

- [16] Die Probe mit der längsten Expositionszeit (8 d) enthält immer noch etwa  $\approx 10\%$   $\text{H}_2^{16}\text{O}$  (also nur  $90\%$   $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ). Für das Wasserreservoir unter der Probe wurde ein  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ -Gehalt von  $\approx 8\%$  bestimmt. Da sich die  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Verhältnisse von Wasserreservoir und Probe kaum unterschieden, ist der tatsächliche Austausch in der Probe höher als  $90\%$ .
- [17] Dies bedeutet, daß ein Wassermolekül zwischen zwei H-(oder D-)Transferprozessen eine große Anzahl von Diffusionsprüngen durchführt. Die dabei zurückgelegte Wegstrecke ist groß gegen die Sprungweite, muß aber noch nicht „makroskopisch“ sein. Es ist vielmehr anzunehmen, daß ein Wassermolekül auf seiner Reise von der Kristalloberfläche ins Innere viele H-(oder D-)Transferprozesse erfährt.
- [18] P. C. Manor, W. Saenger, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 3630–3639.
- [19] D. Eisenberg, W. Kauzmann, *The Structure and Properties of Water*, Clarendon, Oxford, 1969.

## Kristallographischer Nachweis der Cyclohexatrien-Struktur von Tris(bicyclo[2.1.1]hexeno)benzol: Bindungslängenalternanz nach Widerlegung der Mills-Nixon-Theorie\*\*

Hans-Beat Bürgi\*, Kim K. Baldrige, Kenneth Hardcastle, Natia L. Frank, Peter Gantzel, Jay S. Siegel\* und Joseph Ziller

Seit mehr als 60 Jahren schreiben Chemiker Bindungslängenalternanz in benzoiden Verbindungen dem Mills-Nixon-Effekt zu<sup>[1]</sup>. Ursprünglich war diese Theorie ein Versuch, die beobachtete Regioselektivität der elektrophilen Substitution an Tetralin und Indan strukturell zu erklären. Mills und Nixon gründeten ihren Vorschlag auf das inkorrekte Oszillationsmodell für Benzol von Kekulé, wonach zwei Cyclohexatriene mit  $D_{3h}$ -Symmetrie im Gleichgewicht vorliegen, das durch geeignete Substituenten auf eine Seite gezogen werden kann. Da die Bindungslängen und -winkel in diesem Modell durch van't Hoff-Tetraeder vorgegeben sind und die Ringspannung durch die Theorie von Baeyer beschrieben wird<sup>[2]</sup>, ergeben sich aus dem Mills-Nixon-Postulat starke Implikationen für die Struktur. Besonders für Indan und verwandte anellierte Benzolderivate wurden cyclohexatrienartige Strukturen vorhergesagt, in denen Doppelbindungen an den zum Fünfring exocyclischen Positionen vorliegen; allerdings gab es damals keine experimentellen Strukturdaten zur Stützung dieser Spekulationen.

[\*] Prof. Dr. H.-B. Bürgi  
Laboratorium für Chemische und Mineralogische Kristallographie  
der Universität  
CH-3012 Bern (Schweiz)

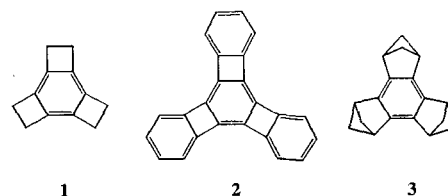
Prof. J. S. Siegel, N. L. Frank, P. Gantzel  
Department of Chemistry, University of California-San Diego  
La Jolla, CA 92093-0358 (USA)  
Telefax: Int. + 619/534-5383

K. K. Baldrige  
San Diego Supercomputer Center, San Diego, CA (USA)  
Dr. K. Hardcastle  
Department of Chemistry, California State University-Northridge  
Northridge, CA (USA)

Prof. Dr. J. Ziller  
Department of Chemistry, University of California-Irvine  
Irvine, CA (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch die National Science Foundation (CHE9307582; ASC-8902827), die Alfred P. Sloan Foundation (J. S. S.) und den Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (H. B. B.) sowie das San Diego Supercomputer Center (Rechenzeit am Supercomputer) unterstützt.

