

- [17] J. M. Schulman, R. L. Disch, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1991**, 234, 213.
- [18] Die RHF-Rechnungen wurden mit analytisch bestimmten Gradienten und den in GAMESS enthaltenen Suchalgorithmen [19] unter Verwendung der 6-31G(2d,p)-[20, 21] und dzv(2d,p)-Basissätze [22] durchgeführt. Diese Basissätze enthalten zwei Sätze von sechs d-Polarisationsfunktionen für alle Schweratome und einen Satz von p-Polarisationsfunktionen für das Wasserstoffatom. Die DF-Rechnungen mit genügend nichtlokalen Potentialen wurden unter Verwendung des Formalismus von CADPAC [23] und G94 [24] und des d95(ndmf,qp)-Basissatzes [25] mit $n = 1, 2$, $m = 0, 1$ und $q = 0-2$ durchgeführt. Außerdem wurde eine Vielzahl von Funktionalen für die Geometrieoptimierung von **1** genutzt, darunter BPW91 [26, 27], B3PW91 [28] und B3PLYP [27, 28], um ein geeignetes Theorieniveau festzulegen, bevor mit den aufwendigeren Rechnungen für **2** fortgefahren wurde. Die DF-Resultate wurden mit den Ergebnissen des gängigen MP2-Verfahrens [29, 30], das ebenfalls die dynamische Korrelation berücksichtigt, verglichen. Dabei zeigte sich, daß sich DF- und MP2-Methoden gleichartig verhielten – die Genauigkeit hing mehr von der Qualität des Basissatzes ab. Aus den Ergebnissen für **1** folgerten wir, daß es unter ökonomischen Gesichtspunkten am sinnvollsten war, die Geometrieoptimierung für **2** auf dem BPW91/dZ(d)-Niveau durchzuführen. Berechnungen der Schwingungsfrequenzen wurden dort durchgeführt, wo sie für eine Feststellung der Eigenschaften der gefundenen Minima notwendig waren. Der quantitative Wert der aromatischen Stabilisierung wurde unter Verwendung eines von vielen möglichen Reaktionswegen für die Bindungstrennung [31, 32] abgeschätzt. Wir hatten früher schon festgestellt, daß das resultierende qualitative Bild weitgehend unabhängig vom gewählten Weg ist [33, 34]. Zusätzlich wurden die NMR-Abschirmungstensoren für die vollständig optimierten Strukturen auf ausgewählten Theorieniveaus mit der Gauge-Independent-Atomic-Orbital(GIAO)-Methode [35–37] berechnet. Wie für die Geometrieoptimierungen wurden für die NMR-Rechnungen an [18]Annulen **1** mehrere Basissätze verwendet, und wir stellten Selbstkonsistenz der Ergebnisse auf diesen Niveaus fest. Diese Basissätze sind notwendig, um die NMR-Eigenschaften von Molekülen mit derartig komplexen Wechselwirkungen richtig zu beschreiben [40–42].
- [19] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, S. T. Elbert, *J. Comput. Chem.* **1993**, 14, 1347.
- [20] R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1971**, 54, 724.
- [21] W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 2257.
- [22] T. H. Dunning, Jr., P. J. Hay, *Methods of Electronic Structure Theory*, Plenum, New York, **1977**, S. 1–17.
- [23] R. D. Amos, J. E. Rice, *The Cambridge Analytical Derivatives Package*, Cambridge, **1995**.
- [24] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. A. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. DeFrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1994**.
- [25] T. H. Dunning, Jr., P. J. Hay, *Modern Theoretical Chemistry*, Plenum, New York, **1976**, S. 1–28.
- [26] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098.
- [27] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, 45, 13244.
- [28] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- [29] S. Saebø, J. Almlöf, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 154, 83.
- [30] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, 46, 618.
- [31] P. George, M. Trachman, C. W. Bock, A. M. Bret, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1976**, 1222.
- [32] B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 7500.
- [33] K. K. Baldridge, M. S. Gordon, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 271, 369.
- [34] K. K. Baldridge, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4204.
- [35] R. Ditchfield, *J. Mol. Phys.* **1974**, 27, 789.
- [36] R. McWeeny, *Phys. Rev.* **1962**, 126, 1028.
- [37] F. London, *J. Phys. Radium (Paris)* **1937**, 8, 397.
- [38] A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 5639.
- [39] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 650.
- [40] T. Onak, M. Diaz, M. Barfield, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 1403.
- [41] S. A. Perera, R. J. Bartlett, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 8476.
- [42] M. Barfield, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2862.
- [43] S. Gorter, R. Rutten-Keulemans, M. Krever, C. Romers, D. W. J. Cruickshank, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1995**, 51, 1036.
- [44] H.-B. Bürgi, K. K. Baldridge, K. Hardcastle, N. L. Frank, P. Gantzel, J. S. Siegel, J. Ziller, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1575; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1454.
- [45] S. Shaik, S. Zihlberg, Y. Haas, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 211.
- [46] Y. Gaoni, A. Melera, F. Sondheimer, R. Wolovsky, *Proc. Soc. London A* **1964**, 397.
- [47] Der Energiewert in eckigen Klammern schließt Korrekturen für die thermische Energie und die skalierte Nullpunktsenergie von **1** ein.

