

**Orbitalsymmetrieanalyse
der Triplet-Singulett-Spinumkehr
bei der thermischen Isomerisierung von
tetraedrischen zu planaren Nickel(II)-Komplexen****

Von E. Amitai Halevi* und Rudolf Knorr*

Ni^{II} (3d⁸) kann (pseudo)tetraedrische, paramagnetische oder planare, diamagnetische Komplexe bilden, deren wechselseitige Isomerisierung wegen der Spinumkehr $\Delta S = 1$ langsam sein sollte; tatsächlich wurden aber zahlreiche unmeßbar rasche Umwandlungen dieser Art beschrieben^[1,2]. Nur in wenigen Fällen gelang die Beobachtung von zwei Spezies oder der Nachweis stabiler Enantiomere durch ¹H-NMR-Spektroskopie.

Wir haben diese Isomerisierung durch Orbitalkorrespondenz-Analyse mit maximaler Symmetrie (OCAMS)^[20b,c], erweitert auf Reaktionen ohne Erhaltung der Spin-Multiplizität^[21], nun unter Berücksichtigung der Symmetrierniedrigung längs entarteter Bewegungscoordinaten^[22a] untersucht.

Die Reaktion wird durch eine Ligandenbewegung eingeleitet, die wie die Darstellung E der tetraedrischen Symmetriepunktgruppe T_d transformiert. Wählt man die drei äquivalenten C_2 -Achsen als Cartesisches Koordinatensystem und betrachtet die z-Achse, so lassen sich die beiden entarteten Bewegungen mit E-Symmetrie als „z-Kompression“ S_a und als „z-Twist“ S_b beschreiben^[22a] (Fig. 1).

bei entspricht der erste Schritt S_a^{-1} einer Chelatisierung und bewirkt Verkleinerung (auf 90° hin) der von den Liganden ① und ② sowie ③ und ④ eingeschlossenen Winkel; die Torsion des Bischolets führt zur D_{2h} -Symmetrie, worauf Dechelatisierung die Punktgruppe D_{4h}^y ergibt. Die umgekehrte Torsion des planaren Komplexes lässt sich ebenfalls zweistufig durchführen. Somit kann ein S_b -Weg im Korrespondenzdiagramm als $T_d \rightleftharpoons D_{2d}^z \rightleftharpoons D_2 \rightleftharpoons D_{2h} \rightleftharpoons D_{4h}^y$ gelesen werden. Für den nichtchelatisierten Komplex bedeuten die eingeklammerten Gruppensymbole „virtuelle Symmetrien“.

Auf dem Torsionsweg S_b korrespondieren drei der doppelt besetzten 3d-Orbitale des planaren Komplexes in der Punktgruppe D_2 direkt mit den drei doppelt besetzten Orbitalen des tetraedrischen Komplexes. Das vierte Orbital d_{yz} korrespondiert direkt mit einem einfach besetzten b_3 -Orbital, während das zweite einfach besetzte b_2 -Orbital mit dem leeren d_{xz} (b_{2g}) korrespondiert. Wäre der (pseudo)tetraedrische Grundzustand ein Singulett mit der gleichen Elektronenkonfiguration (also nicht abgeschlossener Schale), so wäre nach OCAMS^[20b] eine induzierte Korrespondenz zwischen d_{xz} (b_2) und d_{yz} (b_3) erforderlich, um den Übergang eines Elektrons von einem Orbital in das andere zu ermöglichen. Die dazu notwendige Kernbewegung mit b_1 -Charakter bedeutet jedoch Anregung von wenigstens einer der energiereichen t_2 -Schwingungen des tetraedrischen Moleküls, wodurch die Aktivierungsenergie erhöht und

