

graphic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

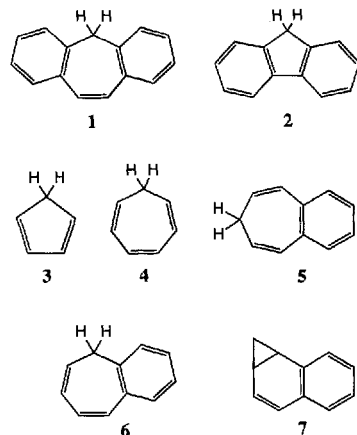
- [7] K. Shelly, T. Bartzak, W. R. Scheidt, C. A. Reed, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4325–4330.
 [8] Der Abstand zwischen N-Atomen und Porphyrinzentrum in [Fe(tpP)-(CB₁₁H₁₂)] ist zwar kürzer (1.955 Å), aber das Porphyringerüst ist auch deutlich stärker gewellt [4]. Das unterschiedliche Ausmaß dieser Verzerrung erschwert den direkten Vergleich der Mittelpunkt-N- und Fe-N-Abstände verwandter Porphyrinatoeisen(III)-Verbindungen.
 [9] M. M. Williamson, C. L. Hill, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2836–2841.
 [10] W. R. Scheidt, Y. J. Lee, *Struct. Bonding (Berlin)* **1987**, *64*, 1–70.
 [11] J. F. Kirner, C. A. Reed, Y. J. Lee, W. R. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1093–1101.

CH-Acidität im angeregten Zustand: theoretische Untersuchungen an Suberen und Cycloheptatrien

Hans-Martin Steuhl und Martin Klessinger*

Professor Wolfgang Lüttke zum 75. Geburtstag gewidmet

Die Anionen von Cyclopentadien und Cycloheptatrien haben ein cyclisch-konjugiertes π -System mit $4N + 2$ bzw. $4N$ Elektronen und sind daher im Grundzustand aromatisch bzw. antiaromatisch. Die Annahme^[1], daß im Grundzustand antiaromatische Carbanionen im angeregten Zustand gegenüber solchen, die im Grundzustand aromatisch sind, stabilisiert werden, wird durch den kürzlich festgestellten Befund bestätigt, daß die benzyliche C-H-Bindung in Suberen **1** sehr viel leichter photochemisch heterolysiert wird als die in Fluoren **2**^[2,3]. Diese Annahme wird durch die in Abbildung 1 dargestellten Korrelationsdiagramme für die Deprotonierung der Stammkohlenwasserstoffe Cyclobutadien **3** und Cycloheptatrien **4** gestützt.



Während **1** im angeregten Singulett-Zustand durch Wasser als Base zum kurzlebigen Suberenyl-Anion deprotoniert wird, kommt es bei Bestrahlung von **4** zu einer sigmatropen [1,7]H-Verschiebung^[4] und einem intramolekularen Ringschluß zum Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien^[5]. Wie **4** sind auch die Benzoderivate **5** und **6** nicht CH-acide; die Bestrahlung dieser Verbindungen liefert ausschließlich das Umlagerungsprodukt **7**^[6]

[*] Prof. Dr. M. Klessinger, Dipl.-Chem. H.-M. Steuhl
 Organisch-chemisches Institut der Universität
 Corrensstraße 40, D-48149 Münster
 Telefax: Int. + 251/83-9772

