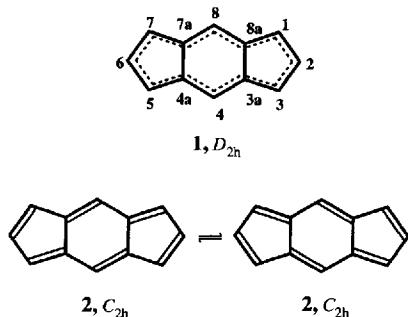


- [2] Originalarbeiten: a) C. Strohmann, R. Tacke, G. Mattern, W. F. Kuhs, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *403*, 63–71; b) R. Tacke, J. Sperlich, C. Strohmann, G. Mattern, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1491–1496; c) R. Tacke, J. Sperlich, C. Strohmann, B. Frank, G. Mattern, *Z. Kristallogr.* **1992**, *199*, 91–98; d) R. Tacke, F. Wiesenberger, A. Lopez-Mras, J. Sperlich, G. Mattern, *Z. Naturforsch. B* **1992**, *47*, 1370–1376; e) R. Tacke, A. Lopez-Mras, J. Sperlich, C. Strohmann, W. F. Kuhs, G. Mattern, A. Sebald, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 851–861; f) R. Tacke, A. Lopez-Mras, W. S. Sheldrick, A. Sebald, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 347–358; g) J. Sperlich, J. Becht, M. Mühlleisen, S. A. Wagner, G. Mattern, R. Tacke, *Z. Naturforsch. B* **1993**, *48*, 1693–1706; h) R. Tacke, A. Lopez-Mras, P. G. Jones, *Organometallics*, im Druck.
- [3] Übersicht: R. Tacke, J. Becht, A. Lopez-Mras, J. Sperlich, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *446*, 1–8.
- [4] Synthese: J. E. Noll, J. L. Speier, B. F. Daubert, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 3867–3871.
- [5] Durch Umsetzung von **3** mit *(S,S)*-( $-$ )-Weinsäure gelangte man in analoger Weise zu dem linksdrehenden Antipoden *(-)***4** [*(-)***4** · 3 H<sub>2</sub>O].
- [6] Kristalldaten für *(+)***4** · 3 H<sub>2</sub>O: C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>, monoklin, *P*<sub>2</sub><sub>1</sub>,  $a = 815.2(3)$ ,  $b = 1045.1(4)$ ,  $c = 1089.1(3)$  pm,  $\beta = 103.06(3)$ ,  $V = 0.9039(5)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $T = -130$  °C. Ein farbloses Prisma (0.90 × 0.15 × 0.15 mm) wurde in Inertöl (Typ RS3000; Spende der Fa. Riedel de Haen) montiert. Auf einem Diffraktometer (Typ STADI-4, Fa. Stoe) wurden 5624 Intensitäten gemessen (Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung,  $2\theta_{\text{max}} = 60^\circ$ ), davon 5299 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.035$ ). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und auf  $F^2$  verfeinert (Programm SHELLXL-93; G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). Der endgültige  $R_w(F^2)$ -Wert betrug 0.111, der konventionelle  $R(F)$ -Wert 0.043 (für 282 Parameter). Die absolute Konfiguration von *(+)***4** wurde durch eine *x*-Verfeinerung bestätigt [ $x = 0.02(11)$ ] (vgl. hierzu: H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 876–881). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturermittlung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400670 angefordert werden.
- [7] Diese Angabe der Verzerrung bezieht sich auf den Übergang von der idealen trigonalen Bipyramide zur idealen quadratischen Pyramide entlang der Reaktionskoordinate der Berry-Pseudorotation. Die Berechnung des Verzerrungsgrads erfolgte nach der Diederwinkelmethode gemäß Lit. [10] unter Berücksichtigung der dort angegebenen Werte für die Bezugsgeometrie der idealen quadratischen Pyramide.
- [8] Maßbedingungen: 250.1 (<sup>1</sup>H), 62.9 (<sup>13</sup>C) und 49.7 MHz (<sup>29</sup>Si); ca. 22 °C; [D<sub>5</sub>]DMSO ( $\delta = 2.49$ ) und (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Na ( $\delta = 0$ ) als interne <sup>1</sup>H-Standards in [D<sub>6</sub>]DMSO bzw. D<sub>2</sub>O; [D<sub>6</sub>]DMSO ( $\delta = 39.90$ ) und (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Na ( $\delta = 0$ ) als interne <sup>13</sup>C-Standards in [D<sub>6</sub>]DMSO bzw. D<sub>2</sub>O; TMS ( $\delta = 0$ ) und (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Na ( $\delta = 0$ ) als interne <sup>29</sup>Si-Standards in [D<sub>6</sub>]DMSO bzw. D<sub>2</sub>O.
- [9] C. W. Sullivan in *Silicon Biochemistry* (Hrsg.: D. Ewer, M. O'Connor), Wiley, Chichester, **1986**, S. 59–89, zit. Lit.
- [10] R. R. Holmes, J. A. Deiters, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3318–3326.

