

Um eine saubere Goldoberfläche zu erhalten, wurde ein kleines Stück Goldfolie mit einer Stadtgasflamme vorbehandelt. Dann wurde die Goldfolie in Methanol getaucht und im Stickstoffstrom getrocknet. Einige Tropfen einer konzentrierten  $\text{Ce}_2\text{C}_{80}$ -Lösung in Toluol wurden auf die Goldfolie aufgetragen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels lag ein einheitlicher Film von  $\text{Ce}_2\text{C}_{80}$  vor. Dieser Film wurde getrocknet und mit *n*-Hexan gewaschen. Zur XPS-Messung wurde monochromatische  $\text{Al}_{K\alpha}$ -Strahlung ( $h\nu = 1486.6 \text{ eV}$ ) mit einer Energieauflösung von etwa  $0.6 \text{ eV}$  (Perkin Elmer PHI 5600) verwendet.

Eingegangen am 7. März 1996 [Z 8908]

**Stichworte:** Cerverbindungen · Fullerene · Metallofullerene · Spektroskopie

- [1] a) F. T. Edelmann, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1071; *Angew. Chem. Int. Engl.* **1995**, 34, 981; b) D. S. Bethune, R. D. Johnson, J. R. Salem, M. S. de Vries, C. S. Yannoni, *Nature* **1993**, 366, 123; c) D. Fuchs, H. Rietschel, R. H. Michel, M. Benz, A. Fischer, M. M. Kappes in *Physics and Chemistry of Fullerenes and Fullerene Derivatives* (Proc. IWEPM 95) (Hrsg.: J. Fink, H. Kuzmani, M. Mehring, S. Roth), World Scientific, Singapore, **1995**, S. 105.
- [2] R. Beyers, C.-H. Chiang, R. D. Johnson, J. R. Salem, M. S. de Vries, C. S. Yannoni, D. S. Bethune, H. C. Dorn, P. Burbank, K. Harich, S. Stevenson, *Nature* **1994**, 370, 196; P. H. M. van Loosdrecht, R. D. Johnson, D. S. Bethune, H. C. Dorn, P. Burbank, S. Stevenson, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, 73, 3415; H. Shinohara, H. Yamaguchi, N. Hayashi, H. Sato, M. Ohkohchi, Y. Ando, Y. Saito, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 4259; H. Shinohara, N. Hayashi, H. Sato, Y. Saito, X.-D. Wang, T. Hashizume, T. Sakurai, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 13438.
- [3] M. M. Alvarez, E. G. Gillan, K. Holczer, R. B. Kaner, K. S. Min, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 10561.
- [4] T. Suzuki, Y. Maruyama, T. Kato, K. Kikuchi, Y. Nakao, Y. Achiba, K. Kobayashi, S. Nagase, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1228; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1094.
- [5] T. Akasaka, S. Nagase, K. Kobayashi, T. Suzuki, T. Kato, K. Kikuchi, Y. Achiba, K. Yamamoto, H. Funasaka, T. Takahashi, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2303; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2139.
- [6] K. Kobayashi, S. Nagase, T. Akasaka, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 245, 230.
- [7] J. Q. Ding, S. H. Yang, *Chem. Mater.*, eingereicht.
- [8] J. Q. Ding, L. Weng, S. H. Yang, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 11120.
- [9] E. G. Gillan, C. Yertzian, K. S. Min, M. M. Alvarez, R. L. Whetten, R. B. Kaner, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 6869.
- [10] K. Kikuchi, N. Nakahara, T. Wakabayashi, M. Honda, H. Matsumiya, T. Moriwaki, S. Suzuki, H. Shiromaru, K. Saito, K. Yamauchi, I. Ikemoto, Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 188, 177.
- [11] C. Yertzian, K. Hansen, M. M. Alvarez, K. S. Min, E. G. Gillan, K. Holczer, R. B. Kaner, R. L. Whetten, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 196, 337.
- [12] a) W. D. Schneider, B. Delley, E. Wuilloud, J.-M. Imer, Y. Baer, *Phys. Rev. B Condens. Matter* **1985**, 32, 6819; b) S. Imada, T. Jo, *Phys. Scr.* **1990**, 41, 115.
- [13] a) A. Fujimori, *Phys. Rev. B Condens. Matter* **1983**, 27, 3992; b) *ibid.* **1983**, 28, 2281.
- [14] J. Z. Shyu, W. H. Weber, H. S. Gandhi, *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 4964.
- [15] S. Suzuki, T. Ishii, T. Sagawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1974**, 37, 1334.
- [16] S. Imada, T. Jo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1989**, 58, 2665.
- [17] J. H. Weaver, Y. Chai, G. H. Kroll, C. Jin, T. R. Ohno, R. E. Haufler, T. Guo, J. M. Alford, J. Conceicao, L. P. F. Chibante, A. Jain, G. Palmer, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 190, 460.