Wegen der falschen Voraussetzungen des Postulats ist es nicht richtig, Bindungsalternanzen in benzoiden Verbindungen im Sinne der Theorie von Mills und Nixon zu interpretieren. Trotzdem hat die Vorstellung von Bindungslängenänderungen in Benzol, die durch Winkelspannungen verursacht werden, auch ohne experimentelle Befunde nach wie vor Bestand<sup>[3]</sup>. Semiempirische Studien<sup>[4]</sup> und Rechnungen mit minimalen Basissätzen<sup>[5]</sup> ergaben, daß Bindungslängenalternanzen bei trisaniellierten Benzolen verbreitet sind, wobei die exocyclischen Bindungswinkel signifikant und für Tris(cyclobuteno)benzol **1** sogar extrem von  $120^\circ$  abweichen. Die experimentellen Strukturbestimmungen von gespannten monocyclisch anellierten Benzolen wie **1**<sup>[6]</sup> lieferten allerdings keinen Beweis für diesen Effekt. Tatsächlich ist eine signifikante Bindungslängenalternanz in benzoiden Verbindungen bislang nicht experimentell dokumentiert<sup>[9]</sup>, wenn man von Verbindungen wie Starphenylen **2**<sup>[7]</sup> absieht, wo starke  $\pi$ -Effekte eine Rolle spielen<sup>[8]</sup>. Ab-initio-Rechnungen auf dem Hartree-Fock-6-31G(D)- oder einem höheren Niveau ergaben für Tris(bicyclo[2.1.1]hexeno)benzol **3** eine einzigartig star-



ke Bindungslängenalternanz<sup>[10]</sup>. Die vorliegende Kristallstrukturuntersuchung von **3** ist mit diesen Rechnungen in Einklang und deutet auf einen „Bicyclen-Spannungseffekt“ hin, der eindeutig nicht auf den Mills-Nixon-Effekt zurückgeführt werden kann.

Die Wittig-Trimerisierung von 2-Chlorbicyclo[2.1.1]hex-2-en lieferte **3** in schlechter Ausbeute, aber isolierbarer Menge. Einkristalle von **3** wurden durch langsame Verdunstung bei Raumtemperatur aus Benzol gezüchtet<sup>[11]</sup>. Das Kristallgitter ist aus translationssymmetrischen Molekülschichten aufgebaut. Die Stapelung der Schichten führt allerdings zu Abweichungen von der Translationssymmetrie und somit zu einer Ordnungs/Fehlordnung-Kristallstruktur (OD-Struktur)<sup>[12]</sup>. Daher können zwar die Molekülstruktur von **3** und die Beziehungen zwischen nächsten Nachbarn aus den Beugungsdaten bestimmt werden, nicht aber die Kristallpackung als Ganzes.

**3** ist der erste einkernige, benzoide Kohlenwasserstoff mit echter Cyclohexatrienstruktur. Der innere Ring ist planar, und alle inneren Winkel betragen  $120^\circ$  (Abb. 1); dennoch unterscheiden sich die beiden nichtäquivalenten Bindungen im Benzolring um  $0.089 \text{ \AA}$  ( $1.438(5) - 1.349(6) \text{ \AA}$ ). Diese Längen entsprechen Pauling-Bindungsordnungen von 1.86 und

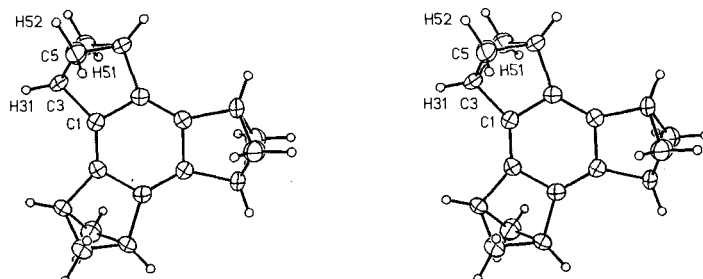


Abb. 1. Stereoansicht von **3** entlang der dreizähligen Symmetrieachse.

