

lagert. Eine analoge 7CR zu **15** (siehe Experimentelles) gelingt in 18 % Ausbeute mit den sieben Komponenten **1–3**, **5**, Ferrocenalddehyd, Isocyanessigsäureethylester und Ethanol.

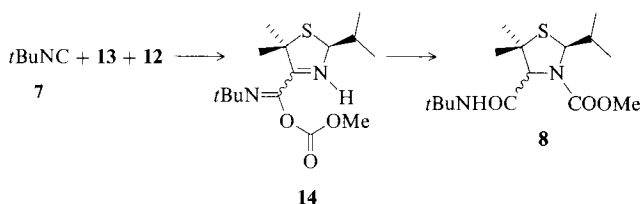
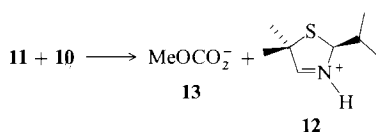
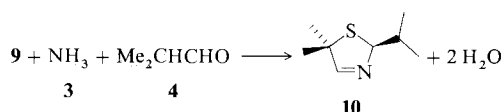
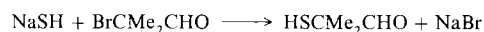
Die durch GC-MS-Analyse und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie des Rohgemisches bestimmten Diastereomerenverhältnisse (Tabelle 1) sind dem Mechanismus (Schema 2) entsprechend schlecht. Die relative Konfiguration der beiden Stereozen-

Tabelle 1. Bedingungen und Ergebnisse der Synthesen von **8** und **15**.

Produkt	Umsatz [%] [a]	Ausb. [%] [b]	Diastereo- merenver- hältnis [c]	Lösungs- mittel [d]	p [bar]
<b>8</b>	70	43	2:1	MeOH	16
<b>15</b>	58	18	14:9	EtOH	48

[a] Bezogen auf nicht umgesetztes Asinger-Produkt (bestimmt aus <sup>1</sup>H-NMR Spektrum der Reaktionsmischung). [b] Reinsubstanz nach Flash-Chromatographie. [c] Bestimmt aus <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung. [d] Alkoholkomponente.

tren der Diastereomere konnte nicht bestimmt werden. Wir nehmen jedoch aufgrund des Mechanismus an, daß die Substituenten des Hauptdiastereomers in 2- und 4-Stellung *trans* zueinander stehen.



Schema 2. Mechanismus der 7CR.

Weitere Untersuchungen sind im Gang, die Siebenkomponentenreaktion auf die entsprechenden Oxazol-<sup>[12]</sup>, Imidazol-, 1,3-Thiazin-, 1,3-Oxazin- und 1,3-Pyrimidin-Ringsysteme zu erweitern.

### Experimentelles

Allgemeine Vorschrift für einen 10-mmol-Ansatz.

Zu einer Lösung von 0.56 g wasserfreiem Natriumhydrogensulfid in 50 mL Alkohol werden bei –10 °C 1.51 g α-Bromisobutyraldehyd und 10 mmol Al-

dehyd gegeben und 15 min Ammoniak eingeleitet. Diese Lösung wird mit 10 mmol Isocyanid versetzt und 6 d unter dem in Tabelle 1 angegebenen CO<sub>2</sub>-Druck gerührt. Zur Aufarbeitung wird der Alkohol entfernt, der Rückstand in 20 mL Ethylacetat aufgenommen, mit 20 mL Wasser gewaschen, die abgetrennte organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird in Hexan/Ethylacetat mit Flashchromatographie aufgetrennt. Ausgewählte physikalische Daten der jeweiligen Hauptdiastereomere:

**8**: farbloses Pulver, Fp = 148 °C. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 360 MHz): δ = 0.92 (d, 3H, J = 6.89 Hz), 0.95 (d, 3H, J = 6.64 Hz), 1.34 (s, 9H), 1.41 (s, 3H), 1.62 (s, 3H), 2.67–2.72 (m, 1H), 3.68 (s, 3H), 4.1 (s, 1H), 5.17 (d, 1H, J = 5.49 Hz), 5.45 (s, br, 1H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz): δ = 17.5, 20.5, 26.7, 28.7, 32.5, 33.4, 51.4, 52.7, 71.7, 77.1, 156.2, 169.0. MS (CI): m/z 317 (MH<sup>+</sup>). IR (KBr): ν̄ [cm<sup>–1</sup>] = 1728(s), 1662(s).