## s-Indacen: ein delokalisiertes, formal antiaromatisches 12- $\pi$ -Elektronensystem\*\*

Roland H. Hertwig, Max C. Holthausen, Wolfram Koch \* und Zvonimir B. Maksić

s-Indacen ist ein planarer, konjugierter, tricyclischer Kohlenwasserstoff mit zwölf  $\pi$ -Elektronen. Formal kann er als ein durch zwei Brückenbindungen gestörtes [12]Annulen oder als eine aus der Verknüpfung zweier Fulvene entstandene Verbindung betrachtet werden (Schema 1). Nach Hückels (4n + 2)-



Schema 1. Delokalisierte ( $D_{2h}$ -symmetrische) und lokalisierte ( $C_{2h}$ -symmetrische) Formen von s-Indacen.

Regel stellt er ein antiaromatisches System dar<sup>[11]</sup>; man sollte daher erwarten, daß die Gleichgewichtsstruktur des energieärmsten Singulettzustandes  $C_{2h}$ -symmetrisch mit lokalisierten Doppelbindungen (**2**) und nicht  $D_{2h}$ -symmetrisch mit einem delokalisierten  $\pi$ -Elektronensystem (**1**) ist<sup>[2]</sup>. Tatsächlich ergab sich bei frühen HMO-<sup>[12]</sup> und bei semiempirischen Studien<sup>[4]</sup> zur Gleichgewichtsstruktur von s-Indacen die lokalisierte Struktur als die stabilere. Diese Annahme wurde kürzlich durch die Ergebnisse von Hartree-Fock(HF)-MO-Rechnungen von Gellini et al.<sup>[5]</sup> mit Basisätzen mittlerer Größe gestützt; die Autoren fanden einen Energieunterschied von 5.6 kcal mol<sup>-1</sup> zugunsten der  $C_{2h}$ -Struktur **2**. Das Niveau dieser Rechnungen ist jedoch nicht ausreichend, um eine eindeutige Entscheidung über die Gleichgewichtsstruktur zu treffen. Das unsubstituierte s-Indacen ist experimentellen Strukturanalysen nicht zugänglich, da es extrem reaktiv ist und sich spontan zersetzt<sup>[6]</sup>. Die genaue Gleichgewichtsstruktur von s-Indacen ist bisher also nicht bekannt. Es wurde berichtet, daß Substituenten in symmetriäquivalenten Positionen zu einer verstärkten Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen führen könnten<sup>[1, 4, 7]</sup>. Das bekannteste Beispiel ist 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-s-indacen. Eine Kristallstrukturanalyse von Hafner et al.<sup>[4]</sup> ergab eine effektive  $D_{2h}$ -Symmetrie des Kohlenstoffgerüsts; dies wurde später von Dunitz et al.<sup>[8]</sup> bestätigt. Weiterhin zeigt das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum dieser Verbindung selbst bei -130 °C<sup>[4]</sup> nur vier Signale für die zwölf Kohlenstoffatome des Ringsystems. Während die Kristallstrukturanalyse die Möglichkeit offen lässt, daß nicht der Grundzustand, sondern ein durch Kristallpackungseffekte stabilisierter Übergangszustand sichtbar wird<sup>[8]</sup>, ist das Ergebnis der NMR-Untersuchung nur durch eine äußerst niedrige Energiebarriere zwischen den beiden entarteten  $C_{2h}$ -Valenzisomeren **2** oder durch die Annahme des vollständig delokalisierten  $\pi$ -Elektronensystems von **1** zu deuten.