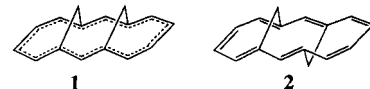
Die Bindungslokalisierungsenergien der aromatischen Bismethano[14]annulene**

Maja Nendel, Kendall N. Houk,* L. M. Tolbert, Emanuel Vogel, Haijun Jiao und Paul von Ragué Schleyer*

Neue Entwicklungen auf experimentellem wie auf theoretischem Gebiet haben das Konzept der Aromatizität wieder in den Mittelpunkt des Interesses gerückt.^[1] Während Substituenten gefunden wurden, durch die Benzol in Richtung einer cyclohexatrienartigen Struktur verzerrt wird,^[2] dauern Auseinandersetzungen über die eigentliche Ursache der Bindungslängenäquivalenz in aromatischen Verbindungen an.^[3] Zwar werden häufig elektronenkorrelierte ab-initio-Methoden benutzt, um Strukturen und Energien delokalisierte Systeme vorherzusagen,^[4, 5] doch sind auch Beispiele bekannt, bei denen sowohl MP2-Rechnungen als auch die Dichtefunktionaltheorie fehlerhafte Ergebnisse liefern.^[6, 7]

In dieser Arbeit wenden wir uns zwei grundlegenden Fragen zu: Wieviel Energie ist erforderlich, um aromatische Systeme mit gleichen Bindungslängen in Strukturen mit alternierenden Doppel- und Einfachbindungen zu verzerren? Ändert diese Lokalisierung der Bindungslängen auch die magnetischen Eigenschaften,^[1] wenn eine effektive Überlappung der cyclisch angeordneten π -Orbitale erhalten bleibt? Außerdem berichten wir darüber, daß qualitativ hochwertige Rechnungen, von denen üblicherweise verlässliche Voraussagen erwartet werden, zu unausgewogenen Beschreibungen lokalisierter Polyolefine führen können. Wird dieser Umstand vernachlässigt, sind fehlerhafte Interpretationen und Voraussagen die Folge.

Die erstmals von Vogel et al.^[8, 9] synthetisierten isomeren *syn*- und *anti*-Bismethano[14]annulene **1** bzw. **2** haben erstaunlich unterschiedliche Geometrien und magnetische Eigenschaften; der Bindungscharakter kann am besten durch die hier gezeigten Formeln wiedergegeben werden.



Das *syn*-Isomer **1** hat nahezu gleiche C-C-Doppelbindungslängen (Röntgenstrukturdaten: $r = 1.37-1.42 \text{ \AA}$ oder $1.39 \pm 0.03 \text{ \AA}$),^[10] während das 2-Methoxycarbonylderivat des *anti*-Isomers **2** alternierende Einfach- und Doppelbindungen längs des Perimeters aufweist ($r = 1.34-1.50 \text{ \AA}$ bzw. $1.42 \pm 0.08 \text{ \AA}$).^[11] Für das *syn*-Isomer **1** findet man einen starken diamagnetischen

[*] Prof. Dr. K. N. Houk, M. Nendel

Department of Chemistry and Biochemistry
University of California, Los Angeles
Los Angeles, CA 90095-1569 (USA)
Telefax: Int. + 310/206-1843
E-mail: houk@chem.ucla.edu

Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dr. H. Jiao

Computer-Chemie-Centrum
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen
Telefax: Int. + 9131/85-9132

Prof. Dr. L. M. Tolbert

School of Chemistry and Biochemistry
Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA (USA)

Prof. Dr. E. Vogel

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

[**] An der UCLA wurde diese Arbeit von der National Science Foundation und dem San Diego Supercomputer Center, in Erlangen vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Volkswagen-Stiftung sowie von der Convex Computer Corporation gefördert. Unterstützung durch die Alexander-von-Humboldt-Stiftung hat die Zusammenarbeit ermöglicht.