**15**: gelbes Pulver, Fp = 160 °C (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 360 MHz): δ = 1.18 (tr, 3H, J = 7.10 Hz), 1.30 (tr, 3H, J = 7.13 Hz), 1.46 (s, 3H), 1.68 (s, 3H), 4.0–4.28 (m, 13H, –Fc, zweimal CH<sub>2</sub>), 4.33 (s, 1H), 4.53 (s, 1H), 4.71 (s, 1H), 6.40 (m, 2H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz): δ = 14.1, 14.3, 24.7, 33.5, 41.0, 61.5, 61.9, 63.6, 67.8, 68.9, 69.0, 71.7, 75.9, 88.5, 154.9, 166.8, 169.6. MS (CI): m/z 503 (MH<sup>+</sup>). IR (KBr): ν̄ [cm<sup>–1</sup>] = 1761(s), 1700(s, br). – Korrekte C,H,N-Analyse für **8** und **15**.

Eingegangen am 2. Dezember 1992 [Z 5720]

- [1] H. Hellmann, G. Opitz, *α-Aminoalkylierungen*, Verlag Chemie, Weinheim, 1960.
- [2] C. Mannich, I. Krösche, *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)* **1912**, 250, 647.
- [3] H. Bergs, Ger. Pat. 566 094, **1929**; *Chem. Abstr.* **1933**, 27, 1001; H. T. Bucherer, W. Steiner, *J. Prakt. Chem.* **1934**, 140, 291.
- [4] R. Herrmann, I. Ugi, *Tetrahedron* **1981**, 27, 1001.
- [5] M. Passerini, *Gazz. Chim. Ital.* **1921**, 51(II), 126, *ibid.* **1921**, 51(II), 181; I. Ugi, S. Lohberger, R. Karl in *Comprehensive Organic Synthesis: Selectivity for Synthetic Efficiency*, Vol. 2 (Hrsg.: B. M. Trost, C. H. Heathcock), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 1083.
- [6] I. U. Khand, G. R. Knox, P. L. Pauson, W. R. Watts, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 36; N. E. Schorc, *Org. React.* **1990**, 40, 1.
- [7] I. Ugi, C. Steinbrückner, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 2802; E. Haslinger, *Montash. Chem.* **1978**, 109, 749.
- [8] Multikomponentenreaktionen sind via Computerrecherche schwer zugänglich. Siehe jedoch die Übersichten „Multicomponent One-Pot Annulations Forming Three to Six Bonds“, G. H. Posner, *Chem. Rev.* **1986**, 86, 831; sowie „Sequentielle Transformationen in der Organischen Chemie – eine Synthesestrategie mit Zukunft“, L. F. Tietze, U. Beifuss, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 137; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, Nr. 2.
- [9] F. Asinger, M. Thiel, *Angew. Chem.* **1958**, 70, 667; F. Asinger, H. Offermanns, *ibid.* **1967**, 79, 953; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, 6, 907.
- [10] Eine aktuelle Anwendung von CO<sub>2</sub> in der Organischen Chemie: G. Zadel, E. Breitmaier, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1070; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1035.
- [11] K. C. Baczkó, *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Kohlenstoff Teil C3: Verbindungen*, Verlag Chemie, Weinheim, **1973**.
- [12] M. Weber, J. Jakob, J. Martens, *Liebigs Ann. Chem.* **1992**, 1.

