

IR (Nujol, CsI): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1480, 1370, 1307, 1261, 1169, 1094, 1019, 800, 733, 595, 585, 352$.

2: Ein Gemisch aus 0.32 g **1** (0.5 mmol) und 0.31 g Se (4 mmol) wird mit 60 mL Toluol versetzt und 4 d bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle ungelösten Bestandteile abfiltriert und das Lösungsmittel langsam im Verlauf von 2 d abkonzentriert. Ausbeute 0.38 g (0.39 mmol), 78%.

^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS): $\delta = 1.99$; ^{13}C -NMR (100 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS): $\delta = 12.07, 115.68$; ^{27}Al -NMR (100 MHz, C_6D_6 , 25 °C, AlCl_3): $\delta = -36.40$. IR (Nujol, CsI): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1261, 1095, 1064, 1021, 800, 727, 694, 661, 627, 591, 451, 425, 387$. MS(EI): m/z 966 (M^+ , 2%), 831 ($M^+ - \text{Cp}^*$, 8), 162 (AlCp^* , 100). – Korrekte Elementaranalyse.

3: Man rührt 0.32 g **1** (0.5 mmol) und 0.50 g Te (4 mmol) 6 d bei Raumtemperatur in Toluol (60 mL), filtriert vom Ungelösten ab und kondensiert langsam das Lösungsmittel ab. **3** fällt in Form oktaedrischer Kristalle an. Ausbeute 0.50 g (0.43 mmol), 86%.

^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS): $\delta = 1.96$; ^{13}C -NMR (100 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS): $\delta = 12.91, 116.44$; ^{27}Al -NMR (100 MHz, C_6D_6 , 25 °C, AlCl_3): $\delta = -112.69$. MS(EI): m/z 1025 ($M^+ - \text{Cp}^*$, 2%), 580 ($M/2^+$, 25), 135 (Cp^* , 100). IR (Nujol, CsI): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1262, 1168, 1019, 949, 799, 589, 446, 373, 350, 272$. – Korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 16. Juli 1993 [Z 6219]

- [1] W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* **1988**, 43, 1113.
- [2] W. Uhl, A. Vester, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 941.
- [3] H. Hoberg, S. Krause, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 760; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 694; H. Hoberg, S. Krause, *ibid.* **1978**, 90, 1013 bzw. **1978**, 17, 949.
- [4] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 564.
- [5] W. Hiller, K.-W. Klinkhammer, W. Uhl, J. Wagner, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 182; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 179.
- [6] N. Wiberg in *Frontiers of Organosilicon Chemistry* (Hrsg.: A. R. Bassindale, P. P. Gaspar), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1991**, S. 263; U. Schneider, R. Ahlrichs, H. Horn, A. Schäfer, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 327; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 353.
- [7] M. Tacke, H. Schnöckel, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2895.
- [8] S. Schulz, H. Koch, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1107.
- [9] Die von Schnöckel et al. beschriebenen physikalischen und chemischen Eigenschaften von **1** weichen teilweise von den von uns gefundenen ab.
- [10] Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bei -120°C beweist das Vorliegen von **1**. Kristalldaten: $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{AlSe}$, $M_r = 648.85$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 10.759(4)$, $b = 10.913(3)$, $c = 18.027(5)$ Å, $\alpha = 82.94$, $\beta = 81.82$, $\gamma = 66.88^\circ$, $V = 2116.6(12)$ Å³, $Z = 2$.
- [11] J. Gauss, U. Schneider, R. Ahlrichs, C. Dohmeier, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2402.
- [12] Die Messungen wurden bei $+40$, $+70$ und $+78^\circ\text{C}$ durchgeführt.
- [13] Läßt man das NMR-Probenröhrchen 1 h offen stehen und mißt erneut bei $+70^\circ\text{C}$, so erscheinen im ^{27}Al -NMR-Spektrum zwei weitere Signale bei $\delta = -9.3$ und -148.2 . Letzteres Signal stimmt genau mit den postulierten Werten für monomeres Cp^*Al überein.
- [14] Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **1** ist es nicht möglich, eine Molmassenbestimmung durchzuführen.
- [15] N. Burford, B. W. Royan, R. E. v. H. Spence, R. D. Rogers, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 2111–2117.
- [16] J. L. Atwood, S. K. Seale, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 114, 107–118.
- [17] R. Nesper, J. Curda, *Z. Naturforsch. B* **1987**, 42, 557.
- [18] Kristalldaten von **2**: $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{AlSe}$, $M_r = 241.16$, tetragonal, Raumgruppe $I\bar{4}$, $a = 12.144(1)$, $b = 12.144(1)$, $c = 14.373(2)$ Å, $V = 2119.7(4)$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.511 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 976$, $\lambda = 0.71073$ Å, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.397 \text{ mm}^{-1}$. Die Daten wurden auf einem Stoe-Siemens-Huber-Diffraktometer gesammelt. Intensitätsbestimmungen wurden bei -120°C an einem schockgekühlten Kristall im Öltropfen [20] mit den Abmessungen $0.6 \times 0.5 \times 0.4 \text{ mm}$ nach der $2\theta/\omega$ -Methode im Bereich von $8^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ durchgeführt. Von den 1403 gesammelten Reflexen waren 1367 unabhängig und wurden nach einem semiempirischen Verfahren absorptionskorrigiert; höchstes Minimum und Maximum der letzten Differenz-Fourier-Synthese: 0.32 bzw. -0.28 eÅ^{-3} , $R1 = 0.021$ und $wR2 = 0.050$ (alle Daten). Die absolute Struktur wurde durch die Verfeinerung des Flack-Parameters (H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, 39, 876) auf $0.00(14)$ bestimmt. – Kristalldaten von **3**: $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{AlTe}$, $M_r = 289.80$, tetragonal, Raumgruppe $I\bar{4}$, $a = 12.430(2)$, $b = 12.430(2)$, $c = 14.546(3)$ Å, $V = 2247.4(7)$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.713 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 1120$, $\lambda = 0.71073$ Å, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.397 \text{ mm}^{-1}$. Die Daten wurden auf einem Stoe-Siemens-AED-Diffraktometer gesammelt. Intensitätsbestimmungen wurden bei -120°C an einem schockgekühlten Kristall im Öltropfen [20] mit den Abmessungen $0.5 \times 0.4 \times 0.4 \text{ mm}$ nach der $2\theta/\omega$ -Methode im Bereich von $8^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$ durchgeführt. Von den 2370 gesammelten Reflexen waren 2278 unabhängig und wurden nach einem semiempirischen Verfahren absorptionskorrigiert; höchstes Minimum und Maximum: 0.39 bzw. -0.44 eÅ^{-3} , $R1 = 0.017$ und $wR2 = 0.042$ (alle Daten). Die absolute Struktur wurde durch die Verfeinerung des Flack-Parameters (H. D.