Ringstrom (die Perimeterprotonen zeigen eine Tieffeldverschiebung: $\delta = 7.4 - 7.9$), während die Protonen der Methanobrücke mit $\delta = 0.9$ und -1.2 hochfeldverschoben sind.^[7] Die Signallagen der Protonen des *anti*-Isomers **2** lassen mit $\delta = 6.2$ für die Perimeter- und $\delta = 2.5$ und 1.9 für die Protonen der Methanobrücke hingegen nicht auf einen Ringstrom schließen.^[8] Die Energie der „aromatischen“ (delokalisierten) Form von **2** läßt sich aus der Barriere für die Doppelbindungsisomerisierung abschätzen und ergibt sich aus dynamischen ¹H-NMR-Experimenten zu $7.1 \text{ kcal mol}^{-1}$.^[8]

Wir haben die delokalisierten und lokalisierten Strukturen von *syn*- (**1D** bzw. **1L**) und *anti*-Bismethano[14]annulen (**2D** bzw. **2L**) rechnerisch untersucht.^[12] Die vier auf dem RHF/6-31G*-Niveau optimierten Geometrien sind in Abbildung 1 gezeigt; Abbildung 2 faßt die relativen Energien auf den einzelnen Theorieniveaus zusammen. Um die verschiedenen Methoden besser vergleichen zu können, wurde die gemittelte Energie der lokalisierten Geometrien von **1L** und **2L** eingezeichnet (gestrichelte Linie). Die geometrischen und magnetischen Parameter finden sich in Tabelle 1.

Tabelle 1. Geometrische Parameter (Δr_m [a] und A [b]) sowie Gesamtverschiebungen der magnetischen Suszeptibilität (A , in ppm cgs) von *syn*- (**1L** und **1D**) und *anti*-Bismethano[14]annulen (**2L** und **2D**), ermittelt mit einer Reihe von rechnerischen Methoden [c].

Methode	1L (1D)			2L (2D)		
	Δr_m	A	A	Δr_m	A	A
PM3	0.06 (0.03)	0.76 (0.99)		0.07 (0.01)	0.64 (0.99)	
RHF/6-31G*	0.07 (0.03)	0.41 (0.93)	−33.4 (−82.0)	0.08 (0.02)	0.40 (0.99)	2.3 (−98.3)
BLYP/6-31G*	(0.02)	(0.99)	(−94.0)	(0.01)	(0.99)	(−105.8)
B3LYP/6-31G*	[d]	[d]	[d]	0.07 (0.02)	0.70 (0.98)	−3.9 (−103.0)
exp.	0.03	0.97		0.09	0.62	

[a] Δr_m (maximale Abweichung der mittleren C-C-Bindungs-länge) in Å.
[b] A (der Jule-Parameter ist dimensionslos). [c] Die Werte für die delokalisierten Strukturen, **1D** und **2D**, sind in Klammern gesetzt. [d] Auf diesem Niveau wurden keine lokalisierten Strukturen gefunden.

Die beiden lokalisierten Strukturen (**1L** und **2L**) haben auf dem RHF/6-31G*-Niveau nahezu planare Dimethylencycloheptatrien-Einheiten (rechte Hälfte beider Strukturen in Abb. 1), die über zwei Bindungen mit Cycloheptatrien verbunden sind (linke Hälfte der entsprechenden Strukturen). Im Falle der *syn*-Struktur ähneln sich die jeweiligen Kohlenstoffgerüste von lokalisiertem **1L** und delokalisiertem **1D**. Im Gegensatz dazu überlappen in der lokalisierten *anti*-Struktur **2L** die π -Orbitale der zentralen und der Brückenkopf-C-Atome nur wenig. Der Winkel zwischen den π -Orbitalen dieser Kohlenstoffe beträgt 79° in **2L**, verglichen mit nur 34° in **1L**. Eine effektive π -Überlappung kommt in der delokalisierten *anti*-Struktur (**2D**) nur dadurch zustande, daß der zentrale Ring nahezu planar wird, was aber mit erheblicher Spannungsenergie verbunden ist.