## Stickstoff- versus Phosphorsubstitution in Cyclobutadien: eine theoretische Beschreibung der Bindungseigenschaften

Von Wolfgang W. Schoeller\* und Thilo Busch

Während die Chemie und die Bindungseigenschaften von Cyclobutadien **1** im Detail untersucht wurden<sup>[1, 2]</sup>, sind Studien an analogen Stickstoffverbindungen wenig und an Phosphorverbindungen sogar völlig unbekannt. Regitz et al.<sup>[3]</sup> berichteten kürzlich über die Synthese von Monoazacyclobutadien (Azet) und die Aufklärung seiner Struktur<sup>[3a–c]</sup>. Ebenso wurden in den letzten Jahren geeignete Vorstufen für die Synthese von Phosphacyclobutadienen bekannt<sup>[4]</sup>. Wir wollten nun mit quantenchemischen ab-initio-Rechnungen auf dem MCSCF-Niveau<sup>[5]</sup> feststellen, wie sich die Strukturen und Energien der Stammverbindung **1** von denen der

\* Prof. Dr. W. W. Schoeller, T. Busch  
Fakultät für Chemie der Universität  
Postfach 86 40, W-4800 Bielefeld

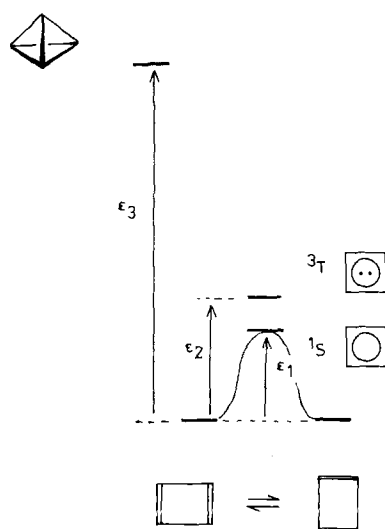
Aza- und Phosphaanaloga unterscheiden und berichten hier über unsere Ergebnisse.

Cyclobutadien **1** hat eine rechteckige Form mit lokalisierten  $\pi$ -Bindungen<sup>[6]</sup>. Bezüglich seiner Chemie sind die folgenden Aspekte von Bedeutung (Schema 1):

a) die Valenzisomerisierung von rechteckigem **1** über einen quadratischen (offenschalen) Singulett-Übergangszustand ( $^1S$ ); sie wird durch die Energiebarriere  $\epsilon_1$  charakterisiert;

b) ein energetisch tiefliegender Triplettzustand mit einem kleinen Energieabstand ( $\epsilon_2$ ) zum Singulett-Grundzustand, da Cyclobutadien als ein cyclisch konjugiertes antiaromatisches  $\pi$ -System angesehen werden kann; die Stammverbindung **1** hat im energieärmsten Triplettzustand ( $^3T$ ) eine quadratische Form;

c) die Energiebilanz ( $\epsilon_3$ ) in bezug auf das Strukturisomer Tetraethan.



Schema 1. Schematisches Energiediagramm für die Valenzisomerisierungen von Cyclobutadien.

Wir haben nun diese Aspekte für die Aza- und Phosphacyclobutadiene untersucht. Im Grundzustand erwartet man für diese  $\pi$ -Systeme trapezförmige Strukturen. Der Vollständigkeit halber haben wir zusätzlich die Energiebilanz  $\Delta E$  für die Fragmentierung der Tetraethane (z.B.  $T_d\text{-C}_4\text{H}_4 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_2$ ) untersucht.

