sich sträubt, weil man sie auf den ersten Blick für kompliziert und verwirrend halten mag.

#### 2.4.4 Eine weitergehende Erläuterung von Aromatizität als mehrdimensionalem Phänomen: ein halbgeordnetes System

In diesem Abschnitt soll eine Möglichkeit zur Diskussion gestellt werden, die Aromatizität auf der Grundlage unseres heutigen Wissens als mehrdimensionales Phänomen relativ einfach aber angemessen greifbar und verstehbar macht.<sup>2</sup>

Mein Vorschlag ist, drei grundlegende Aromatizitätskriterien auszuwählen, ein geometrisches, ein energetisches und ein magnetisches. Ich halte es beim aktuellen Kenntnisstand für einfacher und verständlicher, direkt bestimmte Kriterien zu nehmen statt die Faktoren, die eine Faktorenanalyse liefert und die quasi je aus mehreren Kriterien zusammengesetzt sind, denn diese Faktoren sind abhängig von der analysierten Stichprobe und inhaltlich schwerer zu

---

<sup>1</sup> Vgl. Kail, Pellegrino [77], 30.

<sup>2</sup> Vgl. auch Klein, Babic [89].

interpretieren. (Die Suche nach einfach zu verstehenden „Aromatizität-Hauptfaktoren“ sollte aber dennoch weitergehen; vgl. Abschn. 2.4.5) An die zu wählenden Kriterien müssen bestimmte Anforderungen gestellt werden, denn alle Kriterien haben Mängel und Einschränkungen, wie in ihren Darstellungen im Kapitel 1.2. deutlich wurde. Sie sollten zum einen die wirklich auf der Aromatizität beruhenden Effekte möglichst exakt erfassen können und zum anderen auch zuverlässig zu berechnen sein. Die erste dieser Bedingungen legt z.B. nahe, solche Indizes zu wählen, die die Unterschiede zu hypothetischen nicht-aromatischen Verbindungen erfassen, also z.B.  $I_A$ , HSRE und  $\Lambda$ . Kriterien wie RC,  $\Delta H_F$  oder  $\chi_M$  scheiden dann aus. Außerdem sollten die Kriterien, die stark von der Molekülgröße und der  $\pi$ -Elektronenzahl abhängen, normiert werden (sofern man davon ausgeht, daß z.B. die Molekülgröße nicht wesentlich etwas mit der Aromatizität zu tun hat). Die zweite Anforderung spricht gegen Kriterien, die innerhalb von Modellen berechnet werden, die mit starken Vereinfachungen arbeiten, also z.B. gegen TRE. Jeder aromatischen Verbindung  $i$  wird dann ein Zahlentripel  $(x_{\text{geo}}^i, x_{\text{energ}}^i, x_{\text{mag}}^i)$  aus den drei Kriterienwerten zugeordnet. So kann man einfach und übersichtlich verschiedene Aspekte der Aromatizität der Verbindungen im dreidimensionalen Raum darstellen. Korrelationen zwischen den drei Kriterien stören hierbei nicht. Davon daß eine Verbindung  $i$  aromatischer ist als eine Verbindung  $j$ , kann man nur dann sprechen, wenn alle drei Bedingungen  $x_{\text{geo}}^i > x_{\text{geo}}^j$  und  $x_{\text{energ}}^i > x_{\text{energ}}^j$  und  $x_{\text{mag}}^i > x_{\text{mag}}^j$  erfüllt sind. Andernfalls ist keine relative Anordnung der beiden Verbindungen möglich. In der Mathematik nennt man ein solches Konzept „Halbordnung“.<sup>3</sup> Formal kann man „Halbordnung“ folgendermaßen definieren<sup>4</sup>:

Eine Menge von Objekten  $\{A, B, C, \dots\}$  wird „halb geordnet“ genannt, wenn eine paarweise Relation „ $\geq$ “ zwischen den Objekten besteht, die drei Bedingungen genügt:

- (1)  $A \geq A$ .
- (2)  $A \geq B$  und  $B \geq A \Rightarrow A = B$ .
- (3)  $A \geq B$  und  $B \geq C \Rightarrow A \geq C$ .

Halb geordnete Systeme sind der Wissenschaft Chemie nichts Fremdes. Klein spricht in seinem Aufsatz „*Partial Orderings in Chemistry*“ mehrere Beispiele an: chemische Periodizitäten, Reaktivitäten, Elektronegativitäten, Molekülverzweigungen, Molekülformen, Symmetrien und auch Aromatizität.<sup>5</sup>

Die Systematisierung der Aromatizität im Rahmen des Konzepts der Halbordnung soll im Zweidimensionalen veranschaulicht werden: Wählt man als Basiskriterien HSRE pro  $\pi$ -Elektron (in  $\beta$ ) und  $\Lambda$  (in  $-10^{-6}\text{cm}^3/\text{mol}$ ), so ergibt sich für die Verbindungen Benzol, Thio-phen, Pyrrol, Furan, Pyrazol, Imidazol, Thiazol und Oxazol folgendes Aromatizitätsdiagramm (Abb. 2.4.3; vgl. Tab. A 1):

<sup>3</sup> Vgl. Böhme [23], 105 ff.

<sup>4</sup> Vgl. Klein, Babic [89], 657.

<sup>5</sup> Vgl. Klein, Babic [89], 656.

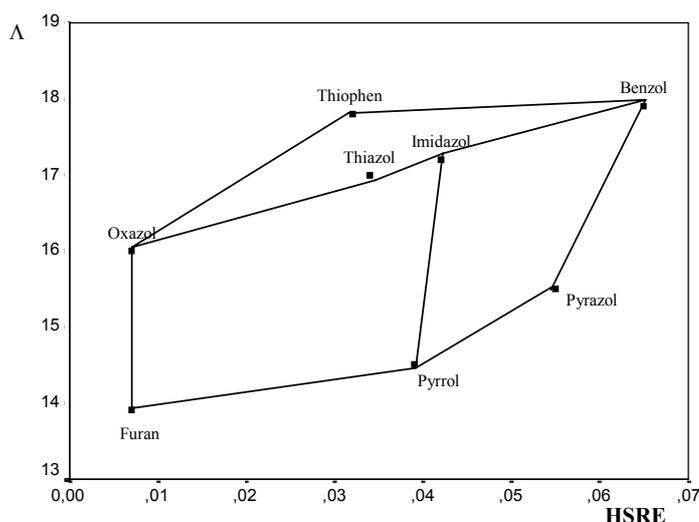


Abb. 2.4.3: Halbordnung innerhalb eines zweidimensionalen Aromatizitätskonzepts.

Es werden solche Punkte miteinander verbunden, von denen der eine rechts oberhalb des anderen liegt. Die zum oberen Punkt gehörende Verbindung ist aromatischer als die durch den unteren Punkt dargestellte. Man kann Rangfolgen aufstellen, indem man die Linien von rechts oben nach links unten verfolgt. Besteht eine indirekte Verbindung zwischen zwei Punkten über einen oder mehrere dazwischen liegende, so wird auf die Einzeichnung der direkten Linie verzichtet. Aus dem Diagramm kann man z.B. entnehmen, daß – sofern man von HSRE und  $\Lambda$  als Basis- aromatzitätstypen ausgeht – folgende Aromatizitätsabstufungen bestehen: Benzol > Imidazol > Thiazol > Oxazol > Furan oder Benzol > Pyrazol > Pyrrol > Furan. Über die relative Aromatizität von Thiophen und Thiazol oder von Thiophen und Pyrrol kann man dagegen keine Aussage machen. Strebt man detailliertere Aussagen an, so sieht man z.B., daß Thiophen eine größere Exaltation der magnetischen Suszeptibilität aufweist als die anderen beiden Verbindungen, diese aber stärker resonanzstabilisiert sind.

#### 2.4.5 Ausblick: weitere Analysen zur Klärung des Aromatizitätsphänomens

Um fundiertere Aussagen über mögliche Basistypen der Aromatizität machen zu können, sind umfassendere Analysen erforderlich. Ich halte es für empfehlenswert, eine feste Auswahl von (mindestens zehn) Aromatizitätskriterien an verschiedenen, möglichst homogenen Stichproben (von jeweils mindestens dreißig Verbindungen) zu untersuchen, um zu prüfen, ob sich in diesen Faktorenanalysen weitgehend übereinstimmende, reproduzierbare Faktoren zeigen. Die Kriterien sollten sorgfältig ausgewählt werden. Geometrische, energetische (auch Reaktivität) und magnetische sollten in gleichem Umfang vertreten sein. Sie sollten, sofern sie offensichtlich davon abhängen, auf die Anzahl der am aromatischen System beteiligten  $\pi$ -

Elektronen und auf die Ringgröße normiert sein, damit auch in dieser Hinsicht unterschiedliche Moleküle sinnvoll verglichen werden können. Desweiteren sollte man sich überlegen, in wie weit die Kriterien für eine klare Erfassung der Aromatizität tatsächlich geeignet sind oder ob sie gleichzeitig noch andere Größen messen. Wie gut etwa Kriterien wie  $\Delta H_F$  oder auch  $\chi_M$ , die absolute Werte für die Verbindungen angeben – ohne Relation zu nicht-aromatischen Vergleichsstrukturen – die wirklich aromatischen Eigenschaften erfassen können, ist sicher zu diskutieren.