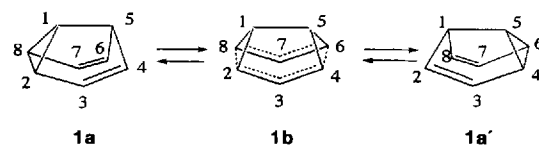
Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, 39, 876) auf $0.03(2)$ bestimmt. Die Werte von $R1$ und $wR2$ sind definiert als $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR2 = \{ \sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2 \}^{1/2}$. Die Strukturen wurden durch Direkte Methoden gelöst (SHELXS-90) [21] und nach dem Kleinst-Fehler-quadrat-Verfahren verfeinert (SHELXL-93) [22]. Die Wasserstoff-Positionen wurden nach einem Reitermodell, in dem CH_3 -Gruppen um ihre lokale dreizählige Achse rotieren können, verfeinert. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [19] M. Veith, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 3–16; siehe dazu auch T. Belgardt, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1101, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1056; K. M. Waggoner, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3385.
- [20] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 615.
- [21] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467–473.
- [22] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93*, Universität Göttingen, **1993**.
- [23] Anmerkung bei der Korrektur (15. Oktober 1993): Von Cowley et al. wurden bereits Cubane der Formel $[(t\text{BuAlE})_4]$ und Verringerungen der Formel $[(t\text{Bu}_2\text{AlE}/\text{Bu})_2]$ (E = Se, Te) hergestellt: A. H. Cowley, R. A. Jones, P. R. Harris, D. A. Atwood, L. Contreras, C. J. Burek, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1164; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1143.

Die Cope-Umlagerung in Semibullvalen: Eliminierung der Aktivierungsbarriere durch Li^+ -Komplexierung**

Von Haijun Jiao und Paul von Ragué Schleyer*

Wie die bereits niedrige Aktivierungsbarriere der Valenzisomerisierung (Cope-Umlagerung) in Semibullvalen durch Substituenten weiter verringert oder gar aufgehoben werden kann, diese Frage war Gegenstand zahlreicher theoretischer^[1] und experimenteller^[2] Untersuchungen. Nach Extended-Hückel-MO-Rechnungen sagten Hoffmann et al.^[1a] voraus, daß diese Barriere durch π -Donor-Substituenten an der C1,5-Position und π -Acceptor-Substituenten an der C2,4,6,8-Position erniedrigt werden kann. Zu ähnlichen Schlußfolgerungen gelangten Dewar et al.^[1b,c] und Dannenberg et al.^[1d] mit semiempirischen Methoden (MINDO/2, AM1 und MNDO-CI). Der Übergangszustand für die Cope-Umlagerung könnte durch Substituenten sogar soweit stabilisiert werden, daß die symmetrische „bishomoaromatische“ Struktur **1b** energetisch günstiger sein könnte als die klassische Struktur **1a**!