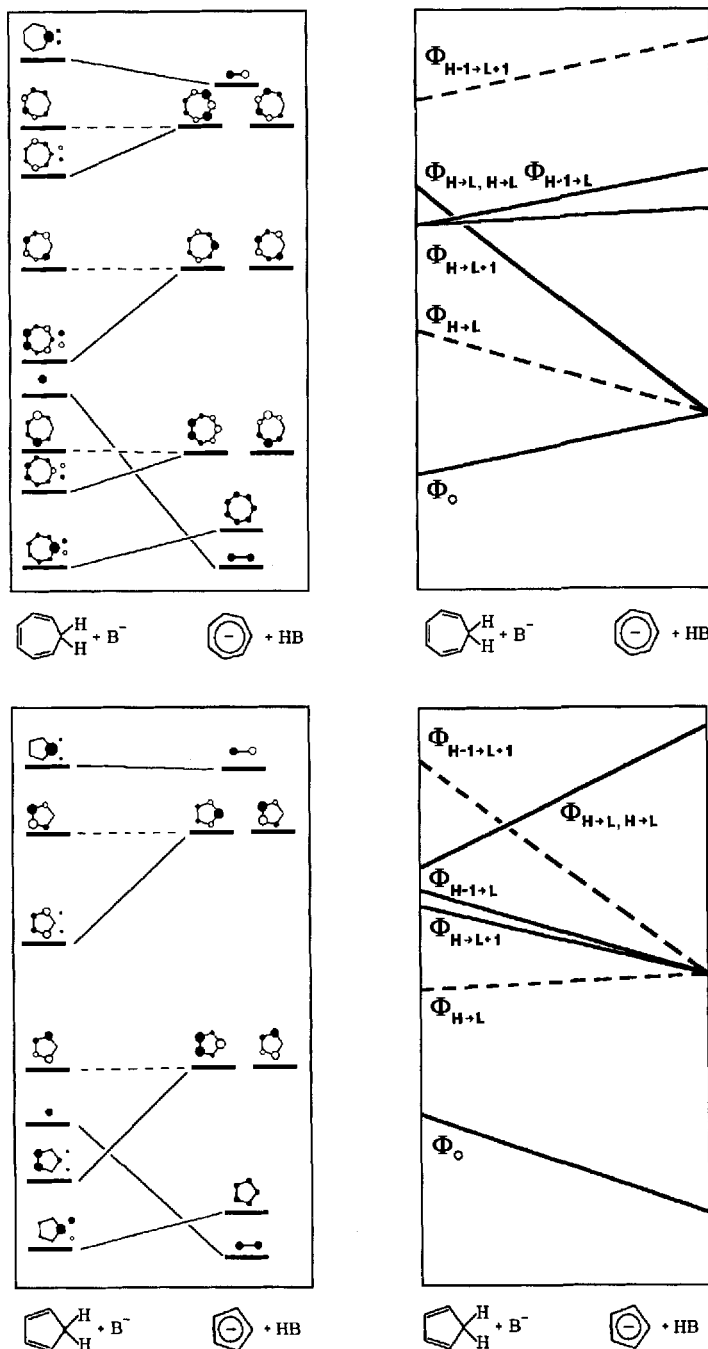


Abb. 1. Natürliche-Orbitale-Korrelationsdiagramme (links) und Konfigurations-Korrelationsdiagramme (rechts) für die Deprotonierung von Cycloheptatrien (oben) und Cyclopentadien (unten).

in guter Ausbeute. Als möglicher Grund für die von **1** verschiedene Photoreaktivität dieser Verbindungen wurde die größere strukturelle Flexibilität von **5** und **6** angeführt^[1,6], aber auch die unterschiedlichen geometrischen oder elektronischen Strukturen der angeregten Zustände dieser Verbindungen kann als Erklärung herangezogen werden. Um zwischen diesen Möglichkeiten zu unterscheiden und die CH-Acidität des Suberens im angeregten Zustand zu erklären, haben wir MNDQC-Cl-Rechnungen^[7] für **1** und **4** sowie für deren Anionen im Grundzustand und in den zwei tiefsten angeregten Singulett-Zuständen durchgeführt.

Die optimierten Strukturen für die drei Singulett-Zustände S_0 , S_1 und S_2 von **1** und **4** sind in Abbildung 2 dargestellt.