Die analysierten Stichproben sollten insgesamt ein möglichst breites Spektrum der aromatischen Verbindungen abdecken. Neben den bereits diskutierten mono- und bicyclischen Heteroaromaten und einzelnen Ringen polycyclischer benzoider Kohlenwasserstoffe bieten sich z.B. substituierte Benzole, verschiedene polycyclische Verbindungen (auch aus unterschiedlich großen Ringen) als ganze, Annulene, organometallische Aromaten, dreidimensionale Strukturen, aromatische Ionen und auch als Vergleichsprobe nicht-aromatische und antiaromatische Substanzen an. Ohne Zweifel wird eine derartige Untersuchung sehr aufwendig sein, da man zunächst geeignete Kriterien aussuchen muß, die für eine Erfassung der verschiedensten aromatischen Verbindungen geeignet sind, und dann die ihre Werte für die zahlreichen Substanzen möglichst präzise bestimmen. Aber erst auf der Grundlage der Ergebnisse mehrerer solcher Faktorenanalysen halte ich eine zuverlässige und aussagekräftige inhaltliche Interpretation der Basistypen der Aromatizität für möglich.

Hat man dann eine klarere inhaltliche Vorstellung von bestimmten Basis-Aromatizitätstypen gewonnen, wäre der nächste Schritt der Versuch, diese selbst direkt zu erfassen, etwa durch theoretische Berechnungen. Man kann auf diese Weise in Zukunft vielleicht zu neuen, grundlegenden Aromatizitäts-„hauptkriterien“ gelangen und dem Ziel eines tieferen Verständnisses und einer klaren Definition des Phänomens „Aromatizität“ ein Stück näher kommen.

Bei all diesen Untersuchungen dar man aber nicht eine wesentliche Prämisse des faktorenanalytischen Modells vergessen, die grundsätzlich von linearen Zusammenhängen zwischen den verschiedenen Größen ausgeht. Inwieweit dies gerechtfertigt ist, muß sorgfältig diskutiert werden: So ändert sich z.B. selbst bei beträchtlicher Verzerrung der Molekülgeometrie die energetische Stabilität des Benzols zunächst kaum, wie aus dem Verlauf der Potentialkurve (Abb. 1.2.4) ersichtlich ist. Es könnte also sein, daß man zwar nicht in jedem Fall klare lineare, aber doch andere mathematische Beziehungen zwischen den unterschiedlichen Aspekten der Aromatizität finden kann.

### 3. Schluß

In dieser Arbeit wurde die Geschichte des Begriffs „Aromatizität“ verfolgt und dargestellt, wie mathematische Analysen zum Verständnis dieses Phänomens beitragen können.

Der Begriff „aromatisch“ hat einen großen Bedeutungswandel durchlaufen von der Bezeichnung wohlriechender Substanzen über die Beschreibung geometrisch-struktureller, chemisch-reaktiver und energetischer Eigenschaften bis zur Charakterisierung magnetischen Verhaltens, wobei viele Verständnismöglichkeiten nebeneinander bestehen blieben. Aber im Gegensatz zu vielen anderen chemischen Konzepten, die dem wissenschaftlichen Fortschritt zum Opfer fielen, ist die „Aromatizität“ nach wie vor *„eines der wichtigsten ordungsstiftenden Konzepte der Organischen Chemie.“*<sup>1</sup> Ein wesentlicher Grund hierfür wird in der praktischen Bedeutung der Aromaten gesehen<sup>2</sup>: Sie spielen eine Schlüsselrolle in der Farben- und Pharmaindustrie, und auch die Grundlagenforschung auf diesem Gebiet ist hochaktuell. Ausblicke in die zukünftige Entwicklung in der Wissenschaft Chemie prognostizieren aromatischen Verbindungen einen ungebrochen hohen Stellenwert<sup>3</sup>: Sie werden in einer eventuellen gezielten und effektiven Fulleren synthese wichtige Vor- und Zwischenstufen darstellen, aromatische Unterstrukturen werden in für die Materialforschung wichtigen Kohlenstoffnetzen bedeutsam sein, und auch für die Entwicklung sog. „molekularer Maschinen“ sind Aromaten aufgrund ihrer besonderen Eigenschaftskombinationen sehr gut geeignet.

In der Darstellung der Geschichte des Aromatizitätsbegriffs ist deutlich geworden, wie er von Anbeginn der Wissenschaft der Organischen Chemie bis heute eng mit deren theoretischen und praktischen Entwicklungen verzahnt war: Zunahme an theoretischen Erkenntnissen, wie z.B. die Entdeckung des Elektrons und die Entwicklung der Quantenmechanik, ermöglichten ein immer tiefergehendes und weitreichenderes Verständnis der Phänomene der Aromatizität und seiner Ursachen. Im Rahmen theoretischer Aromatizitätsmodelle, v.a. des Hückelmodells, wurden Vorhersagen über potentiell aromatische Verbindungen möglich, die eine gezielte und fruchtbare experimentelle Forschung anregten.

Von Anfang an ist zu verfolgen, wie sich die Erfolge in der Synthese möglicherweise aromatischer Verbindungen und der Erforschung ihrer Eigenschaften auf theoretische Konzepte bestätigend auswirkten oder aber sie infrage stellten: Die Kekuléstrukturen wurden angesichts der gefundenen Disubstitutionsprodukte kontrovers diskutiert; die Thiele'sche Theorie der Partialvalenzen wurde durch die Einordnung von Cyclooctatetraen als gewöhnlicher ungesätt-

---

<sup>1</sup> Hopf, Müllen [68], 618.

<sup>2</sup> Vgl. Hopf, Müllen [68], 618.

<sup>3</sup> Vgl. Hopf, Müllen [68], 619.

tiger Verbindung infrage gestellt, die Hückeltheorie dagegen durch die richtig vorhergesagte Stabilität des Tropyliumkations bekräftigt.

Mit der Entwicklung immer besserer technischer Möglichkeiten zur Untersuchung der physikalischen Eigenschaften, wie z.B. der geometrischen Molekülstruktur und dem Verhalten im Magnetfeld, wurde das Tor zur Formulierung verschiedener quantitativer Aromatizitätskriterien weit aufgestoßen. Die modernen Computer der heutigen Zeit schließlich ermöglichen die schnelle theoretische Berechnung vieler Werte, was dazu führt, daß sogar experimentell gänzlich unzugängliche Größen wie NICS als Aromatizitätskriterien vorgeschlagen werden.

Zentrale Ideen des Aromatizitätskonzepts waren in Ansätzen bereits sehr früh in der Geschichte vorhanden und kehrten in einer dem jeweiligen Kenntnisstand angepaßten Form immer wieder: vom hexacentrischen Valenzsystem bei Bamberger über das Elektronensextett von Armit und Robinson bis zur Hückelregel oder von Kekulé's Oszillationstheorie über Arndts Zwischenstufentheorie bis zum quantenmechanischen Resonanzbegriff. Die „roten Fäden“ sind unübersehbar und haben sich bis heute gehalten.

Aber auch die Schwierigkeiten, die mit dem Phänomen der Aromatizität verbunden sind, wurden bereits früh erkannt, z.B. von Erlenmeyer, der darum bemüht war, chemisch-reaktives Verhalten und geometrische Molekülstruktur in ein wissenschaftliches Konzept zu fassen.

Für die Bemühungen, den Begriff der Aromatizität zu erfassen und zu verstehen, war und ist kennzeichnend, was Albert Einstein einmal wie folgt formulierte: „*Es liegt im Wesen des Erkenntnistrebens, daß es sowohl die weitgehende Bewältigung der Erfahrungsmannigfaltigkeit als auch Einfachheit und Sparsamkeit der Grundhypothesen anstrebt.*“<sup>4</sup> Es ging in der Geschichte des Aromatizitätskonzepts immer darum, möglichst alle Facetten dieses Phänomens, die man nach und nach entdeckte, immer besser zu erfassen, was sich eindrucksvoll in der Entwicklung einer schier unübersehbaren Vielzahl unterschiedlicher Aromatizitätskriterien ausdrückt. Gleichzeitig wäre man dabei aber wohl am zufriedensten, wenn alle diese Kriterien übereinstimmen würden, wenn Aromatizität ein einfaches eindimensionales Konzept wäre und man in einem einzigen eindeutigen Zahlenwert angeben könnte, wie aromatisch eine bestimmte chemische Verbindung ist. Diese Bestrebungen kommen z.B. in den theoretischen Arbeiten zur Vereinheitlichung des Aromatizitätskonzepts (s. Abschn. 1.3.1) und in den statistischen Analysen von Schleyer et al. und Bird zu Ausdruck. Hier kommt ein in den Naturwissenschaften weit verbreitetes Prinzip zum Tragen, das der Philosophie entlehnt und als „Ockham's Razor“<sup>5</sup> bekannt ist: „*Frusta fit per plura quod potest fieri per pauciora.*“<sup>6</sup> Wenn einfachere Erklärungen und Modelle genügen, sollte ihnen der Vorzug vor komplizierteren gegeben werden. Der oft intuitiven Befolgung dieses Grundsatzes mag bei vielen die (unbewußte) *Vorstellung* zugrunde liegen, *die Welt sei einfach*. Doch *tatsächlich ist die*

---

<sup>4</sup> Daecke [30], 94.

<sup>5</sup> Vgl. Hoffmann et al. [67].

<sup>6</sup> Hoffmann et al. [67], 119.

*Welt nicht einfach*, und auch die meisten chemischen Systeme sind kompliziert; man braucht nur an die Vielzahl von Vorgängen denken, die tatsächlich in einem Reaktionsgefäß ablaufen und die man im Modell oft in einem einzigen, möglichst einfachen Reaktionsschema zusammenfaßt, oder an komplexe Systeme wie den menschlichen Körper oder die Atmosphäre. Auch das Phänomen der Aromatizität ist keineswegs einfach, wie die zahlreichen angeführten Beispiele für Widersprüche zwischen Kriterien und die Studien von Katritzky et al., Jug et al. sowie Krygowski et al. gezeigt haben. Formulierungen, wie z.B. „*Nucleus-Independent Chemical Shifts: A Simple and Efficient Aromaticity Probe*“<sup>7</sup>, die den Eindruck erwecken, das angemessene und umfassende Aromatizitätskriterium sei gefunden worden, sollte man mit Vorsicht begegnen.