Als Extremfälle der vollständigen Substitution der  $\text{CH}$ -Gruppen von **1** durch die Heteroatome P und N ergeben sich eine tetraedrische  $\text{P}_4$ - bzw. eine cyclische  $\text{N}_4$ -Struktur. Da erstere weißem Phosphor entspricht, erwartet man eine besondere Stabilität, während das cyclische  $\text{N}_4$  leicht in zwei  $\text{N}_2$ -Moleküle fragmentieren wird. Dementsprechend ist der Effekt einer Mono- oder Disubstitution der Stammverbindung **1** auf die Stabilität der entsprechenden Tetraethane von besonderem Interesse. Die Grundzustandsgeometrien sämtlicher untersuchten Verbindungen sind in Abbildung 1 und die zugehörigen Energiegrößen in Tabelle 1 aufgeführt. Positive Werte (in  $\text{kcal mol}^{-1}$ ) entsprechen einer endothermen und negative Werte einer exothermen Energiebilanz.

Für die Stammverbindung **1** ist die berechnete Energiebarriere für die Valenzisomerisierung über einen offenschalen Singulettzustand mit quadratischer Geometrie ( $\epsilon_1$ , Tabelle 1) geringfügig höher als der experimentell von Maier et al.<sup>[7]</sup> gefundene Wert ( $6.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Die Differenz ist von der Größenordnung der zu erwartenden Nullpunktschwingungsenergie, die in unserer Arbeit nicht berücksichtigt wurde und die die Energiebarriere  $\epsilon_1$  erniedrigt, wie für Cyclobutadien gezeigt werden konnte<sup>[8]</sup>. Allgemein ist die Valenzisomerisierung in den Phosphorderivaten leichter möglich als in den Stickstoffderivaten. Dies ist auf die im

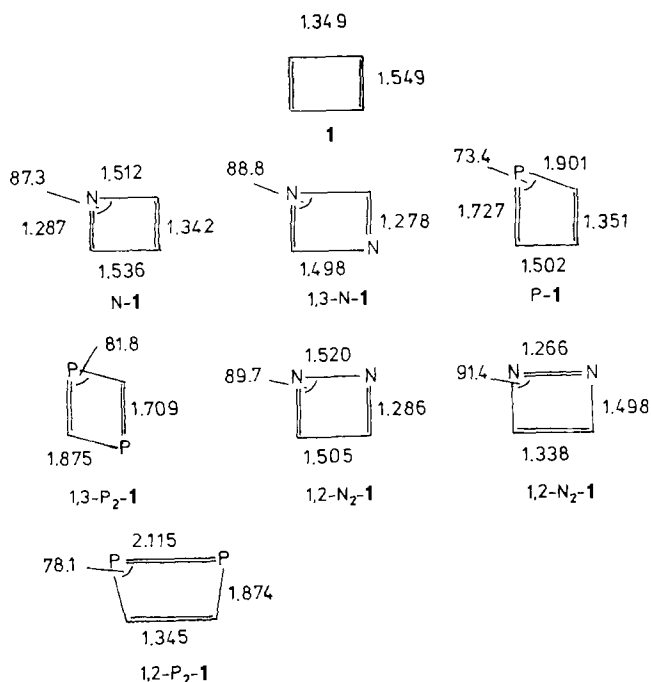


Abb. 1. Bindungsparameter für Cyclobutadien und einige seiner Aza- und Phosphaanaloga; Bindungslängen in Å, Bindungswinkel in  $^\circ$ .

Vergleich zur N-C-Doppelbindung schwächere P-C-Doppelbindung zurückzuführen<sup>[9]</sup>. Die Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen im Übergangszustand wird durch diese schwächeren Doppelbindungen erleichtert. Deshalb nimmt die Energiebarriere für die Valenzisomerisierung mit zunehmender Phosphorsubstitution ab und wird schließlich fast Null für das  $\text{P}_4$ -Cyclobutadien ( $\epsilon_1 = 1.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Daraus ist zu schließen, daß die Phosphacyclobutadiene bevorzugt als Diradikale und nicht als Olefine reagieren werden. Parallel zur abnehmenden Lokalisierung der Doppelbindungen findet sich eine kleiner werdende Energieseparation zwischen den energieärmsten Singulett- und Triplettzuständen ( $\epsilon_2$ ). Jedoch liegt in allen Fällen der energieärmste Triplett- noch über dem Singulettzustand. Im Gegensatz zur Phosphorsubstitution führt die Stickstoffs substitution zu einem Anwachsen der Energiebarriere  $\epsilon_1$  für die Valenzisomerisierung. 1,3-Diazacyclobutadien kann als „push-pull“-substituiertes<sup>[6]</sup> Cyclobutadien angesehen werden, d.h. sein Singulett-Grundzustand ist gegenüber dem von **1** stabilisiert. Seine Valenzisomerisierung verläuft über einen nichtplanaren Übergangszustand mit  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie (siehe Tabelle 1).