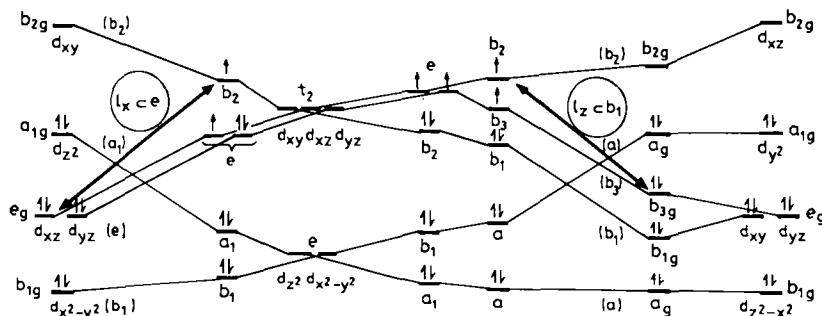
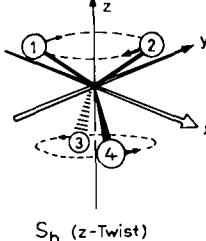
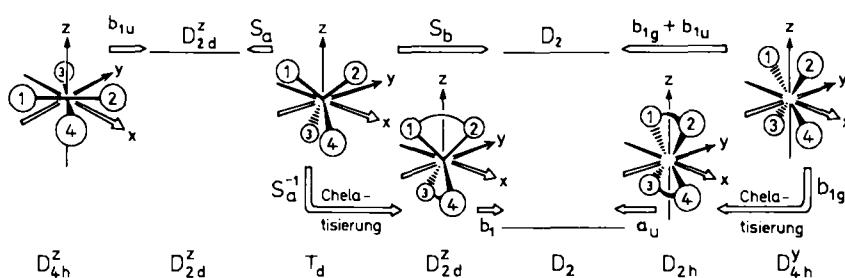
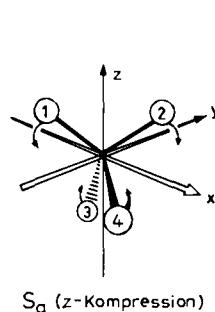


Fig. 1. Die beiden entarteten (e) Deformationen eines tetraedrischen Moleküls.

Korrespondenzdiagramme dieser beiden Reaktionswege zeigt Fig. 2. Die Kernel-Symmetrie D_2 ist entweder direkt durch Torsion des tetraedrischen Komplexes entlang S_b oder schrittweise durch $T_d \rightarrow D_{2d}^z \rightarrow D_2$ zu erreichen. Hier-

diese Spin-erhaltende Isomerisierung somit „unerlaubt“ wird.

Der Übergang eines Elektrons zwischen d_{xz} des Tripletts und d_{yz} des Singulett-Komplexes ist jedoch mit Spinumkehr verbunden. Deswegen ist die b_1 -Symmetriestörung nicht auf Vibrationen beschränkt, sondern kann auch in einer Ladungszirkulation in der xy-Ebene bestehen, die ein magnetisches Moment um die z-Achse hervorruft und dadurch die Bildung oder Löschung der z-Komponente des Spin-Triplets bei Erhaltung des Gesamtdrehmoments^[21] (Orbital plus Spin) ermöglicht. Isomerisierung mit Spinänderung ist also auf dem Weg S_b sowohl für chelatisierte als auch für nichtchelatisierte Komplexe in dem Sinne „er-

[*] Prof. Dr. E. A. Halevi

Department of Chemistry, Technion – Israel Institute of Technology
Haifa 32000 (Israel)

Prof. Dr. R. Knorr

Institut für Organische Chemie der Universität
Karlsruhe 23, D-8000 München 2

[**] Diese Arbeit wurde von der Minerva-Stiftung (E. A. H.), der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Stiftung Volkswagenwerk (R. K.) unterstützt.

laubt“, daß eine Spin-Bahn-Kopplungskomponente geeigneter Symmetrie (b_1 in D_2) existiert, die Spinumkehr gestattet.

Der Kompressionsweg **S_a** ist für nichtchelatisierte Komplexe ebenfalls „erlaubt“: Bei leichter Verzerrung des tetraedrischen Triplet-Komplexes nach D_{2d}^2 wird der 3E -Zustand mit den ungepaarten Elektronen in b_2 und e stabilisiert. Induktion der Einelektronen-Korrespondenz zwischen b_2 - und e -Orbitalen setzt eine Symmetriestörung des Typs e voraus. Der Elektronenübergang aus d_{xy} in eines der entarteten e -Orbitale (d_{xz} oder d_{yz}) kann durch Ladungsrotation um x oder y (ebenfalls vom Symmetriertyp e) induziert werden, wobei die x - oder die y -Spinkomponente des Triplets^[21] gelöscht wird und der planare Singulett-Komplex entsteht.