Aber auch ohne die Annahme von der Einfachheit der Welt kann die o.g. Regel gut begründet angewandt werden, und zwar als operationales Prinzip, nicht als Art Naturgesetz: Es macht Sinn, wenn man einerseits nach möglichst einfachen und verständlichen Erklärungen und Modellen sucht, sich aber andererseits gleichzeitig der Grenzen und Lücken bewußt ist, die diese notwendig aufgrund der gemachten Vereinfachungen haben. So ist z.B. das Hückelmodell im Rahmen der ihm zugrunde liegenden Näherungen sehr einsichtig und erfolgreich anzuwenden.

Da jedes Modell, sei es das Hückelmodell, das Konzept des Ringstroms oder ein anderes unvollständig ist und jeweils nur auf einen begrenzten Ausschnitt der Wirklichkeit gut paßt, ist es nicht verwunderlich, daß eine Kombination mehrere Modelle erforderlich ist, um ein umfassenderes Verständnis zu erreichen.

Die Reduktion der Aromatizität auf nur eine Dimension scheint nach den Ausführungen dieser Arbeit zu einfach zu sein. Die Vielzahl von verschiedenen Aromatizitätskriterien ist aber schwer zu überschauen, und viele Kriterien sagen außerdem das gleiche aus. Eine Aufgabe der Forschung kann also sein, nach (noch) verborgenen Hintergründen des Aromatizitätsphänomens zu suchen und ein neues Modell der „Basisaromatizitätstypen“, zu entwickeln. In diesen wenigen, inhaltlich möglichst klaren Grundtypen sollten die wesentlichen Informationen der alten Kriterien umfassend und übersichtlich enthalten sein. Es wird sich zeigen, ob man so erreichen kann, daß Aromatizität eines Tages zu einem wohldefinierten Begriff wird. Auch wenn all diese Fragen heute noch nicht zufriedenstellend beantwortet werden können, sollte man sich mit der Vorstellung vertraut machen, daß Aromatizität wohl ein mehrdimensionales Phänomen ist und sich auch als solches gut in die Wissenschaft der Chemie einfügen kann. Bei der konkreten praktischen Auseinandersetzung dagegen ist es sicher in den meisten Fällen angebracht, sich auf den einen gerade interessierenden Aspekt (in anderen Worten: auf eine bestimmte Dimension) zu konzentrieren, z.B. auf die Untersuchung von chemisch-reaktivem Verhalten oder von magnetischen Eigenschaften.

---

<sup>7</sup> Schleyer et al. 1996, NICS [121], 6317.

---

Was in dieser Arbeit am Beispiel des Aromatizitätsbegriffs erarbeitet wurde, kann stellvertretend für vieles stehen, was die Wissenschaft Chemie auszeichnet: Sie ist wesentlich dadurch charakterisiert, daß sie zwischen der reduktionistischen Strenge der Mathematik und großer Teile der Physik und dem qualitativ intuitiven Verständnis der Wissenschaften von echt komplexen Systemen, z.B. der Biologie, Psychologie oder Soziologie, steht.

## 4. Anhang

Datentabellen zu den Kapiteln 2.2. und 2.3.

Tab. A 1: Ausgangsdaten für die Faktorenanalyse von Katritzky et al.<sup>1</sup>

Verbindung	$I_x$	$I'_x$	RC	$\Delta\bar{N}$	DRE	DRE'
1. Benzol	100,0	100,0	1,774	0,00	3,77	3,84
2. Pyridin	85,7	84,1	1,571	0,10	3,85	4,12
3. Pyrimidin	84,3	82,4	1,498	0,13	3,37	3,60
4. Pyrazin	88,8	90,8	1,561	0,06	2,85	4,00
5. Pyridazin	78,9	73,4	1,468	0,18		
6. 1,3,5-Triazin	100,0	100,0	1,483	0,00		3,33
7. 1,2,4-Triazin	86,1	71,9	1,398	0,19		
8. Thiophen	66,0	67,7	1,533	0,25	1,08	0,96
9. Furan	43,0	35,2	1,105	0,47	0,72	0,53
10. Pyrrol	59,0	66,5	1,344	0,24	1,40	2,15
11. Pyrazol	73,0	74,2	1,316	0,18		
12. Imidazol	64,0	68,0	1,306	0,21	2,57	3,41
13. Thiazol	64,0	59,4	1,283	0,32	1,87	1,32
14. Oxazol	38,0	37,8	1,075	0,40	2,44	2,07
15. Isoxazol	47,0	48,1	1,042	0,36		
16. 1,2,4-Triazol	81,0	74,7	1,273	0,17		

Verbindung	HSRE	$\Delta H_F$	$\Delta H_{F(AM)}$	$\chi_M$	$\Lambda$	$^{15}N$
1. Benzol	0,065	19,8	22,0	54,8	17,9	
2. Pyridin	0,058	34,6	32,0	49,2	18,3	-63,5
3. Pyrimidin	0,050	47,0	46,8	43,1	18,2	-84,5
4. Pyrazin	0,049	46,9	44,4	37,6	12,7	-46,1
5. Pyridazin		66,4	55,4	40,5	8,7	20,2
6. 1,3,5-Triazin	0,040	54,0	60,1	37,9	19,0	-98,5
7. 1,2,4-Triazin		80,0	69,5			-6,7
8. Thiophen	0,032	27,6	40,1	57,4	17,8	
9. Furan	0,007	-8,3	3,0	43,1	13,9	
10. Pyrrol	0,039	25,9	40,1	47,6	14,5	-224,6
11. Pyrazol	0,055	43,3	66,5	42,6	15,5	-126,5
12. Imidazol	0,042	30,6	51,0	44,3	17,2	-169,0
13. Thiazol	0,034	37,0	49,9	50,6	17,0	-57,4
14. Oxazol	0,007	-3,7	12,6	39,2	16,0	-127,0
15. Isoxazol		18,8	44,4	37,5	14,3	2,7
16. 1,2,4-Triazol	0,050	46,3	74,0			-131,0

<sup>1</sup> Vgl. Katritzky et al. 1990, Sixteen Familiar [81], 854.

Tab. A 2: Mit SPSS erzeugte Zufallsvariablen.

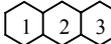
ZV 1	ZV 2	ZV 3	ZV 4	ZV 5	ZV 6	ZV 7	ZV 8	ZV 9	ZV10	ZV11	ZV12	ZV13	ZV14	ZV15
1,52	-1,38	1,76	-0,91	0,06	0,76	-1,04	0,68	0,27	0,04	-0,77	1,40	1,24	0,16	-0,56
-1,01	-0,28	0,48	-0,04	0,31	-0,41	-1,03	0,02	0,53	1,52	-0,51	1,18	0,07	1,19	1,66
-0,74	-0,78	-0,66	-0,28	-1,19	-0,83	-0,23	0,84	-2,37	-0,14	0,14	2,05	2,17	-0,09	-0,32
-0,58	-0,31	-0,11	-0,36	-2,74	-0,87	0,26	1,52	-0,24	-0,47	0,73	0,56	-0,44	1,01	1,57
-0,01	-1,14	1,14	-1,86	0,79	-2,04	-1,26	-0,24	-0,36	-1,50	1,03	-0,51	-1,14	0,47	-0,02
0,88	1,15	1,04	-1,77	1,40	-0,48	1,94	-1,63	0,24	0,33	-0,46	0,97	-0,78	-0,67	-0,61
-1,52	1,35	-2,13	-0,32	1,07	-1,96	1,39	-0,58	0,12	-2,31	-1,16	2,29	0,98	0,71	-0,06
0,27	-1,22	1,71	1,63	0,41	-1,72	-0,70	0,79	0,87	-1,59	0,76	-1,87	1,55	0,83	2,13
0,01	-0,03	-0,44	-0,19	-0,97	0,37	-1,28	-0,48	-1,56	0,41	0,95	0,62	0,07	-0,05	0,54
-1,36	0,40	0,46	-0,32	-0,45	0,71	0,43	-1,54	-0,16	0,49	-1,46	-1,20	-0,73	0,04	0,94
0,21	0,03	-0,08	-0,34	2,40	-0,56	0,24	-0,47	0,29	0,57	0,68	-0,80	0,66	-0,34	1,16
0,32	0,41	-1,40	-1,16	-0,67	0,38	-1,01	0,22	0,41	-0,77	-0,10	-0,04	-0,44	1,44	0,92
-0,70	0,13	0,87	1,43	-0,49	1,68	1,06	-1,26	1,40	-0,22	-0,35	0,13	-1,31	-0,35	0,48
0,98	-0,32	-0,48	-0,87	1,06	0,08	-0,18	-0,52	-1,16	-1,17	0,34	-0,30	0,40	0,49	0,19
0,00	0,83	-0,90	-0,45	0,97	0,74	-0,56	0,43	0,56	-1,27	1,42	-1,35	-1,02	-0,50	1,12
-1,06	0,07	-1,99	-1,79	-1,11	-1,33	1,45	-0,22	0,23	-1,77	-1,40	-0,60	0,59	-0,28	-0,55