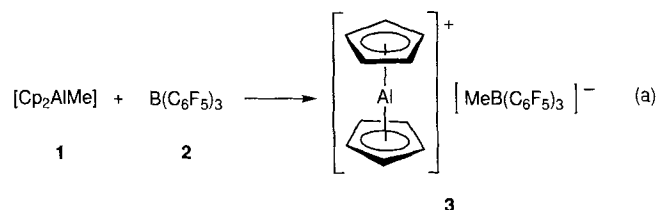
## Synthese und Reaktivität von $[\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ : ein hocheffizienter Initiator für die kationische Polymerisation von Isobuten\*\*

Manfred Bochmann\* und David M. Dawson

Professor Geoffrey Wilkinson zum 75. Geburtstag gewidmet

Die Funktion von Aluminiumreagentien als Lewis-Säuren und als Aktivatoren von Ziegler-Katalysatoren zur Olefinpolymerisation ist ausführlich dokumentiert<sup>[1]</sup>. Vergleichsweise unbekannt ist dagegen die Chemie kationischer aluminiumorganischer Verbindungen des Typs  $[\text{AlR}_2]^+$ , für die man hohe Lewis-Aciditäten erwarten darf. Einige durch Donorliganden stabilisierte Komplexe wie  $[\text{AlMe}_2(\text{kronen})]^+$ ,  $[(\text{EtAl})_2(\text{diazakronen})]^{2+}$  und  $[\text{Al}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_2\text{py}\}_2]^{+2,3]}$  sind röntgenstrukturanalytisch charakterisiert worden; ferner berichteten Schnöckel et al. vor kurzem über die Bildung des Decamethylaluminocenium-Ions  $[\text{AlCp}_2]^+$  durch Disproportionierung von  $[\text{AlCp}^*]_4$  ( $\text{Cp}^* = \text{Pentamethylcyclopentadienyl}$ ) in Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$ <sup>[4]</sup>. Die Reaktivität kationischer Organoaluminiumverbindungen wurde unseres Wissens bisher nicht untersucht. Wir berichten hier über die Synthese des unsubstituierten Aluminocenium-Ions  $[\text{AlCp}_2]^+$  ( $\text{Cp} = \text{Cyclopentadienyl}$ ) sowie über dessen Verwendung als Initiator für carbokationische Polymerisationen.

Die Reaktion von  $[\text{AlCp}_2\text{Me}]$  **1**<sup>[5]</sup> mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  **2** in Dichlormethan bei tiefer Temperatur liefert nach Verdampfen des Lösungsmittels die weiße, mikrokristalline Verbindung **3** [Gl. (a)].<sup>[6]</sup> In warmem Benzol oder Toluol ist **3** mäßig, in kaltem



Dichlormethan dagegen gut löslich. Zwischen  $-80$  und  $-20^\circ\text{C}$  enthält das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **3** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  zwei Singuletts bei  $\delta = 7.05$  und  $0.55$ , was auf die Bildung von solvatisiertem **3** hinweist, welches sich beim Erwärmen auf  $20^\circ\text{C}$  schnell zersetzt. Das bei der Reaktion von **1** mit **2** bei  $-60^\circ\text{C}$  aufgenommene  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektrum weist nicht das breite Signal von **1** bei  $\delta = 72.7$  (Halbwertsbreite ca.  $250 \text{ Hz}$ ) auf, sondern ein neues, scharfes bei  $\delta = -126.4$  (Halbwertsbreite  $30 \text{ Hz}$ ). Diese Verschiebung stimmt hervorragend mit der für das  $[\text{Al}(\eta^5\text{-Cp})_2]^+$ -Ion berechneten von  $\delta = -130.0$  überein<sup>[4]</sup>. Ein in  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$  gelöstes 1:1-Gemisch von **1** und **2** weist bei  $20^\circ\text{C}$  sehr ähnliche  $^1\text{H}$ - und  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Signale auf. Die beschränkte Löslichkeit des Reaktionsprodukts in Toluol führt bei Abkühlung zur Bildung von zwei Phasen. Hinweise auf die Bildung des denkbaren methylverbrückten Isomers  $[\text{Cp}_2\text{Al}(\mu\text{-CH}_3)\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  konnten nicht erhalten werden.