Die Isomerisierungsbarrieren wurden für zahlreiche substituierte Semibullvalene vor allem durch Quast et al. mit dynamischer ^{13}C -NMR-Spektroskopie^[2] bestimmt. Für 1,5-Dimethylsemibullvalen beträgt die Barriere ca.

[*] Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dipl.-Chem. H. Jiao
Institut für Organische Chemie
der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen
Telefax: Int. + 9131/85-9132

[**] Diese Arbeit wurde von dem Fonds der Chemischen Industrie, der Convex Computer Corporation und der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Prof. Dr. H. Quast, Würzburg, danken wir für wertvolle Vorschläge. H. J. dankt der Shanxi Normal University (Volksrepublik China) für ein Stipendium.

4.5 kcal mol⁻¹, was der bisher niedrigste experimentell ermittelte Wert ist. Die Einführung anderer Substituenten, wie in 3,7-Dicyan-2,6-dimethoxy-1,5-dimethylsemibullvalen, führt dagegen zu einer Erhöhung der Barriere auf ca. 10 kcal mol⁻¹. Hier berichten wir über eine neue Strategie, die es ermöglichen könnte, die Aktivierungsbarriere der Cope-Umlagerung in Semibullvalen gänzlich aufzuheben: Nach ab-initio-Rechnungen wird ein Li⁺-Ion durch **1b** effektiver komplexiert als durch **1a**, und der Übergangszustand **1b** hat unseren Rechnungen nach bishomoaromatischen Charakter.

Die Geometrien wurden zuerst auf dem RHF/6-31G*-Niveau mit dem Gaussian-92-Programm^[3] voll optimiert. Stationäre Punkte wurden durch Berechnung der Schwingungsfrequenzen als Minima oder Sattelpunkte charakterisiert. Die Geometrien wurden dann auf korreliertem Niveau, RMP2(full)/6-31G*^[4], nachoptimiert. Die in Tabelle 1 aufgeführten relativen Energien erhält man aus den RMP2(full)/6-31G*-Energien + ZPE (d. h. Korrektur für die Nullpunktschwingungsenergie auf dem RHF/6-31G*-Niveau, skaliert mit dem Faktor 0,89)^[4]. Atomladungen und Bin-

ions in **2a** und **2b** wurden mit der IGLO-Methode (Individual Gauge for Localized Orbitals)^[6] unter Verwendung eines DZ-Basisatzes^[7] und der RMP2(full)/6-31G*-Geometrien berechnet.

Für den Prototyp der entarteten Cope-Umlagerung in 1,5-Hexadien wurden mögliche Mechanismen experimentell^[2, 8] sowie theoretisch^[1, 9–11] untersucht. Aufgrund der polycyclischen Struktur von Semibullvalen muß die Cope-Umlagerung hier über einen wannenförmigen Übergangszustand verlaufen. Dies wird durch die räumliche Nähe von C4 und C6 erleichtert.

Optimierte Strukturparameter (RMP2(full)/6-31G*-Niveau) des C_s-Semibullvalens **1a** sind in Abbildung 1 oben angegeben. Die berechneten Bindungslängen sind den aus Elektronenbeugungsmessungen erhaltenen Werten (Abb. 1 oben, Werte in Klammern^[12]) sehr ähnlich. Bemerkenswert ist die Verlängerung der C2-C8-Bindung auf ca. 1.60 Å. Mit Ausnahme dieser Bindung weisen die Wiberg-Bindungsordnungen für **1a** (Tabelle 3) auf eine überwiegend lokalisierte Struktur hin.

Tabelle 1. Berechnete Gesamtenergien [a.u.], Nullpunktschwingungsenergie (ZPE) [kcal mol⁻¹], Anzahl und Größe der imaginären Frequenzen [cm⁻¹] und Aktivierungsenthalpien ΔH^\ddagger [kcal mol⁻¹] von Semibullvalen **1a**, der Übergangsstruktur der Cope-Umlagerung, **1b**, sowie der entsprechenden Li⁺-Komplexe **2a** bzw. **2b**.