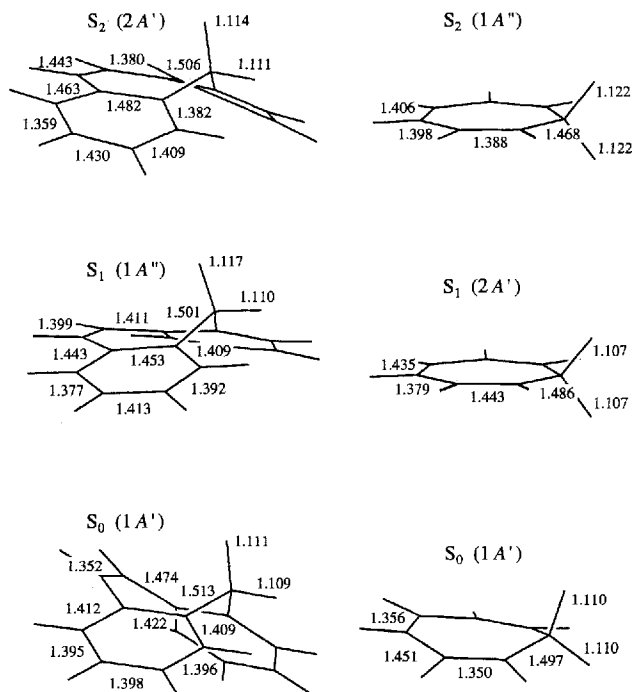


Abb. 2. Optimierte Strukturen für den Grundzustand und die tiefsten angeregten Singulett-Zustände von Suberen **1** (links) und Cycloheptatrien **4** (rechts). MNDOC-CI-Ergebnisse unter Berücksichtigung aller Einfach- und Doppelanregungen bezüglich der wichtigsten Konfigurationen (vgl. Tabelle 1) innerhalb des Orbitalraumes HOMO-4 bis LUMO + 4 für **1** und HOMO-2 bis LUMO + 2 für **4**. Für die Optimierung des A' -Zustandes von **1** wurde die CI durch die Wahl der Anregungsindizes 9/9[7b] weiter eingeschränkt. Die Schwingungsanalyse ergab, daß alle stationären Punkte echte Minima sind.

Während **4** nach den Ergebnissen der Rechnungen in allen drei Zuständen planar oder nahezu planar ist^[8], weicht die Struktur von **1** in allen drei Zuständen stark von der Planarität ab. Demzufolge unterscheiden sich die beiden Methylenwasserstoffatome in **1** deutlich sowohl in ihrer chemischen Umgebung als auch in ihrer Ladung. Allerdings sind die Strukturen der angeregten Zustände von **1** sehr flexibel; so ist im S_1 -Zustand die Energiedifferenz zwischen der planaren Form und der Gleichgewichtskonformation kleiner als 4 kcal mol⁻¹. Eine Abschätzung der Aciditätsänderung ΔpK_a bei der Anregung von **1** und **4** anhand der Bildungswärmen des Grundzustandes und des angeregten Zustandes sowie der entsprechenden Größen für die Anionen liefert für beide Paare ähnliche Werte ($\Delta pK_a(\mathbf{1}) = -52$; $\Delta pK_a(\mathbf{4}) = -47$). Folglich läßt sich das unterschiedliche photochemische Verhalten von **1** und **4** weder auf die Struktur noch auf die Acidität der angeregten Zustände zurückführen.

Anhand der Wellenfunktionen (Tabelle 1) wird dagegen deutlich, daß sich die Elektronenstruktur des tiefsten angeregten

Tabelle 1. Vertikale und adiabatische Anregungsenergien [kcal mol⁻¹] von Suberen **1** und Cycloheptatrien **4** [a].

angeregter Zustand [b]	Wellenfunktion [c]	1		4	
		ΔE_{vert}	ΔE_{ad}	ΔE_{vert}	ΔE_{ad}
A''	$\Phi_{H \rightarrow L}$	98.8	87.5	91.0	84.0
A'	$\Phi_{H \rightarrow L, H \rightarrow L+1}$	102.1	94.1	91.4	69.2
	$\Phi_{H \rightarrow L+1}, \Phi_{H \rightarrow L+2}$				

[a] MNDOC-CI-Einzelpunktrechnungen an den optimierten Geometrien unter Berücksichtigung der Einfach- und Doppelanregungen bezüglich aller fünf Referenzkonfigurationen (Φ_0 , $\Phi_{H \rightarrow L}$, $\Phi_{H \rightarrow L+1}$, $\Phi_{H \rightarrow L+2}$ und $\Phi_{H \rightarrow L+3}$) innerhalb des in der Legende zu Abbildung 2 beschriebenen Orbitalraumes (I: 1439 Konfiguration, 4: 126 Konfigurationen). [b] Die berechneten Grundzustandsenergien sind $\Delta H_f(\mathbf{1}) = 138.6$ und $\Delta H_f(\mathbf{4}) = 65.8$ kcal mol⁻¹. [c] Hauptbeiträge zur jeweiligen CI-Wellenfunktion.