ZV16	ZV17	ZV18	ZV19	ZV20	ZV21	ZV22	ZV23	ZV24	ZV25	ZV26	ZV27	ZV28	ZV29	ZV30
0,14	0,45	-0,38	-0,63	-1,15	0,71	0,00	-1,00	-0,17	-0,28	1,86	-1,47	0,58	0,28	-0,04
0,59	-0,98	-1,44	-0,37	-1,03	-0,62	0,56	-0,25	1,07	-1,51	0,32	0,33	-0,74	0,34	0,41
1,76	-0,57	0,35	-0,09	0,65	-0,56	0,19	0,41	-0,07	-0,81	2,37	0,08	-0,19	1,93	2,87
1,01	0,00	0,81	1,89	0,07	0,40	-0,04	0,62	1,65	-0,12	0,79	0,12	-1,69	1,02	-0,60
0,39	1,59	-0,37	-0,89	-1,54	0,21	-0,89	0,42	0,39	0,36	-0,34	-1,45	-1,74	0,66	-0,70
-0,76	0,92	0,70	-0,92	0,29	0,63	-0,01	0,66	-0,54	1,61	-1,26	0,80	-0,52	0,31	0,46
0,74	-0,36	-0,46	2,13	0,44	-0,85	0,89	0,73	0,49	0,71	-0,52	-0,36	0,39	0,12	0,97
-0,86	0,35	-0,21	-1,06	0,20	0,74	-0,43	1,68	-1,14	-0,18	-0,97	-0,90	0,49	0,39	0,04
0,33	0,21	-0,84	-1,22	0,76	0,46	-0,15	-0,08	-0,82	-0,11	-0,56	1,47	0,47	-2,09	1,58
-0,05	1,85	1,73	-1,15	0,15	0,40	-0,32	-0,24	-0,07	-0,45	0,54	0,25	0,37	0,05	-1,83
0,25	-0,05	2,84	0,44	-0,94	0,77	1,51	0,10	1,73	-0,70	-1,31	1,28	-0,64	-0,53	-0,08
-0,59	-1,58	-0,30	0,27	-1,99	-0,23	0,41	0,03	-1,25	-1,33	0,48	1,04	0,43	0,16	-1,22
1,17	-1,47	-0,31	-0,44	-0,68	-0,52	0,90	0,67	0,59	1,17	-0,06	-0,06	0,99	-1,69	0,69
0,82	0,55	-0,31	2,32	-0,56	0,4	0,14	0,41	0,44	1,17	-0,68	1,23	0,43	0,95	0,13
-1,07	0,23	-0,56	0,49	0,49	-1,18	0,39	0,76	0,60	0,48	0,39	1,82	0,51	-0,90	0,75
0,65	1,06	1,58	0,04	1,22	-0,81	-2,31	0,28	-0,75	-0,20	-1,30	-1,09	-0,42	0,39	-0,04

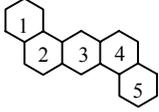
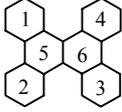
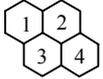
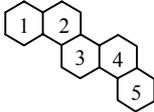
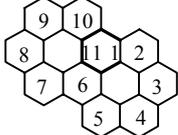
Tab. A 3: Ausgangsdaten für die Faktorenanalyse von Jug et al.<sup>2</sup>

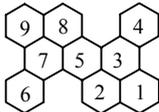
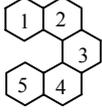
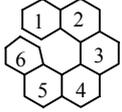
Verbindung	RC	RC <sub>v</sub>	DRE	HSRE	J-ΔE/E	χ <sub>M</sub>	Λ	χ <sub>zz</sub> <sup>π</sup> / n <sub>π</sub>
<b>Benzol</b>	1,751	1,437	22,6	0,390	6,8	54,8	13,7	10,05
<b>Pyridin</b>	1,731	1,422	23,1	0,348	6,2	49,2	13,4	9,67
<b>Pyrimidin</b>	1,727	1,411	20,2	0,297	5,7	43,1		9,28
<b>1,3,5-Triazin</b>	1,724	1,404			6,2	37,9		8,88
<b>Pentaazin</b>	1,746	1,407			1,7			8,18
<b>Hexaazin</b>	1,792	1,426			0,3			7,86
<b>Pyrrol</b>	1,464	1,124	5,3	0,233	3,8	47,6	10,2	7,48
<b>Furan</b>	1,431	1,081	4,3	0,044	2,7	43,1	8,9	7,25
<b>Pyrazol</b>	1,297	1,096		0,330	3,7	42,6	6,6	7,43
<b>Imidazol</b>	1,423	1,075	15,4	0,251	3,2	44,3		7,17
<b>1,2-Oxazol</b>	1,361	1,032			2,4	37,5		6,98
<b>1,3-Oxazol</b>	1,393	1,042			2,2	39,2		7,03

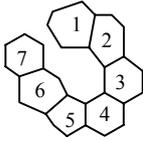
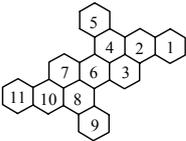
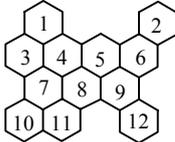
Tab. A 4: Ausgangsdaten für die Faktorenanalyse von Krygowski et al.<sup>3</sup>

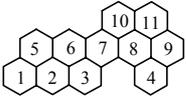
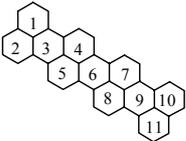
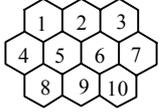
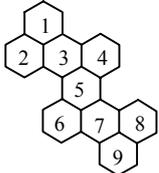
Verbindung	Ring	I <sub>6</sub>	BAC	HOMA	K-BE	LB
<b>Benzol</b> 	1	100,0	0,000	1,000	717,4	1,397
	1	98,9	0,005	0,994	724,6	1,395
<b>Naphthalin</b> 	1, 2	82,2	0,082	0,814	709,5	1,423
	1, 2	81,3	0,088	0,802	709,3	1,424
	1, 2	81,9	0,084	0,809	709,3	1,423
	1, 2	81,3	0,086	0,805	709,9	1,424
	1, 2	81,7	0,084	0,823	711,7	1,423
	1, 2	80,6	0,088	0,821	714,1	1,424
<b>Phenanthren</b> 	1	82,3	0,078	0,882	725,2	1,425
	2	64,0	0,173	0,400	699,4	1,456
	3	84,9	0,052	0,898	719,5	1,441
	1	88,4	0,035	0,891	711,5	1,421
	2	67,2	0,159	0,350	690,2	1,465
	3	91,1	0,042	0,953	719,6	1,441
<b>Benzophenanthren</b> 	1	81,0	0,068	0,859	723,4	1,424
	2	67,8	0,132	0,507	700,2	1,446
	3	68,5	0,127	0,499	699,1	1,460
	4	77,7	0,1	0,817	723,6	1,418
<b>Anthracen</b> 	1, 3	72,6	0,127	0,624	705,2	1,446

<sup>2</sup> Vgl. Jug, Köster [75], 168.<sup>3</sup> Vgl. Krygowski et al. [93], 206 - 208.

	2	92,3	0,039	0,839	701,5	1,423
	1, 3	74,5	0,116	0,638	702,4	1,437
	2	86,8	0,066	0,763	698,5	1,436
	1, 3	71,0	0,135	0,608	706,7	1,448
	2	81,8	0,089	0,742	701,5	1,427
<b>Dibenzoanthracen</b>	1, 5	78,9	0,067	0,830	723,1	1,42
						
	2, 4	69,1	0,138	0,425	691,8	1,458
	3	88,1	0,06	0,874	709,4	1,425
<b>Dibenzochrysen</b>	1	83,2	0,063	0,881	720,8	1,421
						
	2	80,6	0,086	0,843	719,0	1,429
	3	86,0	0,056	0,924	724,8	1,414
	4	83,5	0,064	0,895	724,5	1,416
	5	76,5	0,131	0,348	679,5	1,475
	6	75,8	0,126	0,314	678,3	1,467
<b>Triphenylen</b>	1	87,8	0,057	0,936	722,5	1,411
						
	2	92,3	0,028	0,962	720,2	1,409
	3	86,8	0,048	0,912	718,5	1,422
	4	73,4	0,148	0,077	668,9	1,478
<b>Pyren</b>	1	86,9	0,039	0,880	711,9	1,425
						
	2	73,2	0,126	0,572	697,2	1,438
	3	73,5	0,119	0,572	696,5	1,435
	4	86,8	0,093	0,886	713,2	1,424
<b>Picen</b>	1	85,8	0,064	0,926	728,8	1,409
						
	2	70,7	0,142	0,552	704,4	1,478
	3	83,5	0,091	0,764	701,8	1,434
	4	75,3	0,106	0,667	705,4	1,458
	5	78,0	0,078	0,808	719,4	1,426
<b>Diphenanthro-picen</b>	1	81,7	0,074	0,867	738,8	1,410
						
	2	64,9	0,145	0,482	706,4	1,462
	3	62,1	0,146	0,458	709,7	1,451

	4	63,6	0,137	0,415	701,8	1,451
	5	65,4	0,167	0,444	703,0	1,459
	6	77,1	0,107	0,729	707,5	1,438
	7	68,1	0,131	0,585	708,5	1,442
	8	62,2	0,162	0,371	699,6	1,460
	9	71,6	0,119	0,620	705,8	1,449
	10	64,9	0,15	0,490	705,8	1,453
	11	80,0	0,079	0,855	727,2	1,419
<b>Perylen</b>	1	80,2	0,075	0,816	711,7	1,431
						
	2	80,2	0,097	0,820	721,9	1,428
	3	82,9	0,084	0,133	648,1	1,471
	4	78,5	0,081	0,799	713,5	1,429
	5	79,4	0,074	0,812	713,4	1,429
<b>Tetrabenzoperylen</b>	1	76,4	0,101	0,782	717,4	1,426
						