	Symmetrie	ZPE [a]	RMP2(full)/6-31G*	ΔH^\ddagger [b]
1a	C _s	80.9/(0)	-308.57882	0.0
1b	C _{2v}	79.7/(1, -606)	-308.57052	4.1
2a	C _s	82.1/(0)	-315.89057	0.0
2b	C _{2v}	81.3/(1, -427)	-315.89040	-0.7 [c]
Li ⁺			-7.23594	

[a] RHF/6-31G*-Wert, skaliert mit dem Faktor 0.89; in Klammern: Anzahl und Größe der imaginären Frequenzen. [b] Relative Energien [RMP2(full)/6-31G* + ZPE (RHF/6-31G*)]. [c] Vgl. Lit. [14].

dungsordnungen, welche die Grund- und Übergangszustände charakterisieren (Tabelle 2 und 3), wurden nach der von Reed et al.^[5] entwickelten Populationsanalyse mit natürlichen Bindungsoberflächen (Natural Population Analysis, NPA) bestimmt. Die chemischen Verschiebungen des Li⁺-

Tabelle 2. NPA-Ladungen von **1a,b** und **2a,b** [a] (siehe Text).

Atome	1a	1b	2a	2b
C3,C7	-0.225	-0.263	-0.393	-0.408
C2,C8	-0.264	-0.224	-0.293	-0.217
C4,C6	-0.206	-0.224	-0.163	-0.217
C1	-0.288	-0.251	-0.293	-0.259
C5	-0.214	-0.251	-0.203	-0.259
Li	—	—	+0.959	+0.947

[a] Verwendung der RMP2(full)/6-31G*-Geometrien.

Tabelle 3. Wiberg-Bindungsordnungen von **1a,b** und **2a,b** [a] (siehe Text).

Bindung	1a	1b	2a	2b
C3-C4	1.874	1.453	1.785	1.442
C7-C8	1.066	1.453	1.114	1.442
C1-C2	0.968	0.990	0.973	0.991
C5-C4	0.993	0.990	0.995	0.991
C2-C8	0.875	0.368	0.790	0.370
C1-C5	0.998	0.984	0.986	0.984
C3-C7	0.023	0.056	0.040	0.059
C4-C6	0.046	0.368	0.093	0.370

[a] Verwendung der RMP2(full)/6-31G*-Geometrien.

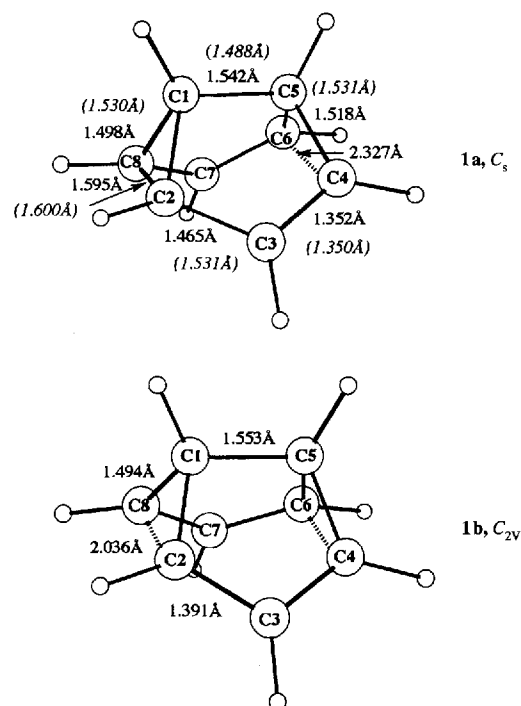


Abb. 1. Auf dem RMP2(full)/6-31G*-Niveau optimierte Geometrien des Grundzustandes von Semibullvalen **1a** und des Übergangszustandes **1b**.

Die Übergangsstruktur **1b** (C_{2v}) ist durch eine imaginäre Frequenz (-606 cm⁻¹) charakterisiert (Abb. 1 unten). Die auf dem RMP2(full)/6-31G*-Niveau berechnete Aktivierungsenthalpie von 5.2 kcal mol⁻¹ (4.1 kcal mol⁻¹ unter Einbeziehung der ZPE-Korrektur (RHF/6-31G*-Niveau)), stimmt gut mit dem experimentellen Wert von 4.8 ± 0.2 kcal mol⁻¹ überein^[2]. Die Bindungslänge von 2.036 Å sowie die Bindungsordnung von 0.368 für die C2-C8- und die C4-C6-Bindung in **1b** zeigen, daß diese Übergangsstruktur tatsächlich als homokonjugiert bezeichnet werden sollte^[1]. Die einem delokalisierten Allylsystem entsprechenden C-C-Bindungsordnungen von 1.453 und Bindungslängen von 1.391 Å sind mit jenen vergleichbar, die im Allyl-Radikal, -Anion und -Kation sowie in Benzol und zahlreichen homoaromatischen Verbindungen vorliegen^[13].