Eine qualitative Begründung für den Einfluß von Substituenten auf die Delokalisierung in solchen Systemen wurde von Heilbronner und Yang auf der Basis einfacher HMO-Theorie gegeben<sup>[7]</sup>. Ihr Modell ergibt tatsächlich, daß 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-s-indacen eine stärkere Tendenz zur Delokalisierung haben sollte als die unsubstituierte Stammverbindung. Aber auch in ihrem Modell ist keine eindeutige Entscheidung darüber möglich, ob s-Indacen eine lokalisierte oder eine delokalisierte Struktur bevorzugt. Es stellt vielmehr einen Grenzfall dar, und seine geometrische Form ist von den subtleten Details der Elektronendichtevertteilung abhängig. Wir berichten nun über quantenchemische Rechnungen auf hohem Niveau zur Gleichgewichtsstruktur des energieärmsten Singulettzustandes von s-Indacen, die auf zwei unabhängigen theoretischen Ansätzen basieren: Zum einen verwendeten wir konventionelle ab-initio-Methoden zur Berücksichtigung von Korrelationseffekten<sup>[9]</sup>,

[\*] Prof. Dr. W. Koch, Dipl.-Chem. R. H. Hertwig,

Dipl.-Chem. M. C. Holthausen

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin

Telefax: Int. + 30/314-21102

Prof. Dr. Z. B. Maksić

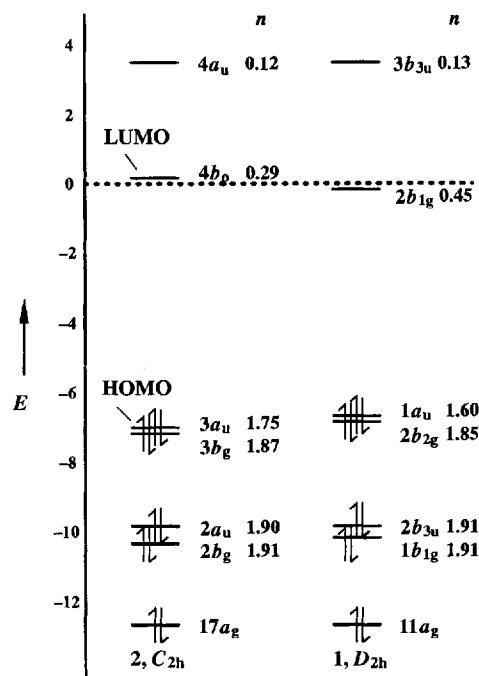
Rudjer Bošković Institute

Bijenička 54, HR-41001 Zagreb (Kroatien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Gesellschaft von Freunden der TU Berlin und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken dem Konrad-Zuse-Zentrum für Informationstechnik, Berlin, für die großzügige Überlassung von Rechenzeit und besonders Herrn Dr. Thomas Steinke für die ausgezeichnete Unterstützung in rechentechnischen Fragen.

zum anderen Methoden der Dichtefunktionaltheorie, in denen die Elektronenkorrelation implizit im jeweiligen Funktional berücksichtigt wird<sup>[10]</sup>.