Sowohl semiempirische (PM3) als auch ab-initio-Methoden (RHF/6-31G*) liefern bevorzugt Strukturen mit lokalisierten Bindungen für das *syn*- wie auch für das *anti*-Isomer (Abb. 2). Die Fehler der theoretisch berechneten Energien lassen sich mit Hilfe der experimentellen Barriere von $7.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ für die Doppelbindungsisomerisierung in **2** abschätzen. Aufgrund der Vernachlässigung der Elektronenkorre-

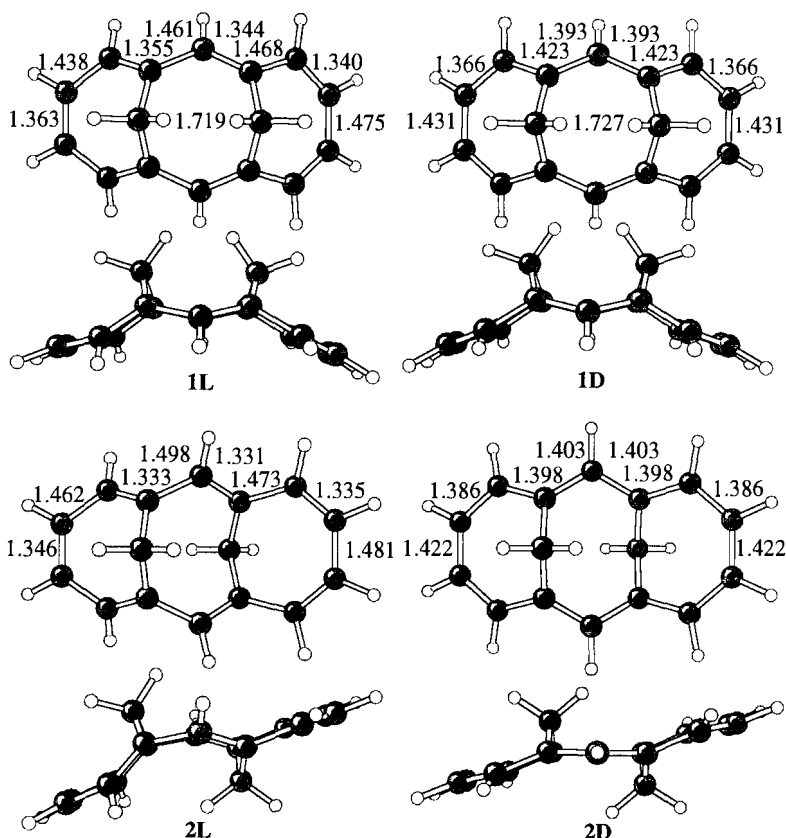


Abb. 1. Auf dem RHF/6-31G*-Niveau optimierte Geometrien der lokalisierten *syn*- und *anti*- (**1L** bzw. **2L**) und delokalisierten *syn*- und *anti*-Bismethano[14]annulene (**1D** bzw. **2D**).

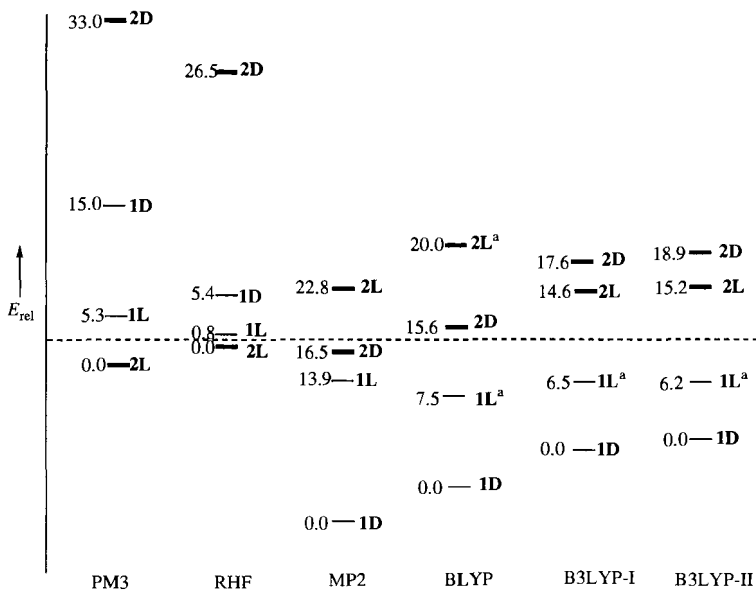


Abb. 2. Zusammenfassende Darstellung der relativen Energien [kcal mol^{-1}] der lokalisierten und delokalisierten *syn*- (**1L** und **1D**) und *anti*-Bismethano[14]annulene (**2L** und **2D**), berechnet mit PM3, RHF/6-31G* (RHF), MP2/6-31G*//6-31G* (MP2), BLYP/6-31G* (BLYP), Becke3LYP/6-31G* (B3LYP-I) und Becke3LYP/6-311 + G**//Becke3LYP/6-31G* (B3LYP-II). a: Single-point-Berechnungen mit den RHF/6-31G*-Geometrien.

lation (Abb. 2)^[13] wird diese Barriere von PM3 um 25.9 und von RHF/6-31G* um $19.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ überschätzt. Subtrahiert man diesen Fehler von der Energie von **1D**, so wird diese Struktur in Einklang mit dem Experiment, stabiler als **1L**.