	2	82,5	0,069	0,682	695,6	1,449
	3	77,5	0,126	0,271	674,7	1,473
	4	82,1	0,069	0,879	725,2	1,424
	5	94,9	0,022	0,810	697,6	1,425
	6	80,6	0,075	0,862	727,6	1,420
	7	78,9	0,117	0,264	673,3	1,474
	8	80,9	0,086	0,337	675,3	1,462
	9	82,9	0,057	0,884	721,8	1,416
<b>Pentahelicen</b>	1	80,8	0,082	0,862	723,8	1,418
						
	2	66,9	0,137	0,510	703,1	1,455
	3	69,5	0,126	0,573	703,9	1,443
	4	64,2	0,152	0,427	700,5	1,455
	5	78,6	0,094	0,833	724,8	1,417
<b>Hexahelicen</b>	1	78,0	0,088	0,830	728,8	1,415
						
	2	61,7	0,168	0,404	704,9	1,455
	3	59,2	0,173	0,404	711,2	1,447
	4	67,2	0,136	0,570	709,2	1,444
	5	67,5	0,136	0,527	702,9	1,440
	6	80,0	0,074	0,837	720,3	1,433

<b>Heptahelicen</b> 	1	82,5	0,081	0,874	720,2	1,417
	2	68,8	0,115	0,583	709,2	1,457
	3	65,6	0,144	0,532	707,9	1,439
	4	74,3	0,09	0,659	705,7	1,454
	5	68,8	0,155	0,643	723,7	1,442
	6	- aus -	- ge -	- las -	- sen -	
	7	78,8	0,070	0,839	729,8	1,415
	1	74,7	0,116	0,780	730,5	1,418
	2	76,5	0,097	0,681	702,2	1,431
	3	83,6	0,058	0,767	701,8	1,437
	4	80,8	0,076	0,737	703,0	1,446
	5	69,0	0,120	0,573	705,2	1,446
	6	72,5	0,098	0,571	698,8	1,453
	7	81,3	0,086	0,868	725,7	1,426
<b>Tribenzophen-anthrapentaphen</b> 	1	81,7	0,072	0,873	724,6	1,414
	2	82,1	0,085	0,744	701,3	1,435
	3	74,5	0,108	0,639	701,3	1,436
	4	80,1	0,106	0,198	669,3	1,469
	5	85,5	0,066	0,909	720,5	1,412
	6	90,2	0,048	0,742	694,1	1,433
	7	72,0	0,12	0,563	698,9	1,448
	8	76,1	0,128	0,258	675,0	1,461
	9	88,8	0,047	0,952	726,4	1,411
	10	78,1	0,106	0,692	701,7	1,441
	11	85,0	0,058	0,913	724,9	1,413
<b>Dibenzonaphthopyr-anthren</b> 	1	83,4	0,057	0,896	724,3	1,412
	2	73,0	0,141	0,713	719,6	1,439
	3	64,7	0,18	0,490	707,7	1,445
	4	79,2	0,096	0,245	672,3	1,483
	5	72,4	0,133	0,718	724,2	1,443
	6	74,3	0,121	0,645	704,0	1,451
	7	82,3	0,093	0,623	691,0	1,443
	8	90,7	0,048	0,822	701,0	1,443
	9	61,7	0,165	0,172	686,7	1,470
	10	78,0	0,077	0,814	723,2	1,432

	11	67,8	0,141	0,500	699,8	1,443
	12	81,5	0,068	0,872	728,2	1,427
<b>Anthrabenzo- naphthopenacen</b>	1	83,9	0,05	0,826	708,8	1,432
						
	2	81,0	0,088	0,712	699,5	1,441
	3	67,5	0,147	0,370	689,7	1,454
	4	86,3	0,043	0,889	714,2	1,421
	5	72,5	0,128	0,527	694,4	1,443
	6	87,5	0,059	0,794	700,4	1,427
	7	87,7	0,067	0,603	685,8	1,450
	8	86,8	0,064	0,294	670,0	1,469
	9	75,5	0,111	0,666	702,5	1,434
	10	77,8	0,097	0,723	705,4	1,443
	11	79,5	0,095	0,756	706,1	1,430
<b>Quaterryllen</b>	1	79,3	0,085	0,782	710,9	1,434
						
	2	79,9	0,08	0,809	713,9	1,429
	3	84,6	0,076	0,138	664,3	1,471
	4	80,7	0,064	0,773	707,3	1,432
	5	81,4	0,059	0,777	706,4	1,432
	6	86,6	0,066	0,250	668,0	1,466
	7	79,7	0,064	0,749	705,9	1,434
	8	79,2	0,07	0,776	709,2	1,431
	9	84,2	0,078	0,189	666,6	1,468
	10	83,9	0,071	0,851	712,3	1,430
	11	81,4	0,083	0,844	716,1	1,421
<b>Ovalen</b>	1,10	78,0	0,1	0,601	693,2	1,438
						
	2, 9	91,2	0,037	0,816	700,0	1,426
	3, 8	63,7	0,169	0,314	695,0	1,480
	4, 7	71,7	0,117	0,491	695,5	1,480
	5, 6	86,8	0,054	0,728	695,2	1,435
<b>Tetrabenzopentacene</b>	1	74,4	0,097	0,759	722,6	1,433
						

	2	74,7	0,100	0,757	720,5	1,433
	3	77,4	0,112	0,187	670,8	1,476
	4	68,2	0,130	0,609	716,7	1,439
	5	88,9	0,055	0,681	690,4	1,438
	6	73,4	0,100	0,704	715,8	1,440
	7	78,2	0,108	0,103	666,5	1,480
	8	75,4	0,110	0,762	717,7	1,427
	9	77,0	0,089	0,804	722,6	1,422

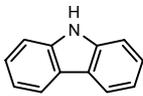
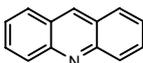
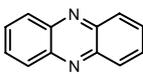
Tab. A 5: Von Schleyer et al. analysiertes Datenmaterial.<sup>4</sup>

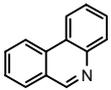
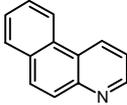
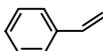
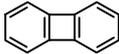
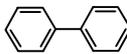
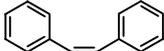
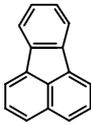
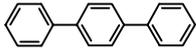
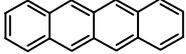
Verbindung	A	HSE	$\Lambda$	$\chi_{\text{anis}}$
<b>Cyclopentadienyl-Kation</b>	-0,084	-56,7	32,6	58,1
<b>Silolyl-Kation</b>	0,346	-24,1	13,2	-0,8
<b>Borol</b>	0,354	-19,3	12,8	-5,6
<b>Alumol</b>	0,476	-6,8	11,2	-11,4
<b>Cyclopentadien</b>	0,684	3,7	-2,4	-31,0
<b>Phosphol</b>	0,795	7,0	-3,3	-35,2
<b>Silolyl-Anion</b>	0,926	13,8	-7,7	-41,5
<b>Furan</b>	0,900	19,8	-9,1	-36,2
<b>Thiophen</b>	0,951	22,4	-10,0	-46,4
<b>Pyrrol</b>	0,967	25,5	-12,1	-41,8
<b>Cyclopentadienyl-Anion</b>	1,000	28,8	-17,2	-45,8

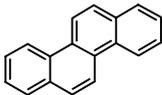
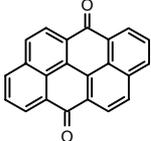
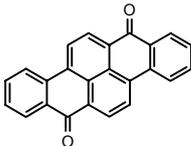
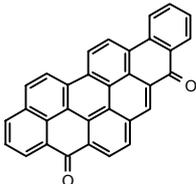
Tab. A 6: Die von Bird analysierten Daten.<sup>5</sup> (Es sind nur die Strukturformeln abgebildet, die in den bisher diskutierten Arbeiten noch nicht dargestellt wurden und auch nicht auf offensichtliche Weise aus bereits abgebildeten abzuleiten sind.)

Verbindung	$I_A$	B-RE	$\Lambda$	$\delta(-\text{NMe})$	$\delta(-\text{N=})$
<b>Furan</b>	53	27,2	8,9		
<b>Thiophen</b>	81,5	43,0	13,0		
<b>Pyrrol</b>	85	34,8	10,2	-230,1	
<b>Isoxazol</b>	52	34,0	13,1		2,7
<b>Oxazol</b>	47	26,2	10,4		-127
<b>Thiazol</b>	79	42,0	11,6		-57,4
<b>Pyrazol</b>	90	40,4	11,4	-180	-80
<b>Imidazol</b>	79	40,0	12,3	-217	-118,1
<b>1,3,4-Thiadiazol</b> 	80		10,8		-10
<b>1H-1,2,3-Triazol</b>	90			-143,3	-16; -28
<b>2H-1,2,3-Triazol</b>	109			-135	-54
<b>1H-1,2,4-Triazol</b>	100	48,3		-171	-82; -127
<b>4H-1,2,4-Triazol</b>	81,5			-218	-60
<b>1H-Tetrazol</b> 	100	49,4		-151	13; -11; -50
<b>2H-Tetrazol</b>	107	48,1		-102	-1; -47; -73
<b>Benzol</b>	100	45,8	14,5		
<b>Pyridin</b>	86	43,3	13,5		-63,5
<b>Pyridazin</b>	79	32,7	13,1		20,2
<b>Pyrimidin</b>	84	40,6	12,7		-84,5
<b>Pyrazin</b>	89	40,9			-46

<sup>4</sup> Vgl. Schleyer et al. 1995 [122], 333.<sup>5</sup> Vgl. Bird 1996 [22], 9947 - 9949.