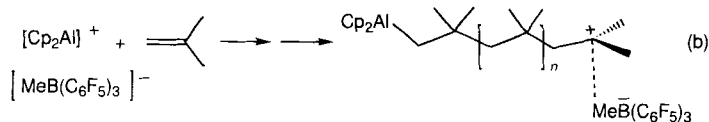
Verbindung **3** ist auch in festem Zustand äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Für eine Röntgenstrukturanalyse ge-

[\*] Prof. M. Bochmann, Dr. D. M. Dawson  
School of Chemistry, University of Leeds  
Leeds LS2 9JT (Großbritannien)  
Telefax: Int. +113/233 6401  
E-mail: M. Bochmann@chem.leeds.ac.uk

[\*\*] Diese Arbeiten wurden vom britischen Engineering and Physical Sciences Research Council sowie von der Bayer AG unterstützt. Wir danken Dr. W. Obrecht und Dr. G. Langstein (Bayer AG) für hilfreiche Diskussionen.

eignete Kristalle konnten leider nicht erhalten werden. Kristallines **1** enthält  $\eta^2$ -koordinierte Cp-Ringe und zeigt in Lösung fluktuierendes Verhalten. Dagegen ist für das  $[\text{AlCp}_2]^+$ -Ion mit hoher Wahrscheinlichkeit eine Metallocenstruktur mit  $\eta^5$ -gebundenen Cp-Liganden anzunehmen; hierfür sprechen die Struktur von  $[\text{Al}(\eta^5\text{-Cp})_2]^+$ , die gute Übereinstimmung der gemessenen mit der für die  $D_{5d}$ -Struktur berechneten  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Verschiebung, die für eine symmetrische Ligandenumgebung typische geringe Halbwertsbreite des  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Signals sowie die Sandwichstruktur des isoelektronischen Magnesio-cens und verwandter Cyclopentadienylkomplexe der 2. Hauptgruppe<sup>[7]</sup>. Eine Zunahme der Haptizität von  $\eta^1$  zu  $\eta^5$  bei der Bildung von stärker Lewis-aciden kationischen Verbindungen wurde auch bei Cyclopentadienylverbindungen des Bors beobachtet<sup>[8]</sup>.

Ausgangspunkt für die Synthese von  $[\text{AlCp}_2]^+$ , eines der letzten bisher noch nicht beschriebenen Metallocene, war die Suche nach stark Lewis-aciden Verbindungen als Initiatoren für carbokationische Polymerisationen. In der Tat ist **3** ein hochaktiver Initiator für die Polymerisation von Isobuten sowie für Isobuten-Isopren-Copolymerisationen [Gl. (b)]. Derartige



Copolymerisationen zu Butylkautschuk werden industriell mittels eines heterogenen Initiatorsystems auf  $\text{AlCl}_3$ -Basis in Chlormethan bei  $-95$  bis  $-100^\circ\text{C}$  durchgeführt<sup>[9, 10]</sup>. Die notwendige Rückgewinnung des chlorierten Lösungsmittels und der hohe Energieverbrauch dieses Tieftemperaturprozesses machen energiesparende und weniger umweltbelastende Alternativen, die bei höheren Temperaturen betrieben werden können, äußerst attraktiv.

Die Aktivität von **3** für die Polymerisation von Isobuten wurde zwischen  $-78^\circ\text{C}$  und  $-25^\circ\text{C}$  untersucht. Die Polymerisation ist sowohl in Gegenwart von Dichlormethan als auch von gesättigten Kohlenwasserstoffen möglich. Weder **1** noch **2** initiieren die Isobutenpolymerisation<sup>[11]</sup>. Ein Gemisch aus beiden mit **2** im Überschuss beeinflusst weder die Polymerausbeute noch das Molekulargewicht, überschüssiges **1** hingegen beeinträchtigt den Polymerisationsverlauf. Die Ergebnisse der Isobutenhomopolymerisationen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Wie für carbokationische Polymerisationen zu erwarten ist, steigen die Molekulargewichte der Polymere mit abnehmender Temperatur von ca.  $3 \times 10^5$  bei  $-30^\circ\text{C}$  auf  $1.8 \times 10^6$  bei  $-70^\circ\text{C}$  an; die Polymere weisen eine enge Molekulargewichtsverteilung auf<sup>[12]</sup>.