Single-Point-Rechnungen auf dem MP2/6-31G*//RHF/6-31G*-Niveau liefern eine so starke Bevorzugung der delokal-

sierten Strukturen, daß sowohl **1D** als auch **2D** stabiler werden als **1L** und **2L**. MP2 unterschätzt den Energieunterschied zwischen **2L** und **2D** um $13.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Abb. 2). Dieser nicht vernachlässigbare Fehler zeigt, daß die MP2-Theorie die Korrelationsenergie aromatischer Systeme^[14] und „aromatischer“ Übergangszustände überbewertet.^[15]

Ebenso stark überschätzen BLYP/6-31G*-Optimierungen das Ausmaß an Delokalisierung; hier ergeben sich zwei delokalisierte Minima. Die *syn*-Struktur (**1D**) ist stabiler als die *anti*-Struktur (**2D**), was in erster Linie auf die Verzerrung des Kohlenstoffgerüsts in **2D** zurückzuführen ist, durch die die π -Überlappung bewerkstelligt wird. BLYP/6-31G*-Energieberechnungen zu auf RHF/6-31G* optimierten Geometrien sagen eine um $11.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ zu große Stabilität von **2D** im Vergleich zu **2L** voraus, was in etwa halb so viel ist wie der Fehler der RHF-Rechnung, jedoch in die entgegengesetzte Richtung weist (Abb. 2).

Das Hybrid-Dichtefunktional Becke3LYP/6-31G* ist die einzige der hier verwendeten Methoden, die mit einem delokalisierten *syn*- und einem lokalisierten *anti*-Minimum die korrekten Strukturen ergibt. Die Barriere der Doppelbindungsisomerisierung in **2** wird zwar um $3.4\text{--}4.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ unterschätzt; dabei handelt es sich jedoch um den kleinsten absoluten Fehler aller hier untersuchten Theorieniveaus. Becke3LYP führt deshalb zu so guten Ergebnissen, weil der Austauschterm aus einer Mischung von Hartree-Fock- und Kohn-Sham-Theorie berechnet wird, die beide Fehler mit entgegengesetztem Vorzeichen liefern. Obwohl also diese Ergebnisse die quantenmechanischen Verhältnisse möglicherweise nicht korrekt wiedergeben, resultieren sie doch in der richtigen Energiedifferenz – in diesem wie auch in zahlreichen anderen Fällen.^[16]

Die berechneten Erhöhungen der magnetischen Suszeptibilität A der RHF/6-31G*-Strukturen zeigen, daß sowohl **1D** als auch **2D** stark aromatisch sind.^[17] Außerdem hat **1L** 40 % der magnetischen Suszeptibilitätssteigerung von **1D** und somit einen gewissen aromatischen Charakter; die entsprechende Verbindung **2L** hingegen ist nichtaromatisch. Geometrische Kriterien wie Δr_m (die maximale Abweichung der mittleren C-C-Bindungslänge) und der Julg-Parameter A ^[18] führen zum gleichen Schluß (Tabelle 1). Diese Ergebnisse erhält man auch für die delokalisierten Strukturen auf dem BLYP/6-31G*- und dem Becke3LYP/6-31G*-Niveau: **2D** ist stärker aromatisch als **1D**, und **2L** ist nichtaromatisch.

Aus der ähnlichen Reihenfolge der Stabilitäten nach der Energiekorrektur schließen wir, daß die delokalisierte *syn*-Struktur (**1D**) höchstwahrscheinlich das globale Minimum darstellt. Die Spannung, die aus der Abstoßung der beiden inneren Methanobrücken-Protonen herrührt, wird durch die günstige Delokalisierungsenergie kompensiert. Single-Point-Rechnungen der RHF/6-31G*-Strukturen von **1L** und **1D** mit Becke3LYP prognostizieren für **1D** eine um $6.2\text{--}6.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ niedrigere Energie.

Überraschenderweise rufen weder Bindungslokalisierung noch moderate Deformationen aus der Ebene eine drastische Änderung der aromatischen Stabilisierungsenergien planarer π -Elektronensysteme hervor, solange die Orbitalüberlappung gewährleistet bleibt.^[19] In ähnlicher Weise verringern sich die magnetischen Ringströme, die aus den magnetischen Eigenschaften abgeschätzt werden, nach Lokalisierung nur wenig und verschwinden nur in stark verzerrten Strukturen wie dem *anti*-Isomer **2L**, in dem eine Überlappung vollständig ausgeschlossen ist.