<b>1,3,5-Triazin</b>	100	44,9	19,5		-98,5
<b>Benzofuran</b> 	94	55,4	22,2		
<b>Indol</b> 	146	73,8	24,2	-254	
<b>Benzoxazol</b>	79		22,2		-131,5
<b>Benzothiazol</b>	119		26,1		-64,7
<b>1H-Indazol</b> 	144	75,7	18,1	-204	-57,6
<b>2H-Indazol</b>		73,3		-162	-92,3
<b>Benzimidazol</b>	148	78,9	16,6	-236	-136
<b>1H-Benzotriazol</b>	148,5	77,6		-161,5	-1; -41
<b>2H-Benzotriazol</b>	159	76,1		-116,8	-62,6
<b>Naphthalin</b>	142	80,3	27,4		
<b>Chinolin</b> 	134	81,0	26,85		-67,2
<b>Isochinolin</b>	133	81,0	24,75		-69,3
<b>Cinnolin</b> 	130	70,3			-41; -44
<b>Chinazolin</b> 	143	76,5			-86,5; -98
<b>Chinoxalin</b> 	132	75,3			-50
<b>Phthalazin</b> 	136	70,3			-10
<b>Carbazol</b> 	207	111,7	33,2	-273	
<b>Anthracen</b>	206	111,5	42,4		
<b>Acridin</b> 	198	108,3	40,75		-74,4
<b>Phenazin</b> 	188	110,3			-53,9
<b>Phenanthren</b>	210	117,1	40,0		

<b>Phenanthridin</b> 	206	119,6			-70,8
<b>Benzo[f]chinolin</b> 		121,9			-67,5
<b>Benzo[h]chinolin</b>	185	122,7			-76,8
<b>Benzo[c]cinnolin</b>	194	106,3			-60,9
<b>Fulven</b> 		1,9	1,9		
<b>Styren</b> 		52,8	12,6		
<b>Azulen</b> 		47,1	26,5		
<b>Biphenylen</b> 		44,95	13,8		
<b>Biphenyl</b> 		94,7	25,1		
<b>Acenaphthylen</b> 		82,8	37,4		
<b>Stilben</b> 		103,5	26,0		
<b>Fluoranthren</b> 		126,3	40,4		
<b>Pyren</b>		141,4	57,4		
<b>p-Terpheny</b> 		143,5	36,7		
<b>Tetracen</b> 		147,6	56,7		
<b>Acenaphthanthracen</b>		151,2	63,0		
<b>Triphenylen</b>		151,7	45,3		

<b>Chrysen</b> 		152,8	55,7		
<b>Perylen</b>		172,3	45,8		
<b>Benzo[a]pyren</b>		176,8	73,0		
<b>Pentacen</b>		183,2	70,7		
<b>Dibenz[a,h]anthracen</b>		187,6	58,3		
<b>Dibenz[c,g]phenanthren</b>		187,6	81,0		
<b>Anthanthren</b> 		200,4	73,5		
<b>Dibenzpyren</b>		213,4	69,2		
<b>Coronene</b> 		226,0	102,9		
<b>Pyranthren</b> 		266,7	85,4		
<b>Dibenzocoronene</b>		288,4	115,9		
<b>Ovalene</b>		294,0	170,6		
<b>Hexabenzocoronene</b>		305,9	106,3		
<b>Violanthren</b> 		323,6	118,0		

## 5. Literaturverzeichnis

- [1] Aihara, J.: Exact Relationship between Resonance Energies and Ring Currents of Aromatic Annulenes. In: Bull. Chem. Soc. Jpn. **53** (1980) 1163 - 1164.
- [2] Amann, W. et al.: Elemente Chemie II. Unterrichtswerk für die Sekundarstufe II. Stuttgart 1990.
- [3] Arminger, G.: Statistik für Soziologen 3. Faktorenanalyse. Stuttgart 1979.
- [4] Armit, J.W.; Robinson, R.: Polynuclear Heterocyclic Aromatic Types. Part II. Some Anhydronium Bases. In: J. Chem. Soc. **127** (1925) 1604 - 1618.
- [5] Armstrong, H.E.: An Explanation of the Laws which govern Substitution in the Case of Benzenoid Compounds. In: J. Chem. Soc. **51** (1887) 258 - 268.
- [6] Arndt, F.: Gleichgewicht und „Zwischenstufe“. In: Ber. **63** (1930) 2963 - 2966.
- [7] Arndt, F.; Eistert, B.: Über den „Resonanz“- und „Zwischenstufen“-Begriff bei organischen Substanzen mit mehrfachen Bindungen und die Elektronenformeln. In: Z. Phys. Chem. **31** (1935) 125 - 131.
- [8] Arndt, F.; Scholz, E.; Nachtwey, P.: Über Dipyrylene und über die Bindungsverhältnisse in Pyron-Ringsystemen. In: Ber. **57** (1924) 1903 - 1911.
- [9] Backhaus, K.; Erichson, B.; Plinke, W.; Weiber, R.: Multivariate Analysemethoden. Eine anwendungsorientierte Einführung. Berlin, Heidelberg, New York et al. <sup>8</sup>1996.
- [10] Baeyer, A.: Die Constitution des Hydrobenzols und seine Beziehungen zum Benzol. In: Ann. **245** (1888) 106 - 185.
- [11] Balaban, A.T.: Is Aromaticity outmoded? In: Pure & Appl. Chem. **52** (1980) 1409 - 1429.
- [12] Bamberger, E.: Beiträge zur Theorie sechsgliedriger Ringsysteme. In: Ann. **257** (1890) 1 - 55.
- [13] Bamberger, E.: Ueber die Constitution fünfgliedriger Ringsysteme. In: Ber. **24** (1891) 1758 - 1764.
- [14] Bamberger, E.: Zur Frage der Valenz des Pyrrolstickstoffatoms. In: Ber. **26** (1893) 1946 - 1947.
- [15] Becker, H.G.O. et al. (Hrsg.): Organikum. Organisch-chemisches Grundpraktikum. Leipzig, Berlin, Heidelberg <sup>19</sup>1993.

- [16] Bergmann, E.D.; Pullman, B. (Eds.): *Aromaticity, Pseudo-Aromaticity, Anti-Aromaticity (The Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Biochemistry III)*. Jerusalem 1971.
- [17] Beyer, H.: *Lehrbuch der Organischen Chemie*. Stuttgart <sup>18</sup>1978.
- [18] Binsch, G.: *Aromaticity – An Exercise in Chemical Futility?* In: *Naturwissenschaften* **60** (1973) 369 - 374.
- [19] Bird, C.W.: *A New Aromaticity Index and its Application to Five-membered Ring Heterocycles*. In: *Tetrahedron* **41** (1985) 1409 - 1414.
- [20] Bird, C.W.: *Absolute Hardness as a Convenient Criterion of Heteroaromaticity*. In: *Tetrahedron* **53** (1997) 3319 - 3324.
- [21] Bird, C.W.: *Heteroaromaticity.5. A Unified Aromaticity Index*. In: *Tetrahedron* **48** (1992) 335 - 340.
- [22] Bird, C.W.: *The Relationship of Classical and Magnetic Criteria of Aromaticity*. In: *Tetrahedron* **52** (1996) 9945 - 9952.
- [23] Böhme, G.: *Fuzzy-Logik. Einführung in die algebraischen und logischen Grundlagen*. Berlin, Heidelberg et al. 1993.
- [24] Breslow, R.; Brown, J.; Gajewski, J.J.: *Antiaromaticity of Cyclopropenyl Anions*. In: *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 4383 - 4390.
- [25] Brieskorn, E.: *Lineare Algebra und Analytische Geometrie II*. Braunschweig, Wiesbaden 1985.
- [26] Bryman, A.; Cramer, D.: *Quantitative Data Analysis with SPSS for Windows*. London, New York 1997.
- [27] Buddrus, J.: *Grundlagen der Organischen Chemie*. Berlin, New York <sup>2</sup>1990.
- [28] Childs, R.F.; Pikulik, I.: *Diamagnetic susceptibilities and susceptibility exaltation of some 7-substituted cycloheptatrienes*. In: *Can. J. Chem.* **55** (1977) 259 - 265.
- [29] Christen, H.R.: *Struktur, Stoff, Reaktion. Organische Chemie*. Frankfurt a. M. et al. 1976.
- [30] Daecke, S.M. (Hrsg.): *Albert Einstein. Worte in Zeit und Raum*. Freiburg, Basel, Wien 1991.
- [31] Dauben, H.J., Jr.; Wilson, J.D.; Laity, J.L.: *Diamagnetic Susceptibility Exaltation as a Criterion of Aromaticity*. In: *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 811 - 813.
- [32] Dauben, H.J., Jr.; Wilson, J.D.; Laity, J.L.: *Diamagnetic Susceptibility Exaltation in Hydrocarbons*. In: *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 1991 - 1998.