Die 1,2-Diazacyclobutadiene sind energiereicher als das 1,3-Isomer: das Strukturisomer mit zwei C-N-Doppelbindungen (1,2- $\text{N}_2$ -**1**) um  $12.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ , das mit einer N-N-

Tabelle 1. Relative Energien (in  $\text{kcal mol}^{-1}$ ) von Cyclobutadien und einigen seiner Aza- und Phosphaanaloga auf dem MCSCF-Niveau.

Verbindung	Symmetrie [a]	$\epsilon_1$	$\epsilon_2$	$\epsilon_3$	$\Delta E$ [b]
<b>1</b>	$D_{2h}$ ( $D_{4h}$ )	8.4	14.8	36.4	-27.2
N- <b>1</b>	$C_s$ ( $C_{2v}$ )	12.1	18.9	30.1	-54.9
1,3- $\text{N}_2$ - <b>1</b>	$C_{2h}$ ( $D_{2h}$ )	18.9 (12.8) [c]	26.9	36.1	-93.2
P- <b>1</b>	$C_s$ ( $C_{2v}$ )	7.2	7.4	13.6	-1.5
1,3- $\text{P}_2$ - <b>1</b>	$C_{2h}$ ( $D_{2h}$ )	3.1	8.2	-11.8	-21.5
$\text{P}_4$ - <b>1</b>	$D_{2h}$ [d] ( $D + h$ ) [d]	1.7	6.8	-47.2	-26.0

[a] Symmetrien in Klammern beziehen sich auf die Geometrien der Übergangszustände für die Valenzisomerisierung. [b] Werte für die Fragmentierung der (substituierten) Tetraethane in (von oben nach unten)  $2\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{HCN}$ ,  $2\text{HCN}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{HCP}$ ,  $2\text{HCP}$  bzw.  $2\text{P}_2$ . [c] Der Wert in Klammern gilt für einen dipolaren, nichtplanaren Übergangszustand. [d] Planarität wurde angenommen.

und einer C-C-Doppelbindung (1,2-N<sub>2</sub>-1') sogar um 22.5 kcal mol<sup>-1</sup> (auf MRCI/MCSCF-Niveau). Dagegen ist bei den Diphosphacyclobutadienen nur das 1,2-Isomer mit einer P-P- und einer C-C-Doppelbindung (1,2-P<sub>2</sub>-1) stabil. Relativ zu seinem 1,3-Isomer ist es 10.6 kcal mol<sup>-1</sup> energieärmer.