Die Folgen für zukünftige theoretische Studien liegen auf der Hand: Angesichts der Größe und Richtung der Fehler, die mit jeder einzelnen Berechnungsweise einhergehen, sind Voraussa-

gen über eine bestimmte lokalisierte oder delokalisierte Struktur mit Vorsicht zu treffen. MP2- und BLYP-Rechnungen können zu beträchtlichen Fehlern führen. Vorhersagen über die Struktur großer aromatischer Systeme, wie beispielsweise der Fullere-ne,^[20] erfordern hochgradig korrelierte Wellenfunktionen oder zutreffend parametrisierte semiempirische Methoden.^[21]

Auch die chemischen Konsequenzen der vorliegenden Arbeit sind bemerkenswert. Verbindungen wie Benzol oder **1**, die ihre Bindungen durch eine einfache „atmende“ Verzerrung lokalisieren können, tun dies mit geringem Energieverlust (Benzol: $4.3 \text{ kcal mol}^{-1}$; ^[19b] **1**: 6 kcal mol^{-1}). Solche relativ kleinen Energiedifferenzen können leicht durch andere Effekte kompensiert werden, was zu Strukturen mit Bindungslängenalternanz führt. Die teilweise lokalisierten Cyclohexatrienstrukturen^[1] werden durch hyperkonjugative Wechselwirkungen in den von Jorgensen analysierten Referenzmolekülen hervorgerufen.^[22] Während die aromatischen Eigenschaften, einschließlich der Stabilisierung, in den delokalisierten Geometrien ihre maximalen Werte annehmen, ist eine lokalisierende Verzerrung in Benzol oder **1** mit einem geringem Energieaufwand im Vergleich zur Gesamtstabilisierung möglich und führt kaum zu einem Verlust an Aromatizität.^[19]

Eingegangen am 10. Juni,
veränderte Fassung am 24. September 1996 [Z 9219]

Stichworte: Ab-initio-Rechnungen · Annulene · Aromatizität · Bindungslängenalternanz · Dichtefunktionalrechnungen

- [1] a) P. von R. Schleyer, H. Jiao, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 209; b) P. von R. Schleyer, P. Freeman, H. Jiao, B. Goldfuß, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 332; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 337; c) P. von R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van E. Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317; d) V. I. Minkin, M. N. Glukhovtsev, B. Y. Simkin, *Aromaticity and Antiaromaticity*, Wiley, New York, **1994**.
- [2] a) H.-B. Bürgi, K. K. Baldrige, K. Hardcastle, N. L. Frank, P. Gantzel, J. S. Siegel, J. Ziller, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1575; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1454; b) F. Cardullo, D. Giuffrida, F. H. Kohnke, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *ibid.* **1996**, *108*, 347 bzw. **1996**, *35*, 339.
- [3] a) P. C. Hiberty, D. Danovich, A. Shurki, S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7760, zit. Lit.; b) E. D. Glendening, R. Faust, A. Streitwieser, K. P. C. Vollhardt, F. Weinhold, *ibid.* **1993**, *115*, 10952; c) R. Faust, E. D. Glendening, A. Streitwieser, K. P. C. Vollhardt, *ibid.* **1992**, *114*, 8263; d) S. Shaik, A. Shurki, D. Danovich, P. C. Hiberty, *ibid.* **1996**, *118*, 666; e) Y. Haas, S. Zilberg, *ibid.* **1995**, *117*, 5387; f) S. Shaik, S. Zilberg, Y. Haas, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 211; L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 1036.
- [4] R. H. Mitchell, Y. S. Chen, V. S. Iyer, D. Y. K. Lau, K. K. Baldrige, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2907.
- [5] H. M. Sulzbach, P. von R. Schleyer, H. Jiao, Y. Xie, H. F. Schaefer, III, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1369.
- [6] D. A. Plattner, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4405.
- [7] H. M. Sulzbach, H. F. Schaefer, III, W. Klopper, H. P. Lüthi, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3519.
- [8] E. Vogel, J. Sombroek, W. Wagemann, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 591; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 564.
- [9] E. Vogel, U. Haberland, H. Günther, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 510; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 513.
- [10] R. Destro, T. Pilati, M. Simonetta, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1977**, *33*, 940.
- [11] C. M. Gramacoli, A. S. Mimun, A. Mugnoli, M. Simonetta, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3149.
- [12] Die Berechnungen wurden mit GAUSSIAN94 durchgeführt: Gaussian 94, Revision C.2, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1995**.
- [13] Zwar ist die Korrelationsenergie prinzipiell in der PM3-Parametrisierung enthalten, die Methode eignet sich dennoch besser für lokalisierte als für delokalisierte Systeme.
- [14] R. L. Disch, J. M. Schulman, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *152*, 402–404.
- [15] K. N. Houk, Y. Li, J. D. Evansek, *Angew. Chem.* **1991**, *104*, 711; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *31*, 682.