Die Analyse der auf dem HF/6-31G\*-Niveau<sup>[11]</sup> erhaltenen Orbitalenergien zeigt, daß das einfache, auf einem Eindeterminantenansatz basierende Bild der HF-Theorie offensichtlich nicht zur korrekten Beschreibung der elektronischen Struktur von **1** und **2** geeignet ist: Die Energie des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) ist relativ hoch, wohingegen die des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO) um 0 eV liegt, also sehr niedrig ist. Dies legt die Vermutung nahe, daß die zu einer Anregung von zwei Elektronen aus dem HOMO in das LUMO gehörende Slater-Determinante einen entscheidenden Beitrag zur Wellenfunktion des Grundzustandes liefert. Complete-active-space-SCF(CASSCF)-Rechnungen für MP2/6-31G\*-optimierte Geometrien<sup>[12]</sup>, in denen alle für zwölf  $\pi$ -Elektronen möglichen Verteilungen auf zwölf aus den 2p<sub>z</sub>-Orbitalen der Kohlenstoffatome konstruierte Molekülorbitale berücksichtigt werden, zeigen tatsächlich für beide *s*-Indacen-Isomere komplexe elektronische Strukturen auf. Die HF-Determinanten von **1** und **2** haben ein Gewicht von nur 64 bzw. 71 %. Deutlich zeigen sich Anregungen in das LUMO: Dieses formal unbesetzte Orbital ist mit 0.45 (**1**) bzw. 0.29 Elektronen (**2**) besetzt, auch das darauf folgende Orbital ist noch teilweise besetzt (>0.1 Elektronen, Schema 2). Auf dem CASSCF-Niveau wird **2** um 5.7 kcal mol<sup>-1</sup> stabiler als **1** berechnet<sup>[13]</sup>.



Schema 2. Energien  $E$  [eV] (HF/6-31G\*), Symmetrien und Besetzungszahlen  $n$  [Elektronen] der natürlichen Orbitale (CASSCF/6-31G\*) von **1** und **2**.

Als qualitatives Ergebnis dieser Rechnungen ergibt sich, daß weder **1** noch **2** als reine geschlossenschalige Systeme angesehen werden können, sondern vielmehr einen nennenswerten diradikaloiden Charakter haben. CASSCF-Rechnungen berücksichtigen allerdings nur die Fastentartung energetisch ähnlicher Slater-Determinanten oder nichtdynamische Elektronenkorrelation, nicht jedoch die dynamische Korrelation, so daß eine weitere Verbesserung des Theorieniveaus genauere Ergebnisse liefern sollte. Wir haben daher in einem nächsten Schritt die Ener-

gien von **1** und **2** mit der CASPT2-Methode bestimmt, einer von Roos et al.<sup>[14]</sup> entwickelten Multireferenzversion der Störungstheorie zweiter Ordnung. Hierbei wurden alle Elektronen außer den 1s-Elektronen der Kohlenstoffatome korreliert, so daß sowohl der Multireferenzcharakter der Wellenfunktion als auch dynamische Elektronenkorrelationen berücksichtigt werden. Auf diesem höchsten ab-initio-MO-Niveau unserer Studie ist die delokalisierte,  $D_{2h}$ -symmetrische Form **1** von *s*-Indacen 3.1 kcal mol<sup>-1</sup> stabiler als ihr lokalisiertes  $C_{2h}$ -Gegenstück<sup>[15]</sup>.

Als zweiten Zugang haben wir die Dichtefunktionaltheorie mit einer LDA-Parametrisierung (LDA = Local density approximation) nach Vosko, Wilk und Nusair für das homogene Elektronengas<sup>[16]</sup> und mit nichtlokalen Gradientenkorrekturen nach Becke<sup>[17]</sup> für den Austausch und nach Perdew<sup>[18]</sup> für die Korrelation (LDA + BP) gewählt. In dieser Form des Funktionalen werden implizit nichtdynamische und dynamische Elektronenkorrelationen berücksichtigt. Während beispielsweise HF-Rechnungen Azulen falsch als lokalisierte,  $C_s$ -symmetrische Struktur voraussagen, ergeben Rechnungen auf der Basis der LDA mit nichtlokalen Korrekturen die korrekte, delokalisierte Struktur<sup>[19]</sup>. Ausgehend von den MP2/6-31G\*-optimierten Strukturen von **1** und **2** ergeben Geometrieeoptimierungen mit beiden Näherungsmethoden, LDA und LDA + BP, ausschließlich die delokalisierte Struktur **1**. Kein  $C_{2h}$ -symmetrisches, Struktur **2** entsprechendes Minimum wurde gefunden. Die Frequenzanalyse durch numerische Differentiation der analytischen Gradienten auf dem LDA + BP-Niveau zeigte, daß **1** tatsächlich eine Minimumsstruktur mit ausschließlich reellen Frequenzen ist.