1 und seine Azaanaloga sind alle energieärmer als die entsprechenden Tetrahedrane ( $\epsilon_3$ , Tabelle 1), deren Fragmentierungstendenz ( $\Delta E$ ) mit zunehmender Stickstoffsubstitution zudem zunimmt. Zusätzlich zu den Daten in Tabelle 1 seien noch die exothermen Reaktionsenergien  $\Delta E$  für den Zerfall von Triazetatetrahedran in HCN + N<sub>2</sub> und Tetrazetatetrahedran in 2 N<sub>2</sub> von -135.9 bzw. -191.0 kcal mol<sup>-1</sup> genannt. Dies weist darauf hin, daß die einmal erzeugten Cyclobutadiene ebenso sofort wieder über eine Retro-[2+2]-Addition zerfallen sollten. Bei Azet führt eine Blitzpyrolyse (700 °C, 5 × 10<sup>-6</sup> mbar) zu einer Cycloreversion<sup>[3b,c]</sup>. Ein ähnliches Verhalten wurde bei Cyclobutadienen beobachtet<sup>[1]</sup>. Die Einführung von Phosphor statt Stickstoff in 1 bewirkt dagegen eine Stabilisierung des Tetrahedranisomers<sup>[10,11]</sup>. Das 1,3-Diphosphacyclobutadien ist bereits weniger stabil als sein Tetrahedranisomer. Unsere Untersuchungsergebnisse weisen darauf hin, daß heterosubstituierte Cyclobutadiene interessante Ziele für den Nachweis durch Matrixisolationsspektroskopie sein könnten<sup>[12]</sup>.

Eingegangen am 11. Mai,  
veränderte Fassung am 14. Dezember 1992 [Z 5338]

- [1] G. Maier, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 491–505; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 425–438; *ibid.* **1988**, *100*, 317–341 bzw. **1988**, *27*, 309–332. Dieser Aufsatz erfaßt die relevante Literatur bis 1988.
- [2] T. Bally, S. Masamune, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 343–370; frühere Arbeiten über Cyclobutadien sind zusammenfassend dargestellt in M. P. Cava, M. J. Mitchell, *Cyclobutadiene and Related Compounds*, Academic Press, New York, **1967**.
- [3] a) U.-J. Vogelbacher, M. Regitz, R. Mynott, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 835–836; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 842–843; b) U.-J. Vogelbacher, M. Ledermann, T. Schach, G. Michels, U. Hees, M. Regitz, *ibid.* **1988**, *100*, 304–305 bzw. **1988**, *27*, 272–273; c) M. Ledermann, M. Regitz, K. Angermund, P. Binger, C. Krüger, R. Mynott, R. Gleiter, I. Hyla-Kryspin, *ibid.* **1988**, *100*, 1616–1618 bzw. **1988**, *27*, 1559–1561; d) G. Maas, M. Regitz, R. Rahm, J. Schneider, P. J. Stang, C. M. Crittall, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1456–1457; e) U. Hees, U.-J. Vogelbacher, G. Michels, M. Regitz, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 3115–3130; f) U. Hees, M. Ledermann, M. Regitz, *Synlett* **1990**, 7, 401–403; g) U. Hees, J. Schneider, O. Wagner, M. Regitz, *Synthesis* **1990**, 9, 834–840; h) G. Maas, R. Rahm, F. Krebs, M. Regitz, P. J. Stang, C. M. Crittall, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1661–1665; i) für einen Statusbericht siehe M. Regitz, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1991**, *39*, 9–13.
- [4] a) P. Binger in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 90–111; b) B. Breit, U. Bergsträsser, G. Maas, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1043–1046; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1055–1058.
- [5] a) Alle quantenchemischen Rechnungen wurden auf ab-initio-double- $\zeta$ -Niveau mit Polarisationsfunktionen an den schweren Atomen durchgeführt. Entsprechende Basissätze wurden aus Huzinaga-Funktionen (S. Huzinaga, *Approximate Atomic Functions. II*, Technical Report, The University of Alberta, Edmonton, Alberta, Canada, **1971**) konstruiert: C, N: (9,5) in der Kontraktion [5,4X1/3,2X1]; P: (11,7) in der Kontraktion [5,6X1/4,3X1]; H: (4) [3,1]. Ein Satz Polarisationsfunktionen wurde den schweren Atomen hinzugefügt:  $\zeta_a$  für C, N und P = 0.8, 0.95 bzw. 0.5. – Die MCSCF- [5b], MRCI- [5c] und CEPA-1-Rechnungen wurden mit dem MOLPRO-Programmsystem [5d] durchgeführt. Für die Geometrieoptimierungen wurden MCSCF-Wellenfunktionen verwendet, bei denen der aktive Raum durch die  $\pi$ -Orbitale gebildet wurde. Die Orbitale der inneren Schalen wurden als frozen core behandelt. Die Genauigkeit der Optimierung betrug 10<sup>-7</sup> Hartree. Zusätzliche Untersuchungen weisen darauf hin, daß die freien Elektronenpaare (an P, N) keinen Einfluß auf die Gleichgewichtsgeometrien haben. Dies ergab sich aus dem Einschluß dieser Elektronenpaare in den aktiven MCSCF-Raum und eine Nachoptimierung. Nach der Geometrieoptimierung wurden für die erhaltenen Strukturen MRCI-Rechnungen unter Berücksichtigung der Davidson-Korrektur [5e] durchgeführt. In die CI-Entwicklung wurden alle bezüglich der MCSCF-Referenzwellenfunktion einfach und doppelt angeregten Konfigurationen einbezogen, die ohne Beteiligung der Orbitale der inneren Schalen erzeugt werden können. Für die Tetrahedranstrukturen (Berechnung der Energiewerte  $\epsilon_3$ ) verwendeten wir RHF-optimierte Geometrien. Eine damit durchgeführte MCSCF-Rechnung, bei der der aktive Raum