Die Komplexierung eines Li⁺-Ions durch **1a** und **1b** hat bemerkenswerte Änderungen zufolge. Obgleich die C_s-sym-

metrische Struktur **2a** (Abb. 2 oben) auf dem MP2(full)/6-31G*-Niveau einem Minimum entspricht, ist die C_{2v} -Struktur **2b** (Abb. 2 unten) auf diesem Niveau nur 0.1 kcal mol⁻¹ weniger stabil! Der C2-C8-Abstand wird von 1.595 Å in **1a** auf 1.711 Å in **2a** verlängert. Entsprechend nimmt die Bindungsordnung von 0.875 in **1a** auf 0.790 in **2a** ab. Die Änderungen aller anderen an der Umlagerung von **1a** beteiligten C-C-Bindungen fallen zwar geringer aus, deuten jedoch auch auf den stärker delokalisierten Charakter des Elektronensystems von **2a** hin. In **2a** sind C3,7 und C2,8 stärker negativ, und C4,6 stärker positiv geladen als in **1a**. Die Li⁺-Komplexierung bewirkt eine Polarisierung von **2a** und führt zu einer Struktur mit partiell delokalisiertem Bindungssystem.

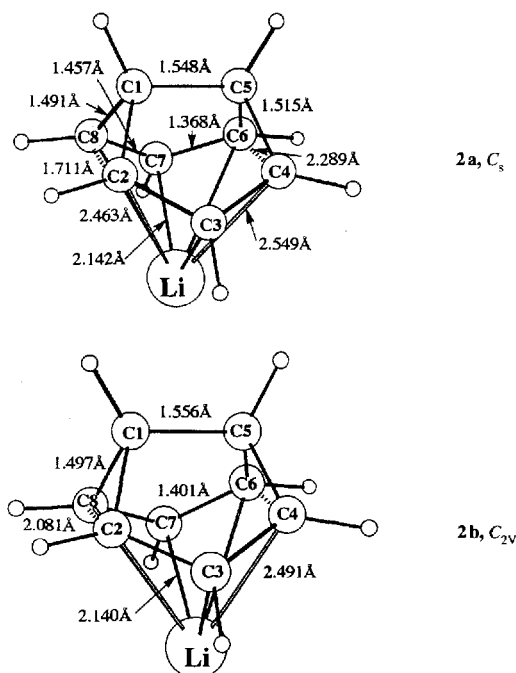


Abb. 2. Auf dem RMP2(full)/6-31G*-Niveau optimierte Geometrien der Li⁺-Komplexe **2a** und **2b**.

Die Li⁺-komplexierte Übergangsstruktur **2b** weist nahezu die gleichen C-C-Bindungsordnungen wie **1b** auf. In **2a** beträgt die Ladung des Li⁺-Ions 0.959, in **2b** 0.947. Das Li⁺-Ion ist also vorwiegend elektrostatisch gebunden, was zu einer Polarisierung des π -Elektronensystems führt. Die Li⁺-Komplexierungsenergien sind mit -47.6 kcal mol⁻¹ für **2a** und -52.7 kcal mol⁻¹ für **2b** sogar etwas größer als für Benzol (-44.8 kcal mol⁻¹, RMP2(full)/6-31G*). Dies ist darauf zurückzuführen, daß in **2a** und **2b** die Li-C3,7-Abstände kürzer sind als die entsprechenden Abstände im Li⁺-Benzol-Komplex (2.371 Å).

Das Li⁺-Ion komplexiert den Übergangszustand **1b** stärker als Semibullvalen **1a**, und die Aktivierungsbarriere fällt dadurch noch vor Einbeziehung der ZPE-Korrektur praktisch weg. Unter Berücksichtigung der ZPE-Korrektur wird für **2b** eine um 0.7 kcal mol⁻¹ niedrigere Energie (bei 0 K) berechnet als für **2a**^[14], so daß das homoaromatische **2b** stabiler ist als **2a** (Tabelle 1)! Dieses Ziel, welches man lange Zeit durch Einführung von Substituenten zu erreichen suchte, kann also – zumindest nach den Rechnungen auf dem hier verwendeten Theorie-Niveau – durch Li⁺-Komplexierung realisiert werden.