Eingegangen am 12. März 1981 [Z 39]

Das vollständige Manuskript dieser Zeitschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 622–634

- [1] G. N. LaMar, W. de W. Horrocks, R. H. Holm: *NMR of Paramagnetic Molecules*, Academic Press, New York 1973.
- [2] R. H. Holm in L. M. Jackman, F. A. Cotton: *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Academic Press, New York 1975, S. 317.
- [20] b) J. Katriel, E. A. Halevi, *Theor. Chim. Acta* 40 (1975) 1; c) E. A. Halevi, *Angew. Chem.* 88 (1976) 664; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 593.
- [21] E. A. Halevi, C. Trindle, *Isr. J. Chem.* 16 (1977) 283.
- [22] a) P. Murray-Rust, H.-B. Bürgi, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr. B* 34 (1978) 1787.

Phane des 1,5- und 1,7-Dihydro-s-indacens**

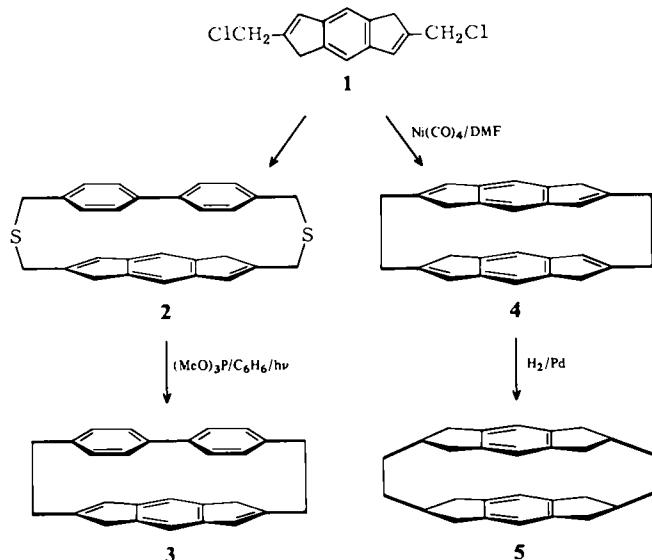
Von Peter Bickert, Virgil Boekelheide und Klaus Hafner*

Grenzorbitalbetrachtungen lassen für eine sandwichartige Näherung zweier cyclischer $4n\pi$ -Systeme eine stabilisierende und für solche zweier $(4n+2)\pi$ -Systeme eine destabilisierende Wechselwirkung erwarten^[1]. Für eine experimentelle Überprüfung dieser Voraussage kommt antiaromaticen und nicht-benzoiden aromatischen Phanen als Modellverbindungen besonderes Interesse zu.

Bei Versuchen zur Synthese von [2.2](2,6)-s-Indacenophan erhielten wir unter anderem das Tetrahydro-s-indacenophan **4** mit einer in der Phan-Chemie bisher nicht angewendeten Cyclisierungsmethode.

Die dafür benötigten 2,6-disubstituierten Dihydro-s-indacene sind in einfacher Weise aus 2,5-Bis(brommethyl)terephthsäuredimethylester^[2] zugänglich. Einstufige Reaktion mit Malonsäurediethylester in Gegenwart von Natriummethanolat im Überschuß führt zu 85% des 1,5-Dioxo-1,2,3,5,6,7-hexahydro-s-indacen-2,6-dicarbonsäurediethylesters ($F_p = 158\text{--}161^\circ\text{C}$ (Zers.)), der bei Reduktion mit $\text{NaBH}_4\text{/Eisessig}$ und anschließender Wasserabspaltung mit $\text{TsOH}/\text{CHCl}_3$ den 1,5-Dihydro-s-indacen-2,6-dicarbonsäurediethylester^[3a] als stabile, farblose, im langwelligeren UV intensiv fluoreszierende Nadeln ($F_p = 186\text{--}187^\circ\text{C}$) ergibt. Reduktion mit Diisobutylaluminiumhydrid zum lufempfindlichen 1,5-Dihydro-s-indacen-2,6-dimethanol ($F_p = 197\text{--}199^\circ\text{C}$ (Zers.))^[3b] und dessen Umsetzung mit SOCl_2 liefern eine Mischung aus 2,6-Bis(chlormethyl)-1,5-dihydro-s-indacen **1** und dessen 1,7-Dihydro-Isomer

($F_p = 137\text{--}140^\circ\text{C}$ (Zers.)). Die Gesamtausbeute der Reaktionsfolge beträgt 50% (ausgehend vom Bis-β-ketoester).