1.39 für die kürzere bzw. die längere Bindung<sup>[13]</sup>. Es besteht also ein Unterschied von nahezu 0.5 zwischen den Bindungsordnungen. Zum Vergleich: Der Unterschied zwischen den Bindungsordnungen beträgt 0.75 für die Bindungen im zentralen Ring von **2** und ist kleiner als 0.1 in **1**. Obwohl die durchschnittliche Bindungslänge von 1.394 Å im Cyclohexatrien **3** mit der in hexasubstituierten Benzolen ( $1.397 \pm 0.009$  Å)<sup>[14]</sup> übereinstimmt, ist die *endo*-Bindung mehr als  $4\sigma$  länger und die *exo*-Bindung mehr als  $4\sigma$  kürzer<sup>[9]</sup>. Daher wäre jede dieser Bindungslängen für sich schon bemerkenswert. Die radiale Bindung von C(arom.) zu C(Methin) ist mit 1.514(3) Å ebenso wie die C(Methin)-C(Methin)-Bindung im Vierring (1.558(8)) von erwarteter Länge<sup>[15]</sup>. Durch die bicyclische Anellierung wird der Winkel C(arom.)-C(arom.)-C(Methin) auf 102.3(2)° eingeschränkt, und diese Winkelverzerrung hängt vermutlich mit der Bindungsalternanz zusammen<sup>[16]</sup>.

Ab-initio-Rechnungen auf dem Hartree-Fock-6-31G(D)-oder einem höheren Niveau sowie Lokale-Dichte-Funktionaltheorie(LDF)-Rechnungen ergaben eine signifikante Bindungsalternanz in **3** (Abb. 2; Tabelle 1)<sup>[17–23]</sup>. Plausible Struk-

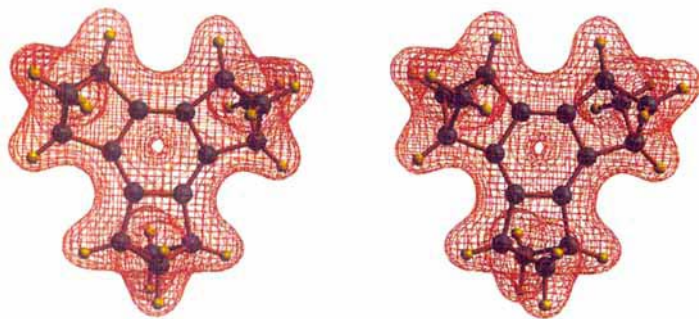


Abb. 2. Stereoansicht der berechneten Struktur von **3** (Nichtlokale-Dichte-Funktionaltheorie). Das Netz stellt die Elektronendichtekontur mit dem Wert  $0.033 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$  dar.

Tabelle 1. Ausgewählte kristallographisch sowie durch Rechnungen erhaltene Bindungslängen und -winkel in **3**.

Methode	C(1)-C(1')[ <i>endo</i> ]	C(1)-C(1')[ <i>exo</i> ]	C(1')-C(1)-C(3)[ <i>endo</i> ]
Kristallstrukturanalyse	1.438(5)	1.349(6)	102.3(2)
6-31G(D)	1.440	1.344	101.8
TZV(D)	1.442	1.340	101.8
MP2/6-31G(D)	1.430	1.373	102.1
LDF (lokal)	1.433	1.356	101.8
LDF (nichtlokal)	1.431	1.353	102.5

turen werden sowohl mit gradientenkorrigierten LDF-Methoden, bei denen die Elektronenkorrelation automatisch berücksichtigt wird, als auch mit dem Hartree-Fock-6-31G(D)-Basisatz erhalten. Mit minimalen Basisätzen oder semiempirischen quantenmechanischen Methoden wird die Lokalisation der Bindungen überschätzt. Eine solche Bevorzugung der Bindungslokalisierung bei Rechnungen mit minimalen Basisätzen fiel bereits in einer theoretischen Untersuchung der hypothetischen all-*cis*-Konformation von Cyclodecapentaen auf<sup>[24]</sup>.