Die Copolymerisation von Isobuten mit 2–5 Volumenprozenten Isopren läßt sich bei typischen Reaktionstemperaturen von  $-78$  bis  $-50^\circ\text{C}$  ebenfalls durch **3** initiieren. So ergab etwa die Polymerisation mit 5% Isopren bei  $-70^\circ\text{C}$  ein Produkt mit  $M_w = 7.8 \times 10^5$  und  $M_w/M_n = 3.3$ . Das Polymer enthielt etwa 2.7% Dieneinheiten mit 1,4-*trans*-Struktur; aus den NMR-Spektren ergab sich kein Hinweis auf 1,4-*cis*- oder 1,2-Einbau<sup>[13]</sup>. Reaktionen mit 2% Isopren bei  $-50^\circ\text{C}$  ergaben Copolymere mit Molekulargewichten  $M_w$  von ca.  $2 \times 10^5$ .

Das in diesen Reaktionen erzielte relativ hohe Polymermolekulargewicht ist wahrscheinlich nicht zuletzt eine Folge der geringen Basizität des hier verwendeten Anions. Homo- und Copolymerisationen mit Isobuten werden üblicherweise durch Gemische aus Lewis-aciden Metallhalogeniden  $\text{MX}_n$  mit leicht Carbokationen erzeugenden Alkylhalogeniden  $\text{RX}$  unter Bildung von  $\text{R}^+[\text{MX}_{n+1}]^-$  initiiert. Auch die Selbstionisierung von  $\text{MX}_n$  zu  $[\text{MX}_{n-1}]^+[\text{MX}_{n+1}]^-$  wurde vorgeschlagen; bisher gibt es jedoch keinen direkten Beweis für Spezies des Typs  $[\text{AlX}_2]^+$  in Polymerisationsreaktionen<sup>[14]</sup>. Da komplexe Halogenidionen  $[\text{MX}_{n+1}]^-$  nur mäßig stabil sind und leicht unter Dissoziation von  $\text{X}^-$  reagieren, können sie sowohl den Halogengehalt des Polymers erhöhen als auch zur Deprotonierung der aktiven Zentren und damit zum Kettentransfer beitragen. In den hier beschriebenen Polymerisationen werden solche Reaktionen vermieden; die Stabilität und geringe Basizität des Perfluoroborat-Anions führt zu einem wohldefinierten und halogenidfreien Initiatorsystem<sup>[15, 16]</sup>.

## Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter striktem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. NMR-Spektren wurden an JEOL-EX270- und Bruker-DPX-300-Spektrometern aufgenommen (mit TMS als Standard bei  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ; mit  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  als Standard bei  $^{27}\text{Al}$ ). Isobuten wurde über  $\text{Et}_2\text{AlOC}_6\text{H}_{13}$  getrocknet und umkondensiert; Isopren wurde über  $\text{CaH}_2$  getrocknet und vor Gebrauch über Natrium destilliert. **3**: Eine Lösung von 400 mg **1** (2.3 mmol) in 10 mL Dichlormethan wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 1.2 g (2.3 mmol) **2** versetzt. Nach 15 min Rühren wurde die Lösung auf  $0^\circ\text{C}$  erwärmt und das Lösungsmittel abgezogen. Der fast farblose Rückstand wurde mit Petroether gewaschen und ergab nach Trocknen im Vakuum 1.6 g **3** (2.3 mmol, 99%). Elementaranalyse: gef. C 50.13; H 1.90; F 41.2%. ber.: C 50.87; H 1.90; F 41.6%.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-60^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 0.55$  (s, 3H, Me-B), 7.05 (s, 10H, Cp).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-20^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 10.5$  (s, br, Me-B), 114.5 (s, Cp).  $^{27}\text{Al}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-20^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -126.4$ ; ( $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -128.3$  (Halbwertsbreite ca. 30 Hz).