Singulett-Zustandes von **1** deutlich von der des entsprechenden Zustands von **4** unterscheidet. Während der tiefste angeregte Singulett-Zustand von **4** die gleiche Symmetrie hat wie der Grundzustand (A' in der Punktgruppe C_7), weist er in **1** eine andere Symmetrie (A'') auf. Die Reihenfolge der vertikal angeregten Zustände ist dagegen bei beiden Molekülen gleich: Der A'' -Zustand (S_1) liegt energetisch unterhalb des A' -Zustandes (S_2) (Tabelle 1). Daher muß bei der Relaxation des angeregten Zustandes von **4** eine Zustandskreuzung auftreten; in Abbildung 3 sind die Energien der drei tiefsten Singulett-Zustände

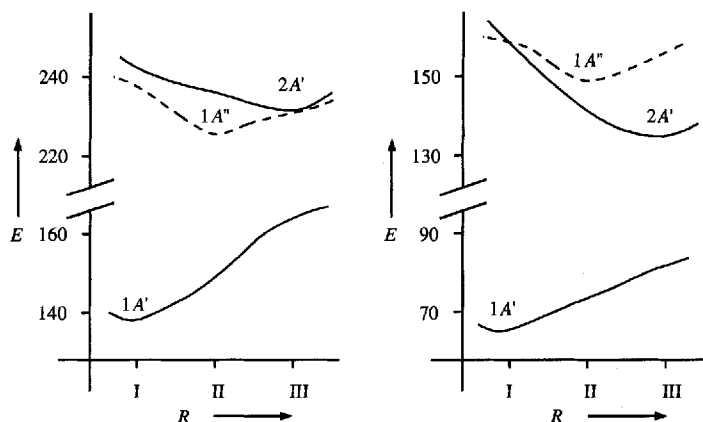


Abb. 3. Energien E [kcal mol⁻¹] der drei tiefsten Singulett-Zustände des Suberens **1** (links) und des Cycloheptatriens **4** (rechts) in Abhängigkeit von der Relaxation des angeregten Zustandes (R). Die Energien wurden für die $1A'$ -Grundzustandsgeometrie (I) sowie für die Geometrien des $1A'$ - (II) und des $2A'$ -Zustandes (III) berechnet.

von **1** und **4** in Abhängigkeit von der Geometrie dargestellt. Das unterschiedliche photochemische Verhalten von Cycloheptatrien **4** und seinen Derivaten einerseits sowie von Suberen **1** andererseits beruht also darauf, daß die Photoreaktionen von angeregten Zuständen mit unterschiedlichen Elektronenstrukturen ausgehen. Während **4** sich bereits unmittelbar nach der vertikalen Anregung in den HOMO \rightarrow LUMO ($H \rightarrow L$)-angeregten A'' -Zustand infolge der Zustandskreuzung in einem angeregten A' -Zustand befindet, der im wesentlichen durch eine Mischung der Konfigurationen $\Phi_{H \rightarrow L}$, $H \rightarrow L+1$, $\Phi_{H \rightarrow L+1}$ und $\Phi_{H \rightarrow L+2}$ beschrieben wird, relaxiert **1** zum HOMO \rightarrow LUMO-angeregten A'' -Zustand. Nur für diesen Zustand ist CH-Acidität zu erwarten, wie aus dem Konfigurations-Korrelationsdiagramm für die Deprotonierung von **4** in Abbildung 1 daran zu sehen ist, daß die Reaktion nur für $\Phi_{H \rightarrow L}$ elektronisch erlaubt ist.

Demnach weist Suberen **1** die erwartete photochemische Reaktivität auf, nicht aber Cycloheptatrien **4**, denn hier findet wegen einer konischen Durchdringung der A'' - und A' -Energiehyperflächen ein schneller Übergang in den A' -Zustand statt, von dem aus eine effiziente [1,7]H-Verschiebung eintritt. Dieses Ergebnis stimmt sehr gut damit überein, daß der vertikal angeregte Zustand von **4** innerhalb von ca. 25 fs depopuliert wird^[11], während der Grundzustand von **4** erst 26 ps nach der Anregung wieder erreicht wird^[12]. Es bestätigt zugleich das vorgeschlagene Modell^[12], mit dem dieser drastische Zeitunterschied von drei Größenordnungen erklärt wird. Darüber hinaus ist dies auch ein Hinweis darauf, daß die Energiedifferenz von nur 0.4 kcal mol⁻¹, die für die vertikalen Anregungsenergien von **4** berechnet wurden, trotz der Vorbehalte hinsichtlich der Absolutgenauigkeit semiempirischer Rechnungen signifikant ist.