- [33] Dauben, H.J., JR.; Wilson, J.D.; Laity, J.L.: Diamagnetic Susceptibility Exaltation as a Criterion of Aromaticity. In: Snyder, J.P. (Ed.): *Nonbenzenoid Aromatics*, Vol. II. New York, London 1971, 167 - 206.
- [34] Dewar, M.J.S.; Gleicher, G.J.: Ground States of Conjugated Molecules. II. Allowance for Molecular Geometry. In: *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 685 - 692.
- [35] Dixon, W.T.: Competition between Aromatic Substitution and Addition. In: *J. Chem. Soc. (B)* (1970) 612 - 616.
- [36] Duden Band 5. Fremdwörterbuch. Mannheim, Wien, Zürich. <sup>5</sup>1990.
- [37] Elser, V.; Haddon, R.C.: Icosahedral C<sub>60</sub>: an aromatic molecule with a vanishing small ring current magnetic susceptibility. In: *Nature* **325** (1987) 792 - 794.
- [38] Elvidge, J.A.; Jackmann, L.M.: Studies of Aromaticity by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Part I. 2-Pyridones and Related Systems. In: *J. Chem. Soc.* (1961) 859 - 866.
- [39] Engelke, F.: *Aufbau der Moleküle*. Stuttgart 1996.
- [40] Erlenmeyer, E.: Studien über die s.g. aromatischen Säuren. In: *Ann.* **137** (1866) 327 - 359.
- [41] Falbe, J.; Regitz, M. (Hrsg.): *Römpp Lexikon Chemie*. Bd. 1 A - Cl. Stuttgart, New York <sup>10</sup>1996.
- [42] Faraday, M.: On new compounds of carbon and hydrogen, and on certain other products obtained during the decomposition of oil by heat. In: *Phil. Trans. Roy. Soc. London* (1825), 440 - 466.
- [43] Finkbeiner, C.: Estimation for the Multiple Factor Model when Data are Missing. In: *Psychometrika* **44** (1979) 409 - 420.
- [44] Flygare, W.H.; Schmalz, T.G.; Gierke, T.D.; Beak, P.: Magnetic Susceptibility, Electron Delocalization and Aromaticity. In: *Tetrahedron* **33** (1974) 2885 - 2888.
- [45] Flygare, W.H.; Schmalz, T.G.; Norris, C.L.: Localized Magnetic Susceptibility Anisotropies. In: *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 7961 - 7968.
- [46] Frenking, G.: 100. Geburtstag von Erich Hückel. In: *ChiuZ* **31** (1997) 27 - 31.
- [47] Frenzig, D.; Ganter, S.; Sauermost, R. (Redaktion): *Lexikon der Naturwissenschaftler*. Heidelberg, Berlin, Oxford 1996.
- [48] Galembeck, S.E.; da Costa, N.B., Jr.; Ramos, M.N.; Neto, B. de B.: An IR spectral measure of classical aromaticity in five- and six-membered ring heterocycles: ab initio study. In: *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **282** (1993) 97 - 104.

- [49] Garratt, P.; Vollhardt, P.: *Aromatizität*. Stuttgart 1973.
- [50] Gemoll, W.: *Griechisch-deutsches Schul- und Handwörterbuch*. München<sup>9</sup>1991.
- [51] George, P.: A Critique of the Resonance Energy concept with Particular Reference to Nitrogen Heterocycles, Especially Porphyrins. In: *Chem. Rev.* **75** (1975) 85 - 111.
- [52] Glaum, E.; Wolff, R. (Hrsg.): *Flörke / Wolff Kursthemen Chemie Band 2. Organische Chemie und Biochemie*. Bonn<sup>3</sup>1989.
- [53] Glukhovtsev, M.: Aromaticity Today: Energetic and Structural Criteria. In: *J. Chem. Educ.* **74** (1997) 132 - 136.
- [54] Göbl, W.: *Friedrich August Kekulé (Biographien hervorragender Naturwissenschaftler, Techniker und Mediziner Band 72)*. Leipzig 1984.
- [55] Gussoni, M.; Castiglioni, C.; Ramos, M.N.; Rui, M.; Zerbi, G.: Infrared Intensities: From Intensity Parameters to an Overall Understanding of The Spectrum. In: *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **224** (1990) 445 - 470.
- [56] Haberditzl, W.: Neues über den Moleküldiamagnetismus. In: *Ang. Chem.*
- [57] Haddon, R.C.: Unified Theory of Resonance Energies, Ring Currents, and Aromatic Character in the  $[4n+2]\pi$ -Electron Annulenes. In: *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 1722 - 1729.
- [58] Haddon, R.C.; Fukunaga, T.: Unified Theory of the Thermodynamic and Kinetic Criteria of Aromatic Character in the  $[4n+2]$ Annulenes. In: *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 1191 - 1192.
- [59] Hartung, J.; Elpelt, B.: *Multivariate Statistik*. München, Wien<sup>2</sup>1986.
- [60] Haymet, A.D.J.:  $C_{120}$  and  $C_{60}$ : Archimedean Solids constructed from  $sp^2$  hybridized Carbon Atoms. In: *Chem. Phys. Lett.* **122** (1985) 421 - 424.
- [61] Heilbronner, E.; Bock, H.: *Das HMO-Modell und seine Anwendung. Grundlagen und Handhabung*. Weinheim 1968.
- [62] Heilbronner, E.; Hafner, K.: Bemerkungen zu Loschmidts Benzolformel. In: *ChiuZ* **32** (1998) 34 - 42.
- [63] Herndon, W.C.: On the Concept of Graph-Theoretical Individual Ring Resonance Energies. In: *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 3541 - 3542.
- [64] Herndon, W.C.: The Diels-Alder Reaction. A Quantitative Probe for Resonance Energies. In: *J. Chem. Soc. Commun.* (1977) 817 - 818.
- [65] Herzberg, G.: *Molecular Spectra and Molecular Structure III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*. Princeton, New Jersey et al. 1966.

- [66] Hess, B.A., Jr.; Schaad, L.J.: Hückel Molecular Orbital  $\pi$ -Resonance Energies. A New Approach. In: *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 305 - 310.
- [67] Hoffmann, R.; Minkin, V.; Carpenter, B.K.: Ockham's Razor and chemistry. In: *Bull. Soc. Chim. Fr.* **133** (1996) 117 - 130.
- [68] Hopf, H.; Müllen, K.: Aromatizität – Ein Grundkonzept der Organischen Chemie. In: *GIT Fachz. Lab.* **7** (1995) 618 - 619.
- [69] Hückel, E.: Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem I. Die Elektronenkonfiguration des Benzols und verwandter Verbindungen. In: *Z. Phys.* **70** (1931) 204 - 286.
- [70] Hückel, E.: Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem II. Quantentheorie der induzierten Polaritäten. *Z. Phys.* **72** (1931) 310 - 337.
- [71] Ingold, C.K.: Mesomerism and Tautomerism. In: *Nature* **133** (1934) 946 - 947.
- [72] Jäckel, M; Rich, K.T. (Hrsg.): *Chemie heute – Sekundarbereich II*. Hannover 1988.
- [73] Jenneskens, L.W.; de Kanter, F.J.J.; Kraakman, P.A.; Turkenburg, L.A.M.; Koolhaas, W.E.; de Wolf, W.H.; Bickelhaupt, F.: [5]-Paracyclophane. In: *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 3716 - 3717.
- [74] Jug, K.: A Bond Order Approach to Ring Current and Aromaticity. In: *J. Org. Chem.* **48** (1983) 1344 - 1348.
- [75] Jug, K.; Köster, A.M.: Aromaticity as a Multi-Dimensional Phenomenon. In: *J. Phys. Org. Chem.* **4** (1991) 163 - 169.
- [76] Julg, A.; François, P.: Recherches sur la géométrie de quelques hydrocarbures non-alternants. Son influence sur les énergies de transition, une nouvelle définition de l'aromaticité. In: *Theor. Chim. Acta* **7** (1967) 249 - 259.
- [77] Kail, R.; Pellegrino, J.W.: *Menschliche Intelligenz*. Heidelberg 1988.
- [78] Katritzky, A.R.; Barczynski, P.: Aromaticity as a Quantitative Concept. 4[1]. Less Familiar Five- and Six-membered Monocyclic Heterocycles. In: *J. prakt. Chem.* **332** (1990) 885 - 897.
- [79] Katritzky, A.R.; Barczynski, P.; Musumarra, G.; Pisano, D.; Szafran, M.: Aromaticity as a Quantitative Concept. 1. A Statistical Demonstration of the Orthogonality of „Classical“ and „Magnetic“ Aromaticity in Five- and Six-Membered Heterocycles. In: *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 7 - 15.
- [80] Katritzky, A.R.; Feygelman, V.; Musumarra, G.; Barczynski, P.; Szafran, M.: Aromaticity as a Quantitative Concept. 3[1]. Benzo-fused Five- and Six-membered Heterocycles. In: *J. prakt. Chem.* **332** (1990) 870 - 884.

- [81] Katritzky, A.R.; Feygelman, V.; Musumarra, G.; Barczynski, P.; Szafran, M.: Aromaticity as a Quantitative Concept. 2[1]. Sixteen Familiar Five- and Six-membered Monocyclic Heterocycles. In: *J. prakt. Chem.* **332** (1990) 853 - 869.
- [82] Katritzky, A.R.; Karelson, M.; Malhotra, N.: Heterocyclic Aromaticity. In: *Heterocycles* **32** (1991) 127 - 161.
- [83] Katritzky, A.R.; Karelson, M.; Sild, S.; Krygowski, T.M.; Jug, K.: Aromaticity as a Quantitative Concept – Part VII: Aromaticity Reaffirmed as a Multi-Dimensional Characteristic. Unveröffentlicht.
- [84] Kekulé, F.A.: *Lehrbuch der Organischen Chemie*. Band II. Erlangen 1866.
- [85] Kekulé, F.A.: Sur la constitution des substances aromatiques. In: *Bull. soc. chim. France* [2] **3** (1865), 98 - 111.
- [86] Kekulé, F.A.: Über einige Condensationsproducte des Aldehyds. In: *Ann.* **162** (1872) 77 - 124.
- [87] Kekulé, F.A.: Untersuchungen über aromatische Verbindungen. In: *Ann.* **137** (1866) 129 - 196.
- [88] Kerk, S.M., v.d.: 1-Methylborepin, its Aromaticity and Thermal Decomposition. In: *J. Organomet. Chem.* **215** (1981) 315 - 323.
- [89] Klein, D.J.; Babic, D.: Partial Orderings in Chemistry. In: *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **37** (1997) 656 - 671.
- [90] Kollmar, H.: Direct Calculation of Resonance Energies of Conjugated Hydrocarbons with ab Initio MO Methods. In: *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 4832 - 4840.
- [91] Kristiakowsky, G.B.; Ruhoff, J.R.; Smith, H.A.; Vaughan, W.E.: Heats of Organic Reactions. IV. Hydrogenation of Some Dienes and of Benzene. In: *J. Am. Chem. Soc.* **58** (1936) 146 - 153.
- [92] Krygowski, T.M.: Crystallographic Studies of Inter- and Intramolecular Interactions Reflected in Aromatic Character of  $\pi$ -Electron Systems. In: *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **33** (1993) 70 - 78.
- [93] Krygowski, T.M.; Ciesielski, A.; Bird, C.W.; Kotschy, A.: Aromatic Character of the Benzene Ring Present in Various Topological Environments in Benzenoid Hydrocarbons. Nonequivalence of Indices of Aromaticity. In: *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **35** (1995) 203 - 210.
- [94] Krygowski, T.M.; Cyranski, M.: Separation of the Energetic and Geometric Contributions to the  $\pi$ -Aromaticity of  $\pi$ -Electron carbocyclics. In: *Tetr.* **52** (1996) 1713 - 1722.