(Co-)Polymerisationen wurden in unter Vakuum ausgeheizten Glasreaktoren durchgeführt. Isobuten (10 mL) wurde einkondensiert und zur Äquilibrierung bei der jeweiligen Reaktionstemperatur magnetisch mit einer Geschwindigkeit von  $1000 \text{ U min}^{-1}$  gerührt. Danach wurden 50  $\mu\text{mol}$  **2** in 1 mL Lösungsmittel injiziert (siehe Tabelle 1), gefolgt von 50  $\mu\text{mol}$  **1** in 0.5 mL Lösungsmittel nach 1 min. Es trat sofortige Polymerisation ein. Die Reaktion wurde durch Injektion von 0.5 mL Methanol abgebrochen, das Polymer mit Methanol ausgefällt, abfiltriert und bei  $60^\circ\text{C}$  getrocknet. Bei Copolymerisationen wurde nach Einkondensieren von Isobuten 2–5 Volumenprozent Isopren injiziert.

Eingegangen am 21. Februar 1996 [Z8845]

Tabelle 1. Durch **3** initiierte Isobutenhomopolymerisationen [a].

Nr.	<b>1</b> [ $\mu\text{mol}$ ]	<b>2</b> [ $\mu\text{mol}$ ]	$T$ [ $^\circ\text{C}$ ]	$t$ [min]	Ausb. [g]	$M_w$ $\times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
1 [b]	40	40	$-78$	10	0.63	731	3.0
2 [c]	38	38	$-78$	10	0.28	1340	3.0
3	50	50	$-70$	10	0.30	1800	2.8
4	100	50	$-70$	10	0.02	820	3.4
5	50	50	$-50$	10	0.18	618	2.0
6	50	50	$-30$	10	0.08	318	1.8
7	50	100	$-30$	10	0.03	337	1.8
8	50	50	$-25$	10	0.05	289	1.6

[a] Reaktionsbedingungen siehe Experimentelles. Nr. 3–8: Die Polymerisationen wurden in Gegenwart von 1.5 mL Dichlormethan durchgeführt. [b] Lösungsmittel: Toluol (1.5 mL). [c] Lösungsmittel: Methylcyclohexan (1.5 mL).

**Stichworte:** Aluminiumverbindungen · Isobuten · Polymerisationen · Sandwichkomplexe

- [1] J. J. Eisch in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, 1982, S. 555ff; *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 1, Pergamon, 1995, S. 431ff.
- [2] S. G. Bott, A. Alvanipour, S. D. Morley, D. A. Atwood, C. Mitchell Means, A. W. Coleman, J. L. Atwood, *Angew. Chem.* 1987, 99, 476; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1987, 26, 485; H. G. Richey, G. L. Bergstresser, *Organometallics* 1988, 7, 1459; M. F. Self, W. T. Pennington, J. A. Laske, G. H. Robinson, *ibid.* 1991, 10, 36.
- [3] L. M. Engelhardt, U. Kynast, C. L. Raston, A. H. White, *Angew. Chem.* 1987, 99, 702; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1987, 26, 681.
- [4] C. Dohmeier, H. Schnöckel, C. Robl, U. Schneider, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* 1993, 105, 1714; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 1655.