Die Strukturparameter von geometrieeoptimiertem **1** auf dem MP2/6-31G\*- und dem LDA + BP-Niveau sind in Tabelle 1 zusammengefaßt und mit den Kristallstrukturen von 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-*s*-indacen verglichen. Obwohl die *tert*-Butylsubstituenten sicherlich die Struktur von 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-*s*-indacen beeinflussen, ist die Übereinstimmung von experimentellen und berechneten Daten exzellent. Die mittlere quadratische Abweichung für die C-C-Bindungen beträgt 0.005 Å (MP2) und 0.006 Å (LDA + BP), die Differenzen zwischen den Methoden sind nur marginal.

Da sowohl die konventionellen ab-initio-MO- als auch die Dichtefunktionalmethoden zur selben Antwort auf die Frage nach der Struktur von *s*-Indacen führen, stellen wir folgendes fest: Die Gleichgewichtsgeometrie von *s*-Indacen ist trotz dessen formaler Klassifizierung als (4n)-antiaromatisches System  $D_{2h}$ -

Tabelle 1. Berechnete Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **1** sowie Vergleich mit den Daten der Kristallstrukturanalyse von 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-*s*-indacen [8].

Parameter	MP2/6-31G*	LDA + BP/TZP	exp. [a]
C(1)-C(2)	1.404	1.408	1.406, 1.408
C(3)-C(3a)	1.429	1.427	1.434, 1.438
C(3a)-C(4)	1.397	1.401	1.394, 1.395
C(3a)-C(8a)	1.437	1.445	1.442
C(1)-H	1.087	1.091	
C(2)-H	1.085	1.089	
C(4)-H	1.092	1.095	
C(1)-C(2)-C(3)	108.6	108.5	110.8
C(2)-C(3)-C(3a)	108.5	108.7	106.8, 106.9
C(3)-C(3a)-C(8a)	107.2	107.1	107.6, 107.9
C(4)-C(3a)-C(8a)	120.9	120.9	120.4
C(3a)-C(4)-C(4a)	118.1	118.2	119.2
C(8a)-C(1)-H	125.5	125.5	
C(1)-C(2)-H	125.7	125.8	
C(3a)-C(4)-H	120.9	120.9	

[a] Da die Kristallstrukturanalyse keine exakte  $D_{2h}$ -Symmetrie ergab, wurden, wo nötig, zwei Werte für einen Parameter angegeben.

symmetrisch mit einem vollständig delokalisierten  $\pi$ -Elektronensystem. Daraus ergibt sich, daß die  $D_{2h}$ -Symmetrie von 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-*s*-indacen im Kristall keine Folge eines „eingefrorenen Übergangszustands“<sup>[8]</sup> ist, sondern der Grundzustandssymmetrie dieses Moleküls entspricht. Die hohe Reaktivität von *s*-Indacen und seine schwere Färbbarkeit liegen wahrscheinlich in dem deutlichen Singulett-Diradikalcharakter begründet.

Eingegangen am 15. Dezember 1993 [Z 6563]