Aufeinanderfolgende Schichten von **3** sind über lokale Symmetriezentren verbunden, so daß eine Anordnung unter den nächsten Nachbarn resultiert, in der sich das Zentrum eines Moleküls über einem Wasserstoffatom an der Peripherie eines Moleküls in einer Nachbarschicht befindet (Abb. 3). Diese An-

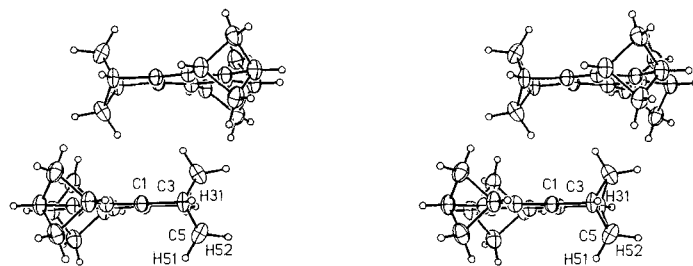


Abb. 3. Stereoansicht der Nachbarschaftsbeziehung von zwei Molekülen **3**, die die CH- $\pi$ -Wechselwirkung zeigt.

ordnung deutet auf polare sowie  $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen Benzolen und Wasserstoffatomen<sup>[25]</sup>.

Eingegangen am 27. Februar 1995 [Z7744]