Die Gegenwart des Li⁺-Ions in **2a** und **2b** ermöglicht es, die „Aromatizität“ dieser Spezies abzuschätzen. Der Bereich der Li-NMR-Verschiebung ist normalerweise sehr klein

($\delta = \text{ca. } \pm 2$ bezüglich des Standards Li⁺). Die auffälligsten Ausnahmen bilden experimentellen Untersuchungen zufolge Lithiumcyclopentadienid und dessen Derivate sowie Li⁺- π -komplexierte aromatische Verbindungen^[15]. Die in diesen Fällen beobachtete starke Abschirmung wurde auf Ringstromeffekte zurückgeführt (obgleich diese Schlußfolgerung voreilig sein könnte). Die Berechnung der chemischen Verschiebung mit der IGLO-Methode ist geeignet, den Einfluß π -komplexierter Systeme auf die Li-NMR-Verschiebung festzustellen. Die in Tabelle 4 zusammengestellten Daten lassen darauf schließen, daß $\delta(\text{Li}^+)$ tatsächlich als eine Sonde für Aromatizität verwendet werden kann.

Tabelle 4. Mit der IGLO-Methode berechnete Absolutwerte der Lithium-Abschirmungskonstanten (σ) und chemische Verschiebungen (δ) bezüglich Li⁺ = 0.0 (IGLO/DZ//RMP2(full)/6-31G*) [a].

	Punktgruppe	σ	δ
Li ⁺	K_h	95.4	0.0
Li ⁺ -C ₄ H ₄ (Cyclobutadien)	C_{2v}	92.3	+3.1
Li ⁺ -C ₃ H ₃ (Allyl-Anion)	C_s	95.5	-0.1
Li ⁺ -C ₄ H ₆ (<i>cis</i> -1,3-Butadien)	C_s	96.9	-1.5
Li ⁺ -HC≡CH	C_{2v}	97.2	-1.8
Li ⁺ -H ₂ C=CH ₂	C_{2v}	97.3	-1.9
2a	C_s	101.1	-5.7
Li ⁺ -C ₅ H ₅ ⁻ (Cp ⁻)	C_{5v}	102.3	-6.9 [b]
Li ⁺ -C ₆ H ₆ (Benzol)	C_{6v}	102.8	-7.4
2b	C_{2v}	106.2	-10.8
LiCp ₂ ⁻	D_{5d}	106.2	-10.8 [b]

[a] Weitere Daten siehe Lit. [5c]. [b] Vgl. Lit. [15].

Auf die Homoaromatizität von **2b** und den partiell homoaromatischen Charakter von **2a** weisen die berechneten Hochfeldverschiebungen hin: $\delta(\text{Li}^+) = -10.8$ bzw. -5.7 [$\sigma(\text{Li}^+) = 95.4$, $\sigma(\text{Li}^+[\mathbf{2a}]) = 101.1$ und $\sigma(\text{Li}^+[\mathbf{2b}]) = 106.2$; IGLO/DZ//RMP2(full)/6-31G*]. Für den C_{6v}-Li⁺-Benzol-Komplex wurde eine Li-NMR-Verschiebung von $\delta = -7.4$ berechnet und für Cyclopentadienyllithium sowie für den anionischen Biscyclopentadienyllithium-Sandwich-Komplex eine von $\delta = -6.9$ bzw. -10.8^[15]. Die Komplexierung von Ethen, Ethin oder sogar eines Allyl-Anions beeinflusst $\delta(\text{Li}^+)$ dagegen weit weniger stark; das antiaromatische Cyclobutadien bewirkt eine Tieffeldverschiebung (Tabelle 4).

Die niedrige Aktivierungsenthalpie von 4.1 kcal mol⁻¹ [RMP2(full)/6-31G* + ZPE(RHF/6-31G*)] für die entartete Cope-Umlagerung in Semibullvalen kann durch Li⁺-Komplexierung aufgehoben werden. Den Rechnungen zufolge ist die delokalisierte bishomoaromatische C_{2v} -Struktur **2b** geringfügig stabiler als das weniger symmetrische **2a**, obgleich auch dieses eine ausgeprägte Elektronendelokalisation zeigt. Das Li⁺-Ion stabilisiert den besser polarisierbaren C_{2v} -Übergangszustand mehr als die C_s -Form. Wir halten diese elektrostatisch bedingte Beschleunigung elektrocyclischer Reaktionen für ein generelles Phänomen und werden über weitere Beispiele berichten. Die Struktur, die Populationsanalyse und die Hochfeldverschiebung des Li-NMR-Signals aufgrund von Ringstromeffekten belegen den aromatischen Charakter von **2b**; dieselben Kriterien zeigen, daß **2a** ein partiell delocalisiertes Elektronensystem hat.

Eingegangen am 2. Juni 1993 [Z 6119]

- [1] a) R. Hoffmann, W. D. Stohrer, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 6941–6948; b) M. J. S. Dewar, D. H. Lo, *ibid.* **1971**, *93*, 7201–7207; c) M. J. S. Dewar, C. Jie, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 1351–1358; d) L. S. Miller, K. Grohmann, J. J. Dannenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6862–6865; e) K. N. Houk, Y. Li, J. D. Evanseck, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 711–739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 682–708; f) K. Bergmann, S. Görtler, J. Manz, H. Quast, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1490–1495.