Die CH-Acidität von **1** im angeregten Zustand könnte aber auch darauf beruhen, daß die Photoreaktionen wie die bei **4-6**

energetisch zu ungünstig sind, da das Intermediat nicht rearomatisieren kann^[13]. Dies ist jedoch schwer mit dem experimentellen Befund, daß die [1,7]H-Verschiebung vom totalsymmetrischen Zustand ausgeht, und mit der Tatsache, daß bei **1** kein tiefliegender Zustand dieser Symmetrie existiert, in Einklang zu bringen.

Weitere Untersuchungen der strukturellen und elektronischen Voraussetzungen für das Auftreten von CH-Acidität im angeregten Zustand sind im Gange.

Eingegangen am 4. Juni 1994 [Z 6998]

- [1] P. Wan, D. Shukla, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 571–584.
- [2] P. Wan, E. Krogh, B. Chak, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4073–4074.
- [3] D. Budac, P. Wan, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 887–894.
- [4] W. R. Roth, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 921–922; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, 75, 688.
- [5] W. G. Dauben, B. Cargill, *Tetrahedron* **1961**, 12, 186–189.
- [6] P. Wan, D. Budac, M. Earle, D. Shukla, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8048–8054.
- [7] MNDOC-CI = modified neglect of diatomic overlap correlation, configuration interaction; a) W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 1413–1420; A. Schweig, W. Thiel, *ibid.* **1981**, 103, 1425–1431; b) M. Reinsch, U. Höweler, M. Klessinger, *J. Mol. Struct.* **1988**, 167, 301–306; c) M. Klessinger, T. Pötter, C. van Wüllen, *Theor. Chim. Acta* **1990**, 80, 1–17.
- [8] Aus ab-initio-Rechnungen^[9] und Elektronenbeugungsexperimenten^[10] ist bekannt, daß **4** im Grundzustand eine Wannenform aufweist und die Energiebarriere der Inversion über einen planaren Übergangszustand 5.7 kcal mol⁻¹ beträgt. Diese Ergebnisse können mit der MNDOC-CI-Methode nur durch eine Ausdehnung des Orbitalraumes für die CI über die π -Orbitale hinaus bestätigt werden.
- [9] S. Saebø, J. E. Boggs, *J. Mol. Struct.* **1982**, 87, 365–373.
- [10] M. Traetteberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 4265–4270.
- [11] P. M. Borell, H. G. Löhmansröben, K. Luther, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 136, 371–376.
- [12] P. J. Reid, S. D. Wickham, R. A. Mathies, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 5720–5724; P. J. Reid, A. P. Shreve, R. A. Mathies, *ibid.* **1993**, 97, 12691–12699.
- [13] Wir danken einem der Gutachter für den Hinweis auf diese Erklärungsmöglichkeit für das unterschiedliche photochemische Verhalten von **1** und **4**.

[(CpNi)₂(Cp*Al)₂]: Cp*Al als verbrückender Zweielektronen-Ligand**

Carsten Dohmeier, Harald Krautscheid und Hansgeorg Schnöckel*

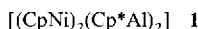
Professor Gerhard Fritz zum 75. Geburtstag gewidmet

Vor etwa 40 Jahren berichteten Ziegler und Holzkamp erstmals über den Nickel-Effekt^[1]. Sie stellten fest, daß Ni-Verbindungen die Aufbaureaktion, d. h. die Polymerisation von Ethylen in Gegenwart von [Et₃Al] beeinflussen. Diese Entdeckung war Ausgangspunkt für die intensive Erforschung der Ziegler-Natta-Katalysatoren.