aus vier Orbitalen bestand, ergab die Referenzwellenfunktion für die anschließende MRCI-Rechnung. Für die Tetrahedrane resultieren in guter Näherung geschlossene Schalen, wie sich unmittelbar aus einer Analyse der Koeffizienten der MCSCF-Wellenfunktion ergibt. Die  $\Delta E$ -Werte wurden mit dem CEPA-1-Verfahren berechnet, wobei RHF-optimierte Geometrien für die Tetrahedrane und deren Fragmente C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, HCN, HCP, N<sub>2</sub> und P<sub>2</sub> eingesetzt wurden. b) H. J. Werner, W. Meyer, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 2342–2356; c) H. J. Werner, P. J. Knowles, *ibid.* **1988**, *89*, 5803–5814; d) MOLPRO-91, Programmversion von P. J. Knowles und H. J. Werner; e) S. R. Langhoff, E. R. Davidson, *Int. J. Quantum Chem.* **1973**, *7*, 759–777.

- [6] W. T. Borden, *Diradicals*, Wiley, New York, **1982**, S. 1–72; dieser Aufsatz faßt die wichtigsten theoretischen Arbeiten über das Cyclobutadien zusammen.
- [7] G. Maier, R. Wolf, H.-O. Kalinowski, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 764–766; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *104*, 738–740.
- [8] R. Janoschek, J. Kalcher, *Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp.* **1990**, *38*, 653–664.
- [9] W. W. Schoeller in [4a], Tabelle 1.
- [10] Zu einer detaillierten Analyse der Energiebilanz zwischen P<sub>4</sub> ( $T_d$ ), P<sub>8</sub> ( $O_h$ ) und P<sub>2</sub> siehe a) R. Ahlrichs, S. Brode, C. Ehrhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7260–7264; b) G. Trinquier, J.-P. Daudey, N. Komihai, *ibid.* **1985**, *107*, 7210–7212.
- [11] Zusätzlich zu den in Tabelle 1 aufgeführten Werten für 1 und seine mono- und disubstituierten Derivate erhielten wir (in kcal mol<sup>-1</sup>) für  $\epsilon_3$  und  $\Delta E$  (auf MP4/6-311g(2d,p)/MP2/6-31g(d)-Niveau): 1 31.7 ( $\epsilon_3$ ), -27.3 ( $\Delta E$ ); N-1 26.2, -55.5; 1,3-N<sub>2</sub>-1 29.1, -90.0; P-1 9.3, -3.2; 1,3-P<sub>2</sub>-1 -17.3, -18.3; 1,2,3-N<sub>3</sub>-1 -135.3 ( $\Delta E$ ); N<sub>4</sub>-1 -188.5; 1,2,3-P<sub>3</sub>-1 -29.4; P<sub>4</sub>-1 -39.5. Diese Werte stimmen gut mit den Ergebnissen der aufwendigeren MCSCF-Rechnungen (Tabelle 1) überein. Die Rechnungen wurden mit dem GAUSSIAN90-Programmsystem (M. J. Frisch, M. Head-Gordon, G. W. Trucks, J. B. Foresman, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, M. A. Robb, J. S. Binkley, C. Gonzalez, D. J. Defrees, F. J. Fox, R. A. Whiteside, R. Seeger, C. F. Melius, J. Baker, R. L. Martin, L. R. Kahn, J. J. P. Stewart, S. Topiol, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1990**) durchgeführt.
