

Orbitalsymmetrieanalyse der Triplett-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 Bewegungskordinaten^[22a] untersucht.

Die Reaktion wird durch eine Ligandenbewegung eingeleitet, die wie die Darstellung E der tetraedrischen Symmetrie-Punktgruppe 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_6^{-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 Bischelats 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_6 -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_0 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

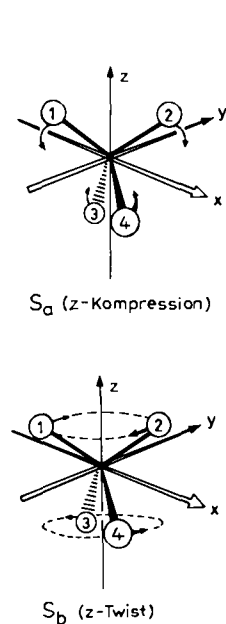


Fig. 1. Die beiden entarteten (e) Deformationen eines tetraedrischen Moleküls.

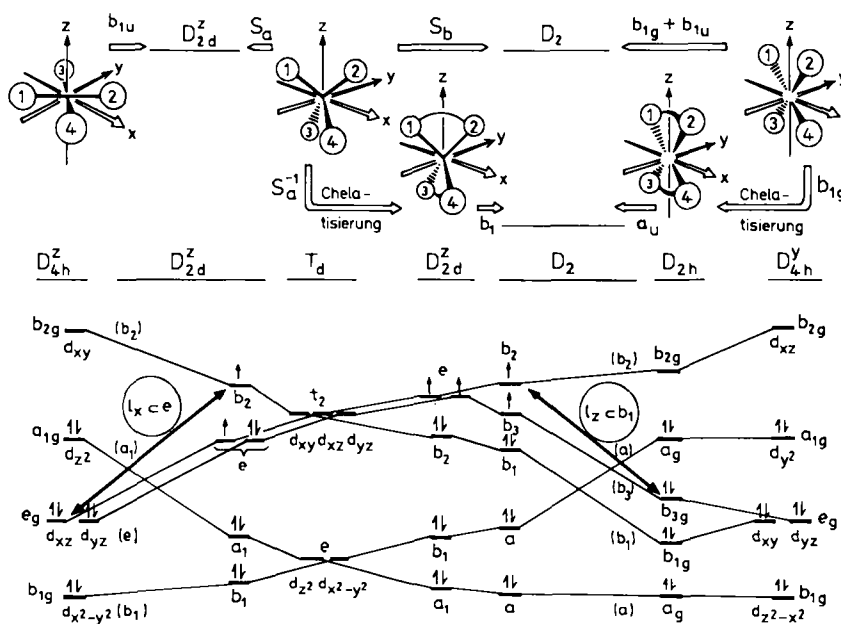


Fig. 2. Korrespondenzdiagramme der Isomerisierung von tetraedrischen zu planaren Nickel(II)-Komplexen. Links: Entlang der Kompressionskoordinate (S_a). Rechts: Entlang der Torsionskoordinate (S_b) mit oder ohne Chelatisierung (siehe Text).

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 $T_d \rightarrow D_2^d \rightarrow D_2$ zu erreichen. Hier-

diese Spin-erhaltende Isomerisierung somit „unerlaubt“ wird.

Der Übergang eines Elektrons zwischen d_{xz} des Triplett- 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_0 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
Karlstraße 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 Spinkkehr gestattet.

Der Kompressionsweg S_a ist für nichtchelatisierte Komplexe ebenfalls „erlaubt“. Bei leichter Verzerrung des tetraedrischen Triplett-Komplexes nach D_{2d}^2 wird der 3E -Zustand mit den ungepaarten Elektronen in b_2 und e stabilisiert. Induktion der Eielektronen-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 Symmetriotyp e) induziert werden, wobei die x - oder die y -Spinkomponente des Triplett^[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**