**Stichworte:** Bindungsalternanz · Cyclohexatrien · Mills-Nixon-Effekt

- [1] W. H. Mills, I. G. Nixon, *J. Chem. Soc.* **1930**, 2510.
- [2] a) J. S. Siegel, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1808; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1721. b) Tatsächlich machen die zufälligen Übereinstimmungen der Strukturtheorien von van't Hoff, Kekulé und Baeyer (Ringspannung) und das Fehlen von entsprechenden Daten aus Kristallstrukturanalysen und/oder Molekülorbitalrechnungen diese Vorhersage plausibel.
- [3] a) M. J. Collins, J. E. Greedy, S. Sternhell, C. W. Tansey, *Aust. J. Chem.* **1990**, 43, 1547; b) R. H. Mitchell, P. D. Slowey, T. Kamada, R. V. Williams, P. J. Garratt *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 2431; c) Y. Apeloig, D. Arad, *ibid.* **1986**, 108, 3241; d) R. Faust, E. D. Glendening, A. Streitwieser, K. P. C. Vollhardt, *ibid.* **1992**, 114, 8263; e) P. C. Hiberty, G. Ohanessian, F. Delbecq, *ibid.* **1985**, 107, 3095; f) A. Stanger, *ibid.* **1991**, 113, 8277.
- [4] K. K. Baldrige, J. S. Siegel, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [5] a) M. Eckert-Maksić, D. Kovačec, M. Hodošček, D. Mitić, K. Poljanec, Z. B. Maksić, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1990**, 206, 89; b) Z. B. Maksić, M. Eckert-Maksić, D. Kovačec, M. Hodošček, K. Poljanec, J. Kudnig, *ibid.* **1991**, 234, 201.
- [6] a) 1,2,3,4,5,6-Hexahydrotricyclobuta[*a,c,e*]benzol **1** weist bei 125 K eine Bindungsalternanz von 0.023 Å auf: R. Boese, D. Bläser, W. E. Billups, M. M. Haley, A. H. Maulitz, D. L. Mohler, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 321; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 313. b) Zur Synthese von **1** siehe: W. Natakul, R. P. Thummel, A. D. Taggart, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 770.
- [7] a) R. Diercks, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 3150; b) D. L. Mohler, K. P. C. Vollhardt, S. Wolff, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1200; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1151. c) Eine ähnliche, allerdings weniger ausgeprägte Bindungsalternanz weist gewinkeltes Terphenylen auf; siehe auch: d) R. Diercks, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 268; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 266 (Kristallstrukturanalyse); e) M. Nambu, K. Harcastle, K. K. Baldrige, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 369 (Ab-initio-, LDF-Rechnungen).
- [8] K. K. Baldrige, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9583.
- [9] In diesem Zusammenhang wird Signifikanz folgendermaßen definiert: Die C(arom.)-C(arom.)-Bindungslänge für ein hexasubstituiertes Benzol beträgt 1.397 Å mit  $\sigma = 0.009$  Å; für alle Benzolderivate beträgt  $\sigma = 0.013$  Å. Ein Wert von  $\pm 3\sigma$  (d. h.  $\pm 0.027$  bis  $\pm 0.039$  Å) oder größer gilt standardgemäß als signifikant. Die  $\sigma$ -Werte wurden der Cambridge Crystallographic Database entnommen (F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, S1).
- [10] N. L. Frank, K. K. Baldrige, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2102.
- [11] Kristallstrukturanalyse von **3**: Bei Raumtemperatur erhaltene Präzessionsaufnahmen zeigten ein Beugungsmuster mit der Laue-Symmetrie *6/mmm* und diffusen Beugungslinien entlang  $c^*$  für  $h-k \neq 3n$ . Diese Linien sind um ungerade  $l$  intensiver als um gerade. Reziproke Gitterlinien entlang  $c^*$  mit  $h-k = 3n$  zeigen scharfe Reflexe für gerade  $l$  und ein systematisches Fehlen solcher Reflexe für ungerade  $l$ . Solche Beugungsmuster weisen auf eine Ordnungs/Fehlernunstruktur<sup>[12]</sup> hin. Drei Sätze von Beugungsdaten wurden gesammelt, einer auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit Mo-Strahlung, der zweite auf einem Siemens-P4RA-Diffraktometer mit einer rotierenden Mo-Anode (beide bei Raumtemperatur; hexagonal,  $a = 9.007(5)$ ,  $c = 17.802(11)$  Å,  $V = 1250.7(21)$  Å<sup>3</sup>) und der dritte auf einem Siemens-P3-Diffraktometer mit Mo-Strahlung bei ca. 140 K ( $a = 8.74(4)$ ,  $c = 17.736(8)$  Å,  $V = 1237.0(16)$  Å<sup>3</sup>). Die drei Datensätze weisen folgende Eigenschaften auf: Reflexe mit  $h-k = 3n$  und  $l = 2m$  sind stark und ergeben gute bis exzellente interne  $R$ -Werte bei Mittelung in bezug auf eine *6/mmm*-Symmetrie; die