Verbindungen mit direkten Bindungen zwischen den Metallatomen der Katalysatorkomponenten (Al-Übergangsmetall) wurden bislang selten beschrieben^[2]. Im Ni/Al-System sind unseres Wissens bisher keine mit Beugungsmethoden charakterisierten Molekülverbindungen mit dem Strukturelement Ni-Al bekannt^[3], obwohl sie im Zusammenhang mit dem Mechanis-

mus des Nickel-Effektes diskutiert werden^[4]. Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Reaktivität der Verbindungen von einwertigem Aluminium fanden wir nun einen einfachen Zugang zu Molekülen dieses Typs.

Unter Nutzung der Reduktionskraft von gelöstem [(Cp*Al)₄] kann durch Reaktion mit [Cp₂Ni] der rotbraune Komplex **1**



synthetisiert werden, der nur geringfügig luft- und feuchtigkeitsempfindlich ist. Scharfe ¹H- und ¹³C-NMR-Resonanzsignale in dem für diamagnetische Verbindungen typischen Verschiebungsbereich belegen die diamagnetische Natur von **1**. Im Massenspektrum wird das Molekülion als Basispeak detektiert. **1** ist demnach thermisch unerwartet stabil.

Sämtliche spektroskopischen Befunde legen für **1** eine Struktur nahe, die sich von dem schon seit längerem bekannten Carbonylkomplex **2**^[5] dadurch ableitet, daß CO-Liganden gegen Cp*Al-Einheiten ersetzt werden. Diese Hypothese wurde durch die Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Abb. 1)^[6].

Von den Metallatomen werden zwei Ni₂Al-Dreiringe gebildet, die einen Diederwinkel von 104.76(9)° einschließen. Demnach führt die „Substitution“ von zwei Cp*Al-Einheiten in der tetraedrischen Verbindung **3**^[7]



durch zwei CpNiGruppen zur Öffnung einer Tetraederkante. Dies entspricht den Erwartungen, denn jede CpNi-Einheit (islobal zu CH) kann für die Bindungen im Ni₂Al₂-Gerüst ein Elektron mehr als eine Cp*Al-Gruppe zur Verfügung stellen. Es

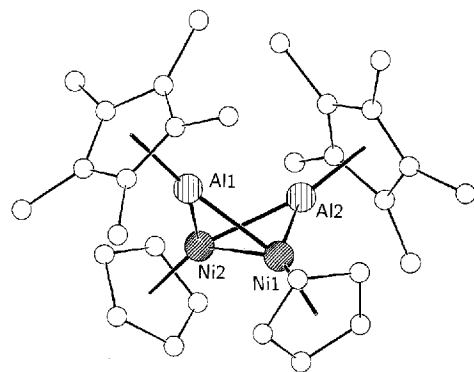


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** (H-Atome nicht abgebildet). Ausgewählte Abstände [pm] (d_{min} , d_{max} , \bar{d}) und Winkel [°]: Ni1–Ni2 248.6(2), Al1...Al2 302.4(3), Al–Ni 227.4(2), 228.3(2), 227.8, Al–C₆₀ 224.1(7), 226.8(7), 225.3, Ni–C₆₀ 208.2(8), 218.7(8), 213.1; Ni1–Al1–Ni2 66.04(7), Al2–Ni1–Al1 83.22(8), Al2–Ni2–Ni1 56.91(7), Ni1–Al1–Al2 48.35(7).

liegt daher nahe, zwischen den Ni- und Al-Atomen Zweielektronen-Zweizentren-Bindungen zu formulieren. Eine Folge ist die deutliche Schwächung der Al–Al-Wechselwirkungen: der Al...Al-Abstand in **1** (302.4(3) pm) ist gegenüber dem in **3** um etwa 26 pm vergrößert, und die Ebenen der Cp*-Ringe sind im Unterschied zu denen im Tetraeder von **3** nahezu senkrecht zur Ni₂Al-Ebene angeordnet.

Die Ni–Al-Bindungslängen in **1** betragen 227.4(2)–228.3(2) pm, sie sind also etwa 16 pm kürzer als der entsprechende Abstand in der intermetallischen Verbindung NiAl

* Prof. Dr. H. Schnöckel, Dr. C. Dohmeier, Dr. H. Krautscheid
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Geb. 30.45, D-76128 Karlsruhe
Telefax: Int. +721/608-4854

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.