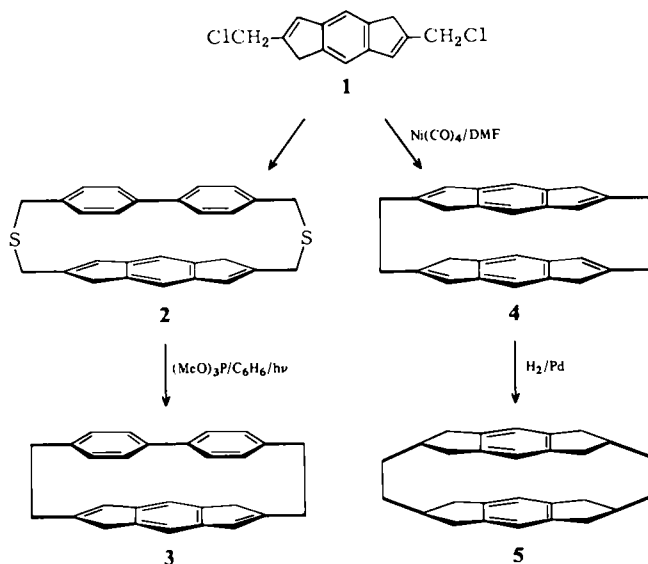
Von Peter Bickert, Virgil Boekelheide und Klaus Hafner*

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 antiaromatischen 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 Phane-Chemie bisher nicht angewendeten Cyclisierungsmethode.

Die dafür benötigten 2,6-disubstituierten Dihydro-s-indacene sind in einfacher Weise aus 2,5-Bis(brommethyl)terephthalsäuredimethylester^[2] zugänglich. Einstufige Reaktion mit Malonsäurediethylester in Gegenwart von Natriumethanolat im Überschuß führt zu 85% des 1,5-Dioxo-1,2,3,5,6,7-hexahydro-s-indacen-2,6-dicarbonsäurediethylesters (Fp = 158–161 °C (Zers.)), der bei Reduktion mit NaBH_4 /Eisessig und anschließender Wasserabspaltung mit $\text{TsOH}/\text{CHCl}_3$ den 1,5-Dihydro-s-indacen-2,6-dicarbonsäurediethylester^[3a] als stabile, farblose, im langwelligen UV intensiv fluoreszierende Nadeln (Fp = 186–187 °C) ergibt. Reduktion mit Diisobutylaluminiumhydrid zum luftempfindlichen 1,5-Dihydro-s-indacen-2,6-dimethanol (Fp = 197–199 °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

(Fp = 137–140 °C (Zers.)). Die Gesamtausbeute der Reaktionsfolge beträgt 50% (ausgehend vom Bis- β -ketoester).



1 läßt sich nach dem Verdünnungsprinzip mit 4,4'-Biphenyldimethanthiol zum Dithia[3](4,4')biphenylo-[3](2,6)dihydro-s-indacenophan 2 (farblose Kristalle, Zers. > 250 °C)^[3c] umsetzen, dessen Entschwefelung durch Bestrahlung in Trimethylphosphit/Benzol 33% des [2.2]Phans 3 (farblose Kristalle, Zers. > 250 °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 Koppelung 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 °C)^[3e]. 4 läßt sich katalytisch zum neuartig verbrückten „Cyclophan“ 5 (farblose Kristalle, Fp = 204–206 °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 TsOH /Eisessig führt zum Tetrahydro-s-indacen-1,5-dion (Fp = 230–231 °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 CHCl_3 /Tetrahydrofuran zum 1,5- und 1,7-Dihydro-s-indacen (Gesamtausbeute 56%).

Eingegangen am 3. Dezember 1981 [Z 47]

[*] 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.

- [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): δ = 7.72 (s, 2H), 7.62 (s, 2H), 4.31 (q, 4H), 3.70 (s, 4H), 1.36 (t, 6H); UV (Dioxan): λ_{max} = 331 nm ($\lg \epsilon$ = 4.58), 347 (4.55); IR (KBr): $\nu(\text{C}=\text{O})$ = 1680 cm^{-1} ; b) $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 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): δ = 7.68–6.97 (m, 10H), 6.62 (s, 1H), 6.05 (s, 1H), 4.08–2.68 (m, 12H); d) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.64–6.55 (m, 10H), 5.95 (s, 2H), 3.76–2.29 (m, 2H); e) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.38–6.86 (m, 4H), 6.48 (br s, 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): δ = 7.01 (s, 4H), 3.23–1.44 (m, 28H); MS: m/z 368.2484; g) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.82 (s, 2H), 3.31–3.11 (m, 4H), 2.90–2.67 (m, 4H); IR (KBr): $\nu(\text{C}=\text{O})$ = 1710 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.