- [16] J. A. Pople, R. D. Adamson, P. M. W. Gill, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6348, zit. Lit.
- [17] Die magnetischen Suszeptibilitäten wurden mit Kutzelniggs IGLO-Methode (Individual Gauge for Localized Orbitals) unter Benutzung des DZ-Basisatzes berechnet (konstruiert aus Huzinagas 7s3p-Basisatz für Kohlenstoff (4111/21) und 3s-Basisatz für Wasserstoff (21)): a) W. Kutzelnigg, *Isr. J. Chem.* **1980**, *19*, 193; b) M. Schindler, W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1910; c) W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler, *NMR Basic Princ. Progr.* **1990**, *23*, 165.
- [18] A. Julg, P. François, *Theoret. Chim. Acta* **1967**, *8*, 249. $A = 1 - (225/n) \sum [1 - (r_i/r)^2]$, wobei n für die Zahl der C-C-Bindungen, r_i eine bestimmte C-C-Bindungsgröße und r für die mittlere C-C-Bindungsgröße steht.
- [19] U. Fleischer, W. Kutzelnigg, P. Lazzeretti, V. Mühlkamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5298–5306; b) H. Jiao, P. von R. Schleyer, K. K. Baldridge, J. S. Siegel, *Angew. Chem.*, eingereicht zur Publikation.
- [20] a) P. R. Taylor, E. Bylaska, J. H. Weare, R. Kawai, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *235*, 558; b) J. M. L. Martin, P. R. Taylor, *ibid.* **1995**, *240*, 521; c) G. E. Scuseria, *Science* **1996**, *271*, 942; d) D. Bakowies, M. Bühl, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10113.
- [21] D. Bakowies, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3704.
- [22] a) W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3082; b) W. T. Borden, S. D. Young, D. C. Frost, N. P. Westwood, W. L. Jorgensen, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 737, zit. Lit.

Zur Reaktivität der nicht überbrückten Co-Sn-Bindung in $[(\eta^5\text{-Cp})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{-Co-Sn}\{\text{CH}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2\}]$ – die ersten Organometallkomplexe mit direkter Co-Sn-Chalkogen-Bindung (Chalkogen = Se, Te)**

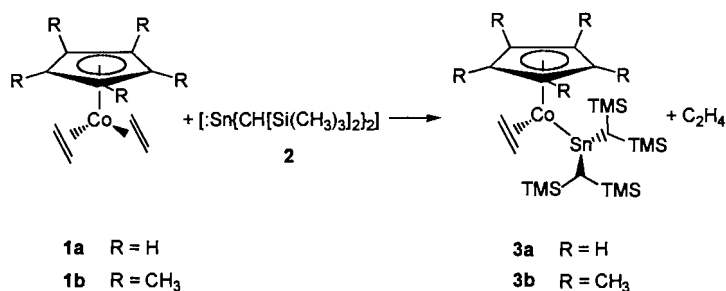
Jörg J. Schneider,* Jörg Hagen, Dieter Bläser, Roland Boese und Carl Krüger

Professor Günter Schmid zum 60. Geburtstag gewidmet

Nicht überbrückte Metall-Metall-Bindungen bieten ideale Voraussetzungen für die Knüpfung neuartiger Metall-Element-Bindungen über Insertions- oder Additionsreaktionen. Insbesondere Metall-Metall-Bindungen in Heterodimetallkomplexen sind vielversprechend, da diese durch geeignete Kombination der Metalle stark polarisiert werden können und hiermit eine hohe Reaktivität einhergeht.^[1] Auf diesem Gebiet gilt unser Interesse Hetero-Zweikern-Organometallkomplexen mit reaktiver M-M'-Bindung (M = Übergangsmetall; M' = Metall aus der Gruppe 12, 13 oder 14), insbesondere solchen mit nicht überbrückter M-Sn-Bindung. Diese können entweder durch Insertion oder Addition niedermolekulare Komplexe mit direkten Sn-Chalkogen-M-Bindungen bilden. Ziel ist es, solche Verbindungen als Vorläuferkomplexe für die Abscheidung von ternären magnetisch dotierten Gruppe14/16-Halbleitermaterialien zu verwenden, die ein vielversprechendes Potential für magneto-optische Anwendungen bieten.^[2] Bisher kennt hier man Beispiele für die Abscheidung von binären Metallchalkogenid-Filmen (wie M'/E^[3], M/E^[4] und M''/E^[5] mit M = Fe, Mn; M' = Metall aus der Gruppe 12, 13 oder 14; M'' = Eu, Sm, Yb;

E = S, Se, Te) aus Vorläuferkomplexen entsprechender Zusammensetzung.