- [5] J. Stadelhofer, J. Weidlein, A. Haaland, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *84*, C1; J. D. Fisher, M. Y. Mei, R. Willet, P. J. Shapiro, *Organometallics* **1994**, *13*, 3324. In dieser Arbeit wird für Al-CH<sub>3</sub> ein <sup>13</sup>C-NMR-Signal von  $\delta = 14.05$  angegeben. Nach unseren Erfahrungen weist reines, petroletherfreies AlCp<sub>2</sub>Me kein solches Signal auf.
- [6] Die Reaktion von **1** mit [CPh<sub>3</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] verläuft weniger übersichtlich; [CPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup> abstrahiert anscheinend neben Methyl-Liganden auch Cp.
- [7] W. Bünder, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *92*, 1. T. P. Hanusa, *Polyhedron* **1990**, *9*, 1345.
- [8] P. Jutzi, A. Seufert, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *161*, C5; P. Jutzi, A. Seufert, W. Buchner, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 2488.
- [9] I. M. Campbell, *Introduction to Synthetic Polymers*, Oxford University Press, Oxford **1994**, S. 130.
- [10] J. P. Kennedy, B. Iván, *Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering*, Hanser, München **1991**.
- [11] In Gegenwart von Feuchtigkeit bildet **2** das saure Hydrat B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O, das die H<sup>+</sup>-initiierte Bildung von Polyisobuten mit variablem Molekulargewicht auslöst. Spuren von Wasser führen zu sehr kleinen Mengen von hochmolekularem Polyisobuten ( $M_n = \text{ca. } 2-3 \times 10^6$ ), ein für sehr geringe Initiatorkonzentrationen typisches Verhalten.
- [12] Die Polymerisation von Isobuten mit dem System [AlCp(R)Cl]/**2** führt zu sehr ähnlichen Ergebnissen (R = Me, Et). Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktion von [AlCpMeCl] mit **2** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei -73 °C zeigt, daß sich auch hier als einziges identifizierbares Produkt das [AlCp<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-Kation bildet, offenbar durch Ligandenaustausch.
- [13] J. L. White, T. D. Shaffer, C. J. Ruff, J. P. Cross, *Macromolecules* **1995**, *28*, 3290.
- [14] L. Balogh, Z. Fodor, T. Kelen, R. Faust, *Macromolecules* **1994**, *27*, 4648. Dialkylaluminiumkationen wurden in der Gasphase erzeugt: R. Srinivas, D. Sülzle, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8334.
- [15] M. Bochmann, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1206; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1181. Zur Verwendung von Metallalkyl/B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-Systemen zur Ziegler-Polymerisation von Olefinen siehe z. B.: X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3623; *ibid.* **1994**, *116*, 10015; M. Bochmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 255, zit. Lit.
- [16] Im Verlauf dieser Arbeiten wurde über die kationische Polymerisation von Isobuten mit dem Initiatorsystem [Cp\*TiMe<sub>3</sub>]/B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> berichtet: F. Barsan, M. C. Baird, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1065. Die für dieses System berichteten Polyisobutenmolekulargewichte von  $3 \times 10^4$  (-20 °C) bis  $2 \times 10^5$  (-78 °C) liegen deutlich unter den mit [AlCp<sub>2</sub>]<sup>+</sup> erzielten Werten.

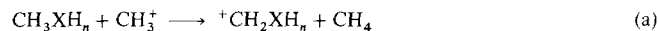
## Die $\pi$ -Donorfähigkeit schwerer Elemente ist nicht geringer\*\*

Jürgen Kapp, Christian Schade, Ahmed M. El-Nahas und Paul von Ragué Schleyer\*

Carbenium-Ionen werden sehr stark durch  $\pi$ -Konjugation stabilisiert, z. B. bei der Wechselwirkung zwischen dem nicht besetzten Kohlenstoff-2p-Orbital und den freien Elektronenpaaren stickstoff- oder sauerstoffhaltiger Substituenten<sup>[1-3]</sup>. Wie effektiv sind aber Elektronenpaardonor-Substituenten der schwereren Elemente der Gruppen 15–17 im Vergleich zu denen ihrer leichteren Analoga? Seit einiger Zeit ist bekannt, daß die  $\pi$ -Überlappung zwischen Elementen verschiedener Reihen nicht

durch die unterschiedliche Ausdehnung der p-Orbitale reduziert wird<sup>[4]</sup>.

Die Schlußfolgerungen aus früheren Arbeiten sind widersprüchlich. Während die Aminogruppe der am besten stabilisierende  $\pi$ -Donor-Substituent ist, erscheint unklar, ob Schwefel oder Sauerstoff der bessere  $\pi$ -Donor ist<sup>[5-11]</sup>. Die  $\sigma_p^+$ -Konstanten, PhO = -0.62, PhS = -0.54 und PhSe = -0.47 differieren nur wenig, zeigen jedoch eine Abnahme innerhalb der Gruppe mit steigender Ordnungszahl<sup>[12, 13]</sup>. Die berechneten Hydrid-Affinitäten von <sup>+</sup>CH<sub>2</sub>XH (X = O, S, Se, Te) zeigen den gleichen Trend mit einem klaren Unterschied zwischen Sauerstoff und Schwefel<sup>[11]</sup>. Ab-initio-Berechnungen ergaben jedoch nach Gleichung (a) Methylstabilisierungsenergien von 52.6, 41.7 und 31.8 kcal mol<sup>-1</sup> in der Reihenfolge OH > SeH > SH<sup>[14]</sup>.



Die wegweisenden massenspektrometrischen Untersuchungen von Taft, Martin und Lampe führten<sup>[2]</sup> ebenso wie neuere Experimente<sup>[3]</sup> zu Stabilisierungsenergien für  $\alpha$ -Halogenmethyl-Kationen, welche in der Gruppe F < Cl < Br < I nach unten *zunehmen*. Dagegen zeigen die Halogen- $\sigma_p^+$ -Konstanten (F = -0.07, Cl = 0.11, Br = 0.15 und I = 0.14) die gleichen Gesetzmäßigkeiten wie bei den Chalkogenen<sup>[15]</sup>.