- [95] Krygowski, T.M.; Kruszewski, J.: Definition of Aromaticity Basing on the Harmonic Oscillator Model. In: *Tetrahedron. Lett.* **36** (1972) 3839 - 3842.
- [96] Kutzelnigg, W.: Einführung in die Theoretische Chemie. Band 2: Die chemische Bindung. Weinheim, New York 1978.
- [97] Kutzelnigg, W.: Theory of Magnetic Susceptibilities and NMR Chemical Shifts in Terms of Localized Quantities. In: *Isr. J. Chem.* **19** (1980) 193 - 200.
- [98] Lewis, D.; Peters, D.: Facts and Theories of Aromaticity. London 1975.
- [99] Lloyd, D.: Non-Benzenoid Conjugated Carbocyclic Compounds (Studies in Organic Chemistry 16). Amsterdam et al. 1984.
- [100] Lloyd, D.; Marshall, D.R.: Ein alternativer Ansatz zur Nomenklatur cyclisch konjugierter Polyolefine einschließlich einiger Bemerkungen über den Gebrauch des Ausdrucks „aromatisch“. In: *Ang. Chem.* **84** (1972) 447 - 488.
- [101] Maier, G.: „Aromatisch“ – Was heißt das eigentlich? In: *ChiuZ* **9** (1975) 131 - 141.
- [102] March: *Advanced Organic Chemistry*. New York et al. <sup>4</sup>1992.
- [103] Meister, J.: Faktorenanalyse der Ionizität. Diplomarbeit. Universität-Gesamthochschule Siegen 1993.
- [104] Meister, J.; Schwarz, W.H.E.: Principal Components of Ionicity. In: *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 8245 - 8252.
- [105] Menge, H.: Langenscheidts Taschenwörterbuch der lateinischen und deutschen Sprache. Berlin et al. <sup>38</sup>1985.
- [106] Meyer, J.L.: *Die modernen Theorien der Chemie*. Bereslau <sup>5</sup>1884.
- [107] Minkin, V.I.; Glukhovtsev, M.N.; Simkin, B.YA.: *Aromaticity and Antiaromaticity*. New York 1994.
- [108] Morrison, R.T.; Boyd, R.N.: *Lehrbuch der organischen Chemie*. Weinheim <sup>3</sup>1986.
- [109] Partington, J.R.: *A History of Chemistry Vol. 4*. London 1964.
- [110] Pascal, M.P.: Recherches magnétochimiques. In: *Ann. Chim. Phys.* **19** (1910) 5 - 69.
- [111] Pauling, L.: The Diamagnetic Anisotropy of Aromatic Molecules. In: *J. Chem. Phys.* **4** (1936) 673 - 677.
- [112] Pauling, L.; Wheland, G.W.: The Nature of the Chemical Bond V. The Quantum-Mechanical Calculation of the Resonance Energy of Benzene and Naphthalene and the Hydrocarbon Free Radicals. In: *J. Chem. Phys.* **1** (1933) 362 - 374.

- [113] Pople, J.A.: Proton Magnetic Resonance of Hydrocarbons. In: *J. Chem. Phys.* **24** (1956) 1111.
- [114] Reinhold, J.: *Quantentheorie der Moleküle*. Stuttgart 1994.
- [115] Rice, J.E.; Lee, T.J.; Remington, R.B.; Allen, W.D.; Clabo, D.A., Jr.; Schaefer, H.F.: [5]-Paracyclophane: An Important Example of Ring Strain and Aromaticity in Hydrocarbon Compounds. In: *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 2902 - 2909.
- [116] Riedel, E.: *Anorganische Chemie*. Berlin, New York <sup>3</sup>1994.
- [117] Ruedenberg, K.: The Physical Nature of the Chemical Bond. In: *Rev. Mod. Phys.* **34** (1962) 326 - 376.
- [118] Russel, C.A.: *The History of Valency*. New York 1971.
- [119] Schleyer, P.v.R.; Jiao, H.: What is aromaticity? In: *Pure & Appl. Chem.* **68** (1996) 209 - 218.
- [120] Schleyer, P.v.R.; Subramanian, G.; Jiao, H.: Haben die stabilsten anellierten Heterobicyclen auch den stärksten aromatischen Charakter? In: *Angew. Chem.* **108** (1996) 2824 - 2827.
- [121] Schleyer, P.v.R.; Maerker, C.; Dransfeld, A.; Jiao, H.; van Eikema Hommes, N.J.R.: Nucleus Independent Chemical Shifts: A Simple and Efficient Aromaticity Probe. In: *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 6317 - 6318.
- [122] Schleyer, P.v.R.; Freeman, P.K.; Jiao, H.; Goldfuß, B.: Aromatizität und Antiaromatizität in fünfgliedrigen C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>X-Ringsystemen: beschreibbar durch „klassische“ und „magnetische“ Konzepte. In: *Angew. Chem.* **107** (1995) 332 - 335.
- [123] Schrödinger, E.: Quantisierung als Eigenwertproblem. In: *Ann. Phys.* **79** (1926) 360 - 376.
- [124] Schwarz, W.H.E.: Wo sind die Erkenntnisse über delokalisierte Elektronen lokalisiert? In: *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **35** (1987) 178 - 179.
- [125] Shaik, S.S.; Hiberty, P.C.: When does Electron Delocalization Become a Driving Force of Molecular Shape and Stability? The „Aromatic“ Sextet. In: *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 3089 - 3095.
- [126] Shaik, S.S.; Hiberty, P.C.; Danovich, D.; Shurki, A.: Why does Benzene Possess a D<sub>6h</sub> Symmetry? A Quasiclassical State Approach for Probing  $\pi$ -Bonding and Delocalization Energies. In: *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 7760 - 7768.
- [127] Shaik, S.S.; Shurki, A.; Danovich, D.; Hiberty, P.C.: A different Story of benzene. In: *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **398-399** (1997) 155 - 167.

- [128] Snyder, J.P.: Aromaticity: Preelectron Events. In: Snyder, J.P. (Ed.): Nonbenzenoid Aromatics, Vol. I. New York, London 1969, 1 - 31.
- [129] Streitwieser, A., Jr.: Molecular Orbital Theorie for Organic Chemists. New York, London, Sydney 1961.
- [130] Sykes, P.: Reaktionsmechanismen in der Organischen Chemie. Eine Einführung. Weinheim<sup>9</sup>1988.
- [131] Thiele J.: Zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen. 1. Theorie der ungesättigten aromatischen Verbindungen. In: Ann. **306** (1899) 87 - 142.
- [132] Überla, K.: Faktorenanalyse. Eine systematische Einführung für Psychologen, Mediziner, Wirtschafts- und Sozialwissenschaftler. Berlin, Heidelberg, New York<sup>2</sup>1971.
- [133] Vollhardt, K.P.C.: Organische Chemie. Weinheim 1990.
- [134] Watts, L.; Fitzpatrick J.D.; Pettit, D.J.: Cyclobutadiene. In: J. Am. Chem. Soc. **87** (1965), 3253 - 3254.
- [135] Weizsäcker, C.F. v.: Aufbau der Physik München, Wien<sup>2</sup>1986.
- [136] Willstätter, R.; Heidelberger, M.: Zur Kenntnis des Cyclo-octatetraens. Ber. **46** (1913) 517 - 527.
- [137] Willstätter, R.; Waser, E.: Über Cyclo-octatetraen. Ber. **44** (1911) 3423 - 3445.
- [138] Wold, S.; Albano, C.; Dunn, W.J.; Edlund, U.; Esbensen, K.; Geladi, P.; Hellberg, S.; Johansson, E.; Lindberg, W.; Sjöström, M.: Multivariate Data Analysis in Chemistry. In: Kowalski, B.R. (Ed.). Chemometrics. Mathematics and Statistics in Chemistry. Dordrecht 1984, 17 - 95.
- [139] Wold, S.; Sjöström, M.: SIMCA: A Method for Analyzing Chemical Data in Terms of Similarity and Analogy. In: Kowalski, B.R. (Ed.): Chemometrics: Theory and Application. Washington, D. C. 1977, 243 - 282.
- [140] Zhou, Z.; Parr, R.G.: New Measures of Aromaticity: Absolute Hardness and Relative Hardness. In: J. Am. Chem. Soc. **111** (1989) 7371 - 7379.