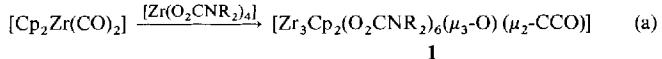
- [1] Übersicht über nichtbenzoide, polycyclische und konjugierte  $\pi$ -Elektronensysteme: K. Hafner, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 1041; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 165; *Pure Appl. Chem. Suppl.* **1971**, *2*, 1. Für eine neue, systematische theoretische Untersuchung nichtalternierender Kohlenwasserstoff- $\pi$ -Verbindungen, auch von *s*-Indacen, siehe: M. C. Böhm, J. Schütt, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 3674.
- [2] Wir verwenden den Begriff „delokalisiert“ in dem Sinn, daß nicht alternierend Einfach- und Doppelbindungen auftreten. Dies impliziert nicht, daß, wie im Benzol, alle C-C-Bindungen gleich sein müssen.
- [3] T. Nakajima, T. Saito, H. Yamaguchi, *Tetrahedron* **1964**, *20*, 2119.
- [4] K. Hafner, B. Stowaser, H.-P. Krimmer, S. Fischer, M. C. Böhm, H. J. Lindner, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 646; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 630.
- [5] C. Gellini, G. Cardini, P. R. Salvi, G. Marconi, K. Hafner, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 1286.
- [6] K. Hafner, K. H. Häfner, C. König, M. Kreuder, G. Ploss, G. Schulz, E. Sturm, K. H. Vöpel, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 35; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*, 123.
- [7] E. Heilbronner, Z.-Z. Yang, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 369; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 360; E. Heilbronner, *J. Chem. Educ.* **1989**, *66*, 471.
- [8] J. D. Dunitz, C. Krüger, H. Irngartinger, E. F. Maverick, Y. Wang, M. Nixdorf, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 387.
- [9] Die Hartree-Fock- und MP2-Rechnungen wurden mit dem Programmsystem Gaussian 92 [20] mit der 6-31G\* Basis durchgeführt. Für die CASSCF- und CASPT2-Energieberechnungen verwendeten wir dieselbe Basis und das MOLCAS-2-Programmpaket [21]. Die Zahl der Zustandsfunktionen in der CASSCF-Wellenfunktion war 56928 im Falle von **1** und 113456 im Falle von **2**. Da auf diesem Niveau keine Geometrieeoptimierungen möglich waren, wurden den CASSCF- und CASPT2-Rechnungen die MP2/6-31G\*-Geometrien zugrunde gelegt.
- [10] Die Dichtefunktionalrechnungen wurden mit ADF, Version 1.0.2 [22] durchgeführt. Eine nicht kontrahierte Triple- $\zeta$ -STO-Basis mit einer zusätzlichen 3d- und einer 4f-Polarisationsfunktion für Kohlenstoff (2p und 3d für Wasserstoff) wurde verwendet (TZP). Die 1s-Elektronen der Kohlenstoffatome wurden im Rahmen der Frozen-core-Näherung behandelt. Die molekulare Elektronendichte wurde in jeder SCF-Iteration durch einen Hilfsbasissatz aus s-, p-, d-, f- und g-STO-Funktionen angepaßt.
- [11] Auf dem HF/6-31G\*-Niveau ist **2** 9.2 kcal mol<sup>-1</sup> stabiler als **1**;  $E_{\text{tot}}(2) = -459.00322$  Hartree.
- [12] Auf dem MP2/6-31G\*-Niveau ist **2** 0.7 kcal mol<sup>-1</sup> stabiler als **1**;  $E_{\text{tot}}(2) = -460.52091$  Hartree.
- [13] Die Gesamtenergie von **2** beträgt auf diesem Niveau -459.16212 Hartree.
- [14] K. Anderson, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej, K. Wolinski, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5483; K. Anderson, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 1218.
- [15] Die Gesamtenergie von **1** beträgt auf diesem Niveau -460.53367 Hartree.
- [16] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
- [17] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 2398.
- [18] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- [19] N. C. Handy, persönliche Mitteilung; N. C. Handy, R. D. Amos, *Science*, im Druck.
- [20] 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 92*, Rev. A; Gaussian Inc. Pittsburgh, PA, **1992**.
- [21] K. Andersson, M. R. A. Blomberg, M. P. Fülscher, V. Kellö, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, J. Noga, J. Olsen, B. O. Roos, A. J. Sadlej, P. E. M. Siegbahn, M. Urban, P.-P. Widmark, *MOLCAS*, Version 2, University of Lund, Sweden, **1991**.
- [22] G. te Velde, E. J. Baerends, *Amsterdam Density Functional (ADF)*, Release 1.0.2, Dept. of Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, **1993**.

**[Zr<sub>3</sub>Cp<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CNiPr<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(μ<sub>3</sub>-O)(μ<sub>2</sub>-CCO)], der erste strukturell charakterisierte Ketenylden-Komplex; ein Modell für die reduktive CO-Spaltung an Metallocerflächen\*\***

Fausto Calderazzo, Ulli Englert, Alessandro Guarini, Fabio Marchetti, Guido Pampaloni\*, und Annalaura Segre