- [12] Wir haben die IR-Schwingungsfrequenzen von 1 und seinen mono- und disubstituierten Derivaten berechnet. Bei diesen Verbindungen ist eine experimentelle Verifizierung am wahrscheinlichsten. Die Schwingungsanalysen wurden auf dem MP2/6-31G\*-Niveau in der harmonischen Näherung durchgeführt. Details der berechneten Spektren sind auf Wunsch erhältlich, sie seien deshalb hier nur kurz kommentiert; z.B. für 1 und seine 1,3-Heteroderivate ergibt sich ein Inversionszentrum in der molekularen Struktur, welches die IR-Spektren vereinfacht. Somit sollte 1 sieben IR-aktive Banden [12a] und 1,3-P<sub>2</sub>-1 sechs IR-aktive Banden [12b] aufweisen. Für P-1 ist die Situation komplizierter, da kein Inversionszentrum vorhanden ist. Hier sind alle 15 Schwingungen IR-aktiv. a) Für 1 stimmen diese sehr gut mit dem Experiment [1] überein (Werte in cm<sup>-1</sup>): 559 ( $b_{3u}$ ), 750 ( $b_{2u}$ ), 1081 ( $b_{1u}$ ), 1293 ( $b_{2u}$ ), 1619 ( $b_{1u}$ ), 3281 ( $b_{2u}$ ), 3300 ( $b_{1u}$ ). b) Für 1,3-P<sub>2</sub>-1 ergibt sich (Werte in cm<sup>-1</sup>): 275 ( $a_u$ ), 581 ( $b_u$ ), 672 ( $a_u$ ), 946 ( $b_u$ ), 1168 ( $b_u$ ), 3267 ( $b_u$ ).

## [MnM(egta)] · 8 H<sub>2</sub>O (M = Mn, Cd): Verbindungen mit einem neuartigen zweidimensionalen magnetischen Gitter\*\*

Von Juan J. Borrás-Almenar, Eugenio Coronado\*,  
Carlos J. Gómez-García und Lahcène Ouahab

Auf dem Gebiet des niederdimensionalen Magnetismus wurde im vergangenen Jahrzehnt viel Forschungsarbeit geleistet, und beträchtliche Fortschritte wurden in den Bereichen Theorie und Magnetochemie erzielt<sup>[1]</sup>. Am bemerkenswertesten ist vielleicht die Herstellung und Charakterisierung

[\*] Prof. Dr. E. Coronado, Dr. J. J. Borrás-Almenar, Dr. C. J. Gómez-García  
Departamento de Química Inorgánica  
Universidad de Valencia  
Dr. Moliner 50, E-46100 Burjassot (Spanien)  
Dr. L. Ouahab  
Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire  
Université de Rennes (Frankreich)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Dirección General de Investigación Científica y Técnica (PB91-0652), vom Programm zur Spanisch-Französischen Zusammenarbeit (HF-068) und vom Instituto Valenciana d'Estudis i Investigació gefördert. J. J. B.-A. und C. J. G.-G. danken dem Ministerio de Educación y Ciencia für ein Stipendium.