1 lässt sich nach dem Verdünnungsprinzip mit 4,4'-Biphenyldimethanol zum Dithia[3](4,4')biphenylo-[3](2,6)dihydro-s-indacenophan **2** (farblose Kristalle, Zers. $> 250^\circ\text{C}$)^[3c] umsetzen, dessen Entschwefelung durch Bestrahlung in Trimethylphosphit/Benzol 33% des [2.2]Phans **3** (farblose Kristalle, Zers. $> 250^\circ\text{C}$)^[3d] ergibt.

Diese Standardmethode zur Synthese von Phanen versagt im Falle des Tetrahydro-s-indacenophans **4**. Die Umwandlung von **1** in **4** gelang jedoch mit der von Corey et al.^[4] zur Synthese von Makrocyclen eingeführten Kopplung von Allylhalogeniden mit Tetracarbonylnickel in Dimethylformamid: wir erhielten so 10% des Phans **4** (Gemisch der Doppelbindungsisomere) als thermisch sowie gegenüber Luftsauerstoff labile, farblose Kristalle (Zers. $> 100^\circ\text{C}$)^[3e]. **4** lässt sich katalytisch zum neuartig verbrückten „Cyclophan“ **5** (farblose Kristalle, $F_p = 204\text{--}206^\circ\text{C}$ (Zers.))^[3f] hydrieren.

Der zur Synthese von **1** verwendete 1,5-Dioxohexahydro-s-indacen-2,6-dicarbonsäureester eignet sich zugleich für eine den bekannten Verfahren^[5] überlegene, rationelle Herstellung des 1,5- und 1,7-Dihydro-s-indacens: Decarboxylierung des Bis-β-ketoesters mit $\text{TsOH}/\text{Eisessig}$ führt zum Tetrahydro-s-indacen-1,5-dion ($F_p = 230\text{--}231^\circ\text{C}$)^[3g], Reduktion mit NaBH_4 zum 1,2,3,5,6,7-Hexahydro-s-indacen-1,5-diol und schließlich Wasserabspaltung mit TsOH in $\text{CHCl}_3/\text{Tetrahydrofuran}$ zum 1,5- und 1,7-Dihydro-s-indacen (Gesamtausbeute 56%).

Eingegangen am 3. Dezember 1981 [Z 47]

- [1] A. Greenberg, J. F. Liebman: *Strained Organic Molecules*, Academic Press, New York 1978, S. 170 ff.
- [2] R. Gray, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2128.
- [3] a) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.72$ (s, 2H), 7.62 (s, 2H), 4.31 (q, 4H), 3.70 (s, 4H), 1.36 (t, 6H); UV (Dioxan): $\lambda_{max} = 331\text{ nm}$ ($Ig\epsilon = 4.58$), 347 (4.55); IR (KBr): $\nu(\text{C=O}) = 1680\text{ cm}^{-1}$; b) $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 7.36$ (s, 2H), 6.68 (s, 2H), 5.95 (t, 2H), 4.37 (d, 4H), 3.30 (s, 4H); c) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.68\text{--}6.97$ (m, 10H), 6.62 (s, 1H), 6.05 (s, 1H), 4.08–2.68 (m, 12H); d) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.64\text{--}6.55$ (m, 10H), 5.95 (s, 2H), 3.76–2.29 (m, 2H); e) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.38\text{--}6.86$ (m, 4H), 6.48 (bs, 4H), 5.30–4.86 (m, 4H), 4.18–2.54 (m, 12H); MS: $m/z = 360.1868$; f) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.01$ (s, 4H), 3.23–1.44 (m, 28H); MS: $m/z = 368.2484$; g) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.82$ (s, 2H), 3.31–3.11 (m, 4H), 2.90–2.67 (m, 4H); IR (KBr): $\nu(\text{C=O}) = 1710\text{ cm}^{-1}$.
- [4] E. J. Corey, E. K. W. Wat, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 2757.
- [5] K. Hafner, *Angew. Chem.* 75 (1963) 1041; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 165; E. Sturm, Dissertation, Universität München 1964; L. Trogen, U. Edlund, *Acta Chem. Scand.* B 33 (1979) 109.

[*] Prof. Dr. K. Hafner, P. Bickert
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt
Prof. Dr. V. Boekelheide
Department of Chemistry, University of Oregon
Eugene, Oregon 97403 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der National Science Foundation unterstützt.