Nach der Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ (R = H^[6] **1a**, R = Me^[7] **1b**) mit $\text{Sn}^{\text{II}}\text{R}'_2$ (R' = CH[Si(CH₃)₂]₂) **2**^[8] können braune bzw. schwarze Kristalle von **3a** bzw. **3b** in bis zu 60% Ausbeute isoliert werden (Schema 1).



Schema 1. TMS = SiMe₃.

Gemäß IR- und NMR-Spektren beträgt das Co-Sn-Verhältnis 1:1, und der Ethenligand ist π -gebunden. Die Signale der Ethenprotonen von **3a** und **3b** treten im ¹H-NMR-Spektrum als extrem breite Signale auf, ein Hinweis auf eine mögliche Temperaturabhängigkeit der Spektren wegen gehinderter Olefinrotation. Überraschenderweise hat allerdings weder eine Erniedrigung noch eine Erhöhung der Meßtemperatur auf – 80 bzw. auf + 80 °C eine signifikante Änderung der bei Raumtemperatur vorliegenden Signalform zur Folge. Von einer ähnlichen Verbreiterung der ¹H-NMR-Signale eines π -komplexierten Ethenmoleküls wurde für $[(\eta^5\text{-Cp})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Co-Sn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-NMe}_2)_2]$ berichtet.^[9]

Die Kristallstrukturanalyse^[10] von **3a** (Abb. 1) ergab einen sehr kurzen Co-Sn-Abstand (2.396(1) Å), der deutlich kleiner ist als die Summe der Kovalenzradien von Co und Sn (2.55 Å) und auch signifikant kleiner als der in $[(\eta^5\text{-Cp})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Co-Sn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-NMe}_2)_2]$ (2.44 Å),^[9] dem (abgesehen von **3a, b**) einzigen bekannten Co-Stannyl-Komplex. Die Co-Sn-Bindung ist zudem deutlich kürzer als andere M-Sn-Bindungen in ähnlichen Komplexen des Stannylens 2,^[11] was auf mögliche π -Rückbindungsanteile (Co(3d) \rightarrow Sn(5p) bzw. Sn(5d)) in **3a** hindeutet.^[12]

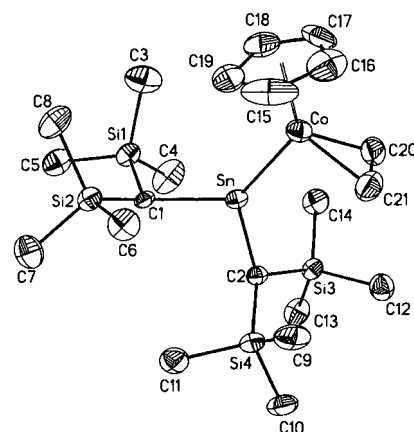


Abb. 1. Struktur von **3a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: D1-Co 1.707, Co-Sn 2.396(1), D2-Co 1.891, Sn-C1 2.206(5), Sn-C2 2.202(7), C1-Si1 1.863(6), Si2-C1 1.876(5), Si3-C2 1.871(5), Si4-C2 1.882(6); C1-Sn-C2 97.4(2), Sn-C1-Si1 112.3(3), Sn-C1-Si2 117.2(2), Sn-C2-Si3 117.1(3), Sn-C2-Si4 110.7(2), Sn-Co-D1 129.0, Sn-Co-D2 98.2; D1 und D2 = Mittelpunkt des Cyclopentadienylrings bzw. der C-C-Bindung in Ethen.

[*] Priv.-Doz. Dr. J. J. Schneider, Dipl.-Chem. J. Hagen, Dipl.-Ing. D. Bläser, Prof. Dr. R. Boese
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Universitätsstraße 5–7, D-45117 Essen
Telefax: Int. + 201/183-2402
E-mail: joerg.schneider@uni-essen.de

Prof. Dr. C. Krüger
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim

[**] J. J. S. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Heisenberg-Stipendium; SCHN-375/3-1) sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung. Dr. D. Stöckigt und Mitarbeitern (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung) danken wir für die Aufnahme der Massenspektren.