- [2] a) A. K. Cheng, F. A. L. Anet, J. Mioduski, J. Meinwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2887–2891; b) D. Moskau, R. Aydin, W. Leber, H. Günther, H. Quast, H. D. Martin, K. Hassenrück, L. S. Miller, K. Grohmann, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 925–931; c) H. Quast, J. Christ, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *ibid.* **1985**, *118*, 1154–1175; d) H. Quast, C. A. Klaubert, L. M. Jackman, A. J. Freyer, *ibid.* **1988**, *121*, 1081–1086; e) H. Quast, Y. Görlach, E.-M. Peters, K. Peters, H. von Schnering, L. M. Jackman, G. Ibar, A. J. Freyer, *ibid.* **1986**, *119*, 1801–1835; f) H. Quast, A. Mayer, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *ibid.* **1989**, *122*, 1291–1306; g) R. Iyengar, R. Pina, K. Grohmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2643–2644.
- [3] GAUSSIAN 92, Revision B, M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, USA, **1992**.
- [4] W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, **1986**.
- [5] a) A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–962; b) A. E. Reed, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1434–1445.
- [6] a) W. Kutzelnigg, *Isr. J. Chem.* **1980**, *19*, 193; b) M. Schindler, W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1910; c) Übersicht: W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler, *NMR: Basic Princ. Prog.* **1990**, *23*, 165.
- [7] S. Huzinaga, *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*, Elsevier, Amsterdam, **1984**.
- [8] a) R. P. Lutz, *Chem. Rev.* **1984**, *84*, 205–247; b) W. von E. Doering, V. G. Toscano, G. H. Beasley, *Tetrahedron* **1971**, *27*, 5299–5306.
- [9] M. J. S. Dewar, C. J. Jie, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5893–5900.
- [10] M. Dupuis, C. Murray, E. R. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9756–9759.
- [11] Beispielsweise N. S. Isaacs, *Physical Organic Chemistry*, Wiley, New York, **1987**.
- [12] a) Y. C. Wang, H. S. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5651–5657; b) H. Quast, J. Carlsen, R. Janiak, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 955–968.
- [13] a) G. A. Olah, G. Asensio, H. Mayer, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4347–4352; b) P. von R. Schleyer, *ibid.* **1985**, *107*, 4793–4794; c) P. von R. Schleyer, T. W. Bentley, W. Koch, A. J. Kos, H. Schwarz, *ibid.* **1987**, *109*, 6953–6957; d) P. Buzek, P. von R. Schleyer, S. Sieber, *Chem. Unserer Zeit* **1992**, *27*, 116–128.
- [14] Dies bedeutet, daß es für das Doppelminimum-Potential nur einen Satz von Schwingungszuständen gibt und daß der niedrigste Zustand energetisch über der Barriere liegt. Wir danken einem Gutachter für diesen Hinweis.
- [15] L. A. Paquette, W. Bauer, M. R. Sivik, M. Bühl, M. Feigel, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8776–8789, zit. Lit.

Eine detaillierte theoretische Analyse der 1,7-sigmatropen Wasserstoffverschiebung: der Möbius-Charakter des Acht-Elektronen-Übergangszustandes**

Von Haijun Jiao und Paul von Ragué Schleyer*

Nach den Woodward-Hoffmann-Regeln ist die [1,5]-sigmatrope Wasserstoffverschiebung in einem Polyen eine thermisch erlaubte, suprafaciale Isomerisierung unter Beteiligung von sechs Elektronen. Die Acht-Elektronen-[1,7]-Wasserstoffverschiebung ist dagegen eine antarafaciale sigma-trope Umlagerung mit einer Möbius-Topologie^[1]. Eine [1,7]-Verschiebung wurde zum ersten Mal bei der gegenseitigen Umwandlung von Calciferol in Präcalciferol beobachtet^[2]. [1,7]-Wasserstoffverschiebungen^[1b, 3] wurden theore-

tisch nicht so eingehend untersucht wie [1,5]-Wasserstoffverschiebungen^[1b, 4, 5]. Unter Verwendung eines 3-21G-Basisatzes führten B. Hess et al.^[3] als erste ab-initio-Rechnungen zur [1,7]-Wasserstoffverschiebung durch. Die für die C₂-symmetrische Übergangsstruktur berechnete Aktivierungsbarriere lag mit 44 kcal mol⁻¹ jedoch deutlich über dem experimentell ermittelten Wert (ca. 15–20 kcal mol⁻¹)^[6].