Die Knüpfung von C-C-Bindungen ausgehend vom C<sub>1</sub>-Reservoir Kohlenmonoxid ist eine Grundreaktion der metallorganischen Chemie. Die reduktive Kupplung von CO zu Bausteinen, die C-C-Mehrfachbindungen enthalten, ist bekannt<sup>[11]</sup>. In diesen Reaktionen wird der Sauerstoff der CO-Moleküle vollständig auf ein frühes Übergangsmetall-, ein Lanthanoid- oder ein Actinoid-Kation übertragen. Mit Alkalimetallen oder ihren Lösungen bilden sich bei der Reduktion von Kohlenmonoxid dagegen (CO)<sub>n</sub><sup>m-</sup>-Verbindungen mit  $n = m = 2$ <sup>[21]</sup>,  $n = 4$ ,  $m = 2$ <sup>[3]</sup>;  $n = m = 6$ <sup>[4]</sup>. Unseres Wissens ist nur ein Beispiel für die Reduktion von CO zu einem Ketenylden-Liganden beschrieben<sup>[5a]</sup>: [Ta(tBu<sub>3</sub>SiO)<sub>3</sub>] reagiert mit CO bei niedrigen Temperaturen und Drücken zu einem nahezu äquimolaren Gemisch von [TaO(tBu<sub>3</sub>SiO)<sub>3</sub>] und [Ta(CCO)(tBu<sub>3</sub>SiO)<sub>3</sub>], wobei die spektroskopischen Daten für letzteren, nicht isolierbaren Komplex die Koordination eines endständigen Ketenylden-Liganden belegen. [Sm(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>] soll mit CO die metallsubstituierte Ketencarbonsäure [Sm<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>CCCO)(thf)<sub>2</sub>]<sup>[5b]</sup> ergeben.

In Weiterführung unserer Untersuchungen über Redoxreaktionen von *N,N*-Dialkylcarbamato-Übergangsmetallkomplexen<sup>[6]</sup> berichten wir hier<sup>[7]</sup> über die Umsetzung von [Cp<sub>2</sub>Zr(CO)<sub>2</sub>] mit [Zr(O<sub>2</sub>CNR<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] (*R* = Et, *i*Pr) in siedendem Toluol, die farblose Kristalle der diamagnetischen Verbindungen **1a** (*R* = Et) und **1b** (*R* = *i*Pr) in befriedigenden Ausbeuten ergibt [Gl. (a)].



Die Verbindungen **1** sind in aliphatischen Kohlenwasserstoffen schlecht, in aromatischen Kohlenwasserstoffen und THF in geringem Umfang löslich. Charakteristisch für die  $\mu$ -Ketenylden-Komplexe **1** ist eine scharfe Absorptionsbande im IR-Spektrum bei 2013 cm<sup>-1</sup> (in Toluol als Lösungsmittel oder als Nujol-Verreibung), die sich bei einem Markierungsexperiment ausgehend von [Cp<sub>2</sub>Zr(<sup>13</sup>CO)<sub>2</sub>] und [Zr(O<sub>2</sub>CNiPr<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] nach 1951 cm<sup>-1</sup> verschiebt. Dieser Befund zeigt, daß die Kohlenstoffatome des verbrückenden Ketenylden-Liganden aus den Carbonylgruppen des Zirconium(II)-Komplexes stammen. In einem Kontrollversuch zwischen [Cp<sub>2</sub>Zr(CO)<sub>2</sub>] und [Zr(O<sub>2</sub><sup>13</sup>CNiPr<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] wird keine Verschiebung dieser Bande bei 2013 cm<sup>-1</sup> beobachtet.

[\*] Prof. G. Pampaloni, Prof. F. Calderazzo, Dr. F. Marchetti  
Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale  
Sezione di Chimica Inorganica  
Via Risorgimento 35, I-56126 Pisa (Italien)  
Telefax: Int. + 50/20237

Dr. U. Englert  
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen  
Dr. A. Guarini  
ENICHEM, Istituto Guido Donegani, Novara (Italien)  
Dr. A. Segre  
Istituto C. N. R. di Strutturistica Chimica „G. Giacometti“, I-00016 Monterotondo Stazione, Roma (Italien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR, Roma), Progetto Finalizzato Chimica Fine II, gefördert. Die Autoren danken Prof. A. Zecchina, Universität di Torino, für hilfreiche Diskussionen.