Reflexe mit  $h-k = 3n$  und  $l = 2m + 1$  fehlen im wesentlichen; Reflexe mit  $h-k \neq 3n$  ergeben schlechte interne  $R$ -Werte. Dieser Befund ist in Einklang mit der Tatsache, daß Intensitäten, die durch Scannen über kontinuierliche Beugungslinien gemessen wurden, äußerst stark von der Orientierung der Kristallachsen relativ zu den Goniometerachsen sowie von den unvermeidlichen Fehlern der korrespondierenden Orientierungsmatrix abhängen. Daher können sich die Messungen in symmetrieäquivalenten Teilen des reziproken Raumes signifikant unterscheiden. Scharfe Reflexe werden hierdurch weit weniger beeinträchtigt. Die Struktur kann gelöst werden, indem zunächst nur die scharfen Reflexe mit  $h-k = 3n$  und  $l = 2m$  berücksichtigt werden. Diese definieren eine reduzierte hexagonale Elementarzelle mit  $a' = (2a + b)/3$ ,  $b' = (-a + b)/3$ ,  $c' = c/2$  ( $a' = b' = 5.200(3)$ ,  $c' = 8.901(6)$  Å,  $V = 208.4(4)$  Å<sup>3</sup>). Es gibt 1147 scharfe Reflexe für  $-3 \leq h' \leq 6$ ,  $-6 \leq k' \leq 3$  und  $-11 \leq l' \leq 11$ . Die Mittelung des zweiten Datensatzes in  $6/mmm$ -Symmetrie führt zu 114 unabhängigen Reflexen mit  $R(\text{int}) = 0.033$ . Reflexe der reduzierten Zelle fehlen systematisch bei  $(00l')$  mit  $l' = 2n + 1$  und  $(h'hl')$  mit  $l' = 2n + 1$ , was auf die Raumgruppe  $P6_3/mmc$  für diese Zelle deutet. Durch Direkte Methoden erhält man zwei  $D_{3h}$ -symmetrische Moleküle, die auf den relativen Positionen  $2/3, 1/3, 1/4$  und  $1/3, 2/3, 3/4$  zentriert sind und über ein Symmetriezentrum bei  $1/2, 1/2, 1/2$  in Beziehung stehen. Die asymmetrische Einheit enthält drei Kohlenstoff- und drei Wasserstoffatome. Die Kohlenstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die C-H-Vektoren in chemisch sinnvollen Richtungen fixiert. Die C-H-Abstände an C5 (siehe Abb. 1 zur Numerierung) wurden zu  $1.00(3)$  Å verfeinert, der an C3 bei  $0.95$  Å festgehalten. Ein allen Wasserstoffatomen gemeinsamer isotroper Verschiebungsparameter wurde zu  $0.043(6)$  Å<sup>2</sup> verfeinert. Die Zahl der verfeinerten Parameter ist 22, einschließlich eines Skalierungs- und eines Extinktionsfaktors. Die Verfeinerung konvergierte glatt bei  $R(|F|) = 0.028$ ,  $wR(F^2) = 0.076$  und GOF = 1.222 für alle 114 Reflexe. Alle Berechnungen wurden mit dem Programm SHELX93 und XP durchgeführt. Die beiden anderen Datensätze lieferten bei gleichem Verfahren im wesentlichen die gleichen, allerdings weniger genaue Ergebnisse. In der echten Elementarzelle würden die Molekülzentren sich bei  $1/3, 1/3, z$ ;  $-1/3, 0, z$ ;  $0, -1/3, z$ ;  $1/3, 0, z + 1/4$ ;  $0, 1/3, z + 1/4$ ;  $-1/3, -1/3, z + 1/4$  (mit  $z = 1/8$  und  $5/8$ ) befinden. Aus sterischen Gründen, und weil die wirkliche Translationssymmetrie senkrecht zur dreizähligen Achse  $a, b$  und nicht  $a', b'$  ist, kann jeweils nur eine der drei alternativen Positionen für einen gegebenen Wert von  $z$  besetzt werden. Die elementaren Bausteine der Kristallstruktur sind daher geordnete Schichten aus 3 mit jeweils einem Molekül pro Masche der Netzebene in der  $a, b$ -Ebene und der dreizähligen Achse der Moleküle senkrecht zur  $a, b$ -Ebene. Die Symmetriegruppe der Schichten ist  $P6_3/m$ . Die Schichten über und unter jeder Schicht nehmen jeweils eine von drei alternativen, aber eindeutigen Positionen ein, deren Besetzung Wahrscheinlichkeitsregeln folgen, die an anderer Stelle erläutert werden sollen. Unabhängig davon, welche dieser alternativen Positionen eingenommen wird, ist die Beziehung zwischen zwei unmittelbar benachbarten Molekülen in nebeneinander liegenden Schichten immer so wie in Abb. 3 wiedergegeben. Da die Stapelung aufeinanderfolgender Schichten durch eine Kombination von Wahrscheinlichkeitsregeln und eindeutigen Nachbarschaftsbeziehungen bestimmt wird, zeigt der Kristall das beobachtete Nebeneinander von diffuser und scharfer Röntgenbeugung.