Erst kürzlich berichteten Y. N. Bubnov et al.^[7] über eine direkte kinetische Untersuchung der [1,7]-Wasserstoffverschiebung in der Stammverbindung 1,3,5-Heptatrien **1**. Da der Prozeß für die Ermittlung der kinetischen Parameter durch NMR-Linienformanalyse zu langsam ist, wurde die Geschwindigkeit der [1,7]-Wasserstoffverschiebung in der deuterierten Verbindung ²H-NMR-spektroskopisch bei 75–116 °C bestimmt. Aus der Arrhenius-Auftragung wurde folgender Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante erhalten: $k_H = 1.6 \times 10^8 \exp[-(20.8 \pm 0.7) \text{ kcal mol}^{-1}/RT] \text{ s}^{-1}$. Die russischen Wissenschaftler wiesen darauf hin, daß sowohl der präexponentielle Faktor als auch die Aktivierungsenergie kleiner sind als bei [1,5]-Wasserstoffverschiebungen ($E_a = 24.3 \pm 0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ und $A = 1.3 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ für Cyclopentadien; $E_a = 35.6 \pm 0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ und $A = 2.8 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ für 1,3-Pentadien)^[8].

Hier berichten wir über eine detaillierte theoretische Analyse des Prototyps der [1,7]-Wasserstoffverschiebung in 1,3,5-Heptatrien **1**. Unter Verwendung des Gaussian-92-Programms^[9] wurden die Geometrien des Grund- und Übergangszustandes **1** bzw. **2** (Abb. 1) zuerst auf dem RHF/6-31G*-Niveau und nachfolgend auf korreliertem Niveau, RMP2 (full)/6-31G*, voll optimiert. Durch RHF/6-31G*-

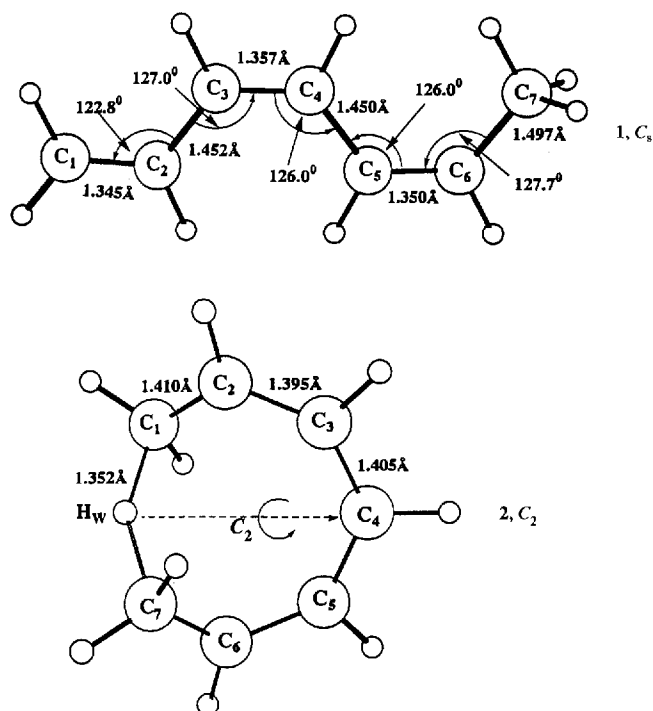


Abb. 1. Struktur des auf dem RMP2(full)/6-31G*-Niveau optimierten Grundzustandes des (Z,Z)-1,3,5-Heptatriens **1** (oben) sowie des Übergangszustandes **2** der [1,7]-Wasserstoffverschiebung (unten).

* Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dipl.-Chem. H. Jiao
Institut für Organische Chemie
der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen
Telefax: Int. + 9131/85-9132

** Diese Arbeit wurde von dem Fonds der Chemischen Industrie, der Convex Computer Corporation und der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Prof. Dr. W. Kutzelnigg und Dr. U. Fleischer, Bochum, sowie Dr. A. Dorigo, Erlangen, danken wir für wertvolle Vorschläge und Diskussionsbeiträge. H. J. dankt der Shanxi Normal University (Volksrepublik China) für ein Stipendium.

Frequenzrechnungen wurden stationäre Punkte als Minima oder Sattelpunkte charakterisiert. Darüber hinaus liefern diese Rechnungen thermochemische Daten, beispielsweise Entropien und thermische Energien, E_{Th} (diese schließen die Nullpunktsenergie sowie Schwingungs-, Translations- und Rotationsbeiträge zur Energie ein). Die Aktivierungsenthalpie (ΔH^\ddagger) und Aktivierungsenergie ($E_a = \Delta H^\ddagger + RT$)^[10]