Gemäß den vor zehn Jahren von Bernardi et al. durchgeführten ab-initio-Rechnungen sind die Unterschiede zwischen den Methylstabilisierungsenergien durch Elektronenpaardonoren der zweiten und dritten Periode klein innerhalb einer Gruppe, jedoch deutlicher ausgeprägt entlang einer Reihe<sup>[9]</sup>. Wir haben nun die bisherigen Betrachtungen erweitert und alle Gruppe-15–17- $\pi$ -Donoren der ersten fünf Reihen auf hohem ab-initio-Niveau untersucht. Unser Ziel war es, den methylstabilisierenden Einfluß der leichten und schweren Elemente zu vergleichen. Eine schematische Übersicht der untersuchten Strukturen ist in Abbildung 1 dargestellt: Neutrale Stammverbindungen **15** und **15p** mit ebenen XH<sub>2</sub>-Einheiten (Gruppe 15), **16** (Gruppe 16), und **17** (Gruppe 17), ebenso wie die entsprechenden Kationen **15<sup>+</sup>**, **16<sup>+</sup>**, und **17<sup>+</sup>**.

Alle Strukturen wurden mit dem GAUSSIAN94-Programm auf RMP2-FC-Niveau optimiert<sup>[16]</sup>. Verfeinerte Ergebnisse erhielten wir durch QCISD(T)-Einzelpunkt-Berechnungen auf den MP2-optimierten Strukturen. Standard-Basisätze wurden für Moleküle, welche Elemente von Wasserstoff bis Chlor enthalten, bei den Optimierungen, Frequenz (6-31 + G\*) und den Einzelpunkt-Rechnungen (6-31 + + G\*\*) eingesetzt. Pseudopotentiale (PSP) dienen als Ersatz für die Rumpfelektronen der Moleküle mit schweren Elementen: Ein 4-Ve-PSP (Ve = Valenzelektron) für Kohlenstoff und 5- bis 7-Ve-PSP für Se–Br und Te–I, in Kombination mit den entsprechenden DZ + P-Basisätzen<sup>[17, 18]</sup>. Atomladungen, Bindungsordnungen und Orbitalbesetzungen wurden aus den QCISD(T)-Einzelpunkt-Berechnungen nach der NBO-Analyse von Reed und Weinhold erhalten<sup>[19]</sup>.

Die <sup>+</sup>CH<sub>2</sub>-XH<sub>2</sub>-Kationen (X = N, P, As, Sb) bevorzugen die planaren Strukturen **15<sup>+</sup>**. Deren isodesmische Methylstabilisierungsenergien [MSEs, Gl. (a)] reduziert sich von 94 kcal mol<sup>-1</sup> für NH<sub>2</sub> auf 45 kcal mol<sup>-1</sup> für SbH<sub>2</sub> (Tabelle 1, Spalte 1); obwohl insgesamt groß, nehmen diese MSEs wegen der Planarisierung der XH<sub>2</sub>-Substituenten ab (Tabelle 1, Spalte 2)<sup>[20]</sup>. So sind auch die Inversionsbarrieren von Ammoniak und Aminen niedrig im Vergleich zu denen von Phosphanen, Arsanen und entsprechenden Verbindungen der schwersten Pnictogene. Die hervorragende Fähigkeit von Stickstoff, als  $\pi$ -Donor zu fungieren, ist, wenigstens zum Teil, darauf zurückzuführen, daß er die optimale planare Konfiguration mit sp<sup>2</sup>-Hybridisierung leicht einnehmen kann<sup>[4a]</sup>.

[\*] Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dipl.-Chem. J. Kapp, Dr. A. M. El-Nahas<sup>[††]</sup>  
Computer Chemie Centrum  
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen  
Telefax: Int. +9131/859132  
E-mail: pvr@organik.uni-erlangen.de  
Dr. C. Schade  
BASF AG, Ludwigshafen

[†] Gegenwärtige Adresse:  
Chemisches Institut, Fakultät der Wissenschaften  
El-Menoufia Universität  
Shebin El-Kom (Ägypten)

[\*\*] Die Arbeiten an der Universität Erlangen-Nürnberg wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Convex Computer Corporation gefördert. J. K. dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Promotionsstipendium.