- [12] a) J. D. Dunitz, *X-ray Analysis and the Structure of Organic Molecules*, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1979, S. 58; b) K. Dornberger-Schiff, *Lehrgang über OD-Strukturen*, Akademie Verlag, Berlin, 1966.
- [13] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl., Cornell University Press, Ithaca, NY, 1961, S. 239.
- [14] Alternativ beträgt die Gesamtbindungsordnung in 3 9.75, ist damit also kleiner als die von Benzol (10) und größer als die von hexasubstituierten Benzolen ausgehend von mittleren Bindungslängen (9.54).
- [15] Die angegebenen Mittelwerte[9] und ihre Standardabweichungen betragen für Cyclobutan (mit unterschiedlichen Substituenten)  $1.554(21)$  Å und für  $R_2CH-CH=CH_2$   $1.510(14)$  Å.
- [16] Die Winkelverzerrung scheint in monocyclisch anellierten Benzolen wie 1 nicht aufzutreten, was möglicherweise auf „gebogene“ Bindungen zurückzuführen ist; in bicyclischen Systemen scheint der Winkelleffekt ausgeprägter zu sein. Ein Beispiel für eine ähnliche Verzerrung im Norbornin-Trimer ist beschrieben: N. L. Frank, K. K. Baldrige, P. Gantzel, J. S. Siegel, *Tetrahedron Lett.* 1995, im Druck.
- [17] Einzelheiten zu den Rechnungen: Die Molekülstruktur von 3 wurde durch mehrere theoretischen Methoden bestimmt, um Selbstkonsistenz zu erreichen. Hier werden die Rechnungen mit dem Split-Valence-6-31G(D)-[18] und dem Triple-Zeta-Valence(TZV)(d)-Basissatz[19] beschrieben, die auf dem Restricted-Hartree-Fock(RHF)-Self-Consistent-Field(SCF)-Niveau durchgeführt wurden. Diese Basissätze beinhalten einen Satz von sechs d-Polarisationsfunktionen für alle Schweratome. Diese Rechnungen wurden mit analytisch definierten Gradienten und den in GAMESS[20] enthaltenen Suchalgorithmen durchgeführt. Durch zusätzliche Rechnungen auf dem MP2/6-31G(d)-Niveau und mit Dichte-Funktionaltheorie-Methoden wurden die Einflüsse der dynamischen Korrelation bestimmt. Die erste Methode – eine Post-RHF-Methode, die Møller-Plesset-Terme 2. Ordnung (MP2)[21] beinhaltet – wurde mit dem GAUSSIAN 92-Programmpaket durchgeführt[22], die Dichte-Funktionaltheorie(DFT)-Methoden, bei denen Korrelationseffekte automatisch berücksichtigt werden, durch numerische Methoden mit dem Programm Dmol[23].

- Ein numerischer Double-zeta-Basissatz mit zusätzlichen Polarisationsfunktionen, der größtmäßig dem 6-31G(d)-Basissatz der Standard-Hartree-Fock-Methoden entspricht, wurde für die DFT-Rechnungen gewählt.
- [18] a) P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* 1973, 28, 213; b) M. S. Gordon, *Chem. Phys. Lett.* 1980, 76, 163.
- [19] a) T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* 1971, 55, 716; b) A. D. McLean, G. S. Chandler, *ibid.* 1980, 72, 5639; c) A. J. H. Wachters, *ibid.* 1970, 52, 1033.
- [20] M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, J. H. Jensen, S. Koseki, M. S. Gordon, K. A. Nguyen, T. L. Windus, S. T. Elbert, *QCPE Bull.* 1990, 10, 52.
- [21] J. A. Pople, J. S. Binkley, R. Seeger, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* 1976, 10, 1.
- [22] Gaussian 92, Revision C: 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, 1992.
- [23] a) B. Delley, *J. Chem. Phys.* 1990, 92, 508; *ibid.* 1991, 94, 7245; DMol: BIOSYM Technologies, San Diego, CA.
- [24] a) R. C. Haddon, K. Raghavachari, *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 3516; b) *ibid.* 1985, 107, 289; c) Y. Xie, H. F. Schaefer III, G. Liang, J. P. Bowen, *ibid.* 1994, 116, 1442.
- [25] a) M. Nishio, M. Hirota, *Tetrahedron* 1989, 45, 7201; b) F. Cozzi, J. S. Siegel, *Pure Appl. Chem.* 1995, 67, 683.

## Selbstorganisation eines ferromagnetisch gekoppelten Mangan(II)-Tetramers\*\*

Angelo J. Amoroso, John C. Jeffery, Peter L. Jones, Jon A. McCleverty\*, Peter Thornton und Michael D. Ward\*

Wir haben vor kurzem die Synthese des Podandliganden Tris-[3-(2'-pyridyl)pyrazol-1-yl]hydroborat,  $L^-$ , beschrieben<sup>[1]</sup>. Dieser Ligand enthält drei, über ein apicales Boratom gebundene,  $N, N$ -zweizählig chelatisierende Arme und ist der erste Podandligand mit einem Tris(pyrazol-1-yl)hydroboratgerüst. Sein Hohlraum erwies sich als passend für Lanthanoid(III)-Ionen (Ionenradius ca. 1 Å), mit denen einige neunfach koordinierte 1:1-Komplexe wie  $[Eu(L)F(MeOH)_2]PF_6$  hergestellt werden konnten, bei denen das Lanthanoid-Ion im sechszählig koordinierenden Ligandenhohlraum lokalisiert wurde<sup>[1]</sup>. Für uns war von Interesse, wie sich der Ligand  $L^-$  gegenüber Dikationen von Übergangsmetallen der ersten Reihe verhält (Ionenradius ca. 0.7–0.8 Å), die kleiner als Lanthanoid-Ionen sind und niedrigere Koordinationszahlen bevorzugen. Moleküldynamikstudien ergaben, daß 1:1-Komplexe mit sinnvollen Metall-Ligand-Bindungslängen beträchtliche Spannungen im Liganden aufweisen würden. Umgekehrt erhielt man bei einer spannungsfreien Konformation des Liganden unrealistisch lange Metall-N(Pyridyl)-Bindungen ( $> 3$  Å).

Die Reaktion von KL mit einem Äquivalent  $Mn(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$  in Methanol und die anschließende Umsetzung mit  $KPF_6$  führte zu einem gelben Feststoff 1<sup>[2]</sup>. Sowohl die Elementaranalyse als auch das Fast-Atom-Bombardment(FAB)-Massenspek-

[\*] Prof. J. A. McCleverty, Dr. M. D. Ward, Dr. A. J. Amoroso, Dr. J. C. Jeffery, P. L. Jones  
School of Chemistry, University of Bristol  
Cantock's Close, GB-Bristol BS8 1TS (Großbritannien)  
Telefax: Int. +117/929-0509  
E-mail: wardmd@siva.bristol.ac.uk

Dr. P. Thornton  
Department of Chemistry, Queen Mary and Westfield College, London (Großbritannien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde teilweise von EPSRC und Unilever Research unterstützt. Wir danken Dr. J. P. Maher für die Aufnahme des ESR-Spektrums, Dr. J. Crosby und K. Byrom für die Aufnahme der Elektrospray-Massenspektren und Dr. S. G. Carling und Prof. P. Day von der Royal Institution für die Hilfe bei der Aufnahme der magnetischen Daten.