

Koordinate ΔR aufweisen, erhält man Gleichung (1), in der die Symbole k für die entsprechenden Kraftkonstanten stehen.

$$\delta R_{(\sigma+\pi)\min} = k_{\pi} \delta R_{\pi} / (k_{\pi} + k_{\sigma}) \quad (1)$$

Mit δR wird die Verschiebung relativ zum Minimum der σ -Kurve auf der ΔR -Koordinate bezeichnet.^[14] Der Nenner in Gleichung (1) ist immer positiv, da k_{σ} stets positiv und größer als k_{π} ist; das Vorzeichen des Zählers hängt vom Vorzeichen von k_{π} ab. Die vermiedene Kreuzung, durch die die π -Kurven entstehen, hat zur Folge, daß k_{π} für den Grundzustand negativ und für den angeregten Zustand positiv ist. Daraus ergibt sich, daß die Strukturverzerrung $\delta R_{(\sigma+\pi)\min}$ für die beiden Zustände entgegengesetzt ist. Da zudem der Nenner für den Grundzustand klein ($k_{\pi} < 0$) und für den angeregten Zustand groß ($k_{\pi} > 0$) ist, sagt Gleichung (1) außerdem voraus, daß im Grundzustand signifikante Bindungslängenalternanz unter geeigneten Bedingungen (beispielsweise bei **1**) eintritt, während der entsprechende angeregte Zustand kaum alternierende Bindungslängen aufweisen und eine lokale D_{6h} -Symmetrie beibehalten wird. Diese Vorhersagen, die durch quantitative Berechnungen gestützt werden, sind experimenteller Überprüfung zugänglich.

Wir haben zu Beginn darauf hingewiesen, wie wichtig eine Beziehung zwischen der Verzerrung der π -Elektronendichte und einer chemischen Observablen wäre. Diese Arbeit ist ein wichtiger Schritt in diese Richtung, indem eine einfache, Voraussagen ermöglichende Beziehung zwischen der Tendenz zur π -Elektronendichteverzerrung und dem Muster der Bindungslängenalternanz in Grund- und zugehörigem kovalentem angeregtem Zustand (Schema 1) bei starren und verzerrten Benzolderivaten aufgestellt wird. Zusammen mit den Charakteristika der Schwingungsmode, die zu Bindungslängenalternanz führt, stehen in den beiden Benzolzuständen^[1, 15] somit wohldefinierte Observable zur Untersuchung des Einflusses von σ - und π -Elektronen in Benzol und seinen Derivaten auf die Struktur zur Verfügung.

Eingegangen am 10. März,
ergänzte Fassung am 28. Mai 1997 [Z10217]

Stichwörter: Benzol • Bindungslängenalternanz • Cyclohexatrien • Gespannte Ringe

- 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.
- [8] Eine 2 sehr verwandte Struktur wurde von T. M. Krigowski, R. Anulewicz, P. C. Hiberty, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8533, diskutiert.
- [9] a) M. Merchán, E. Ortí, B. O. Roos, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *221*, 136; b) J. Almlöf, T. H. Ficher, P. G. Gassman, A. Ghosh, M. Häser, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 10964.
- [10] a) S. Zilberg, Y. Haas, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 20; b) S. Zilberg, S. Kendler, Y. Haas, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 10869.
- [11] A. Stanger, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8277.
- [12] E. D. Jemmis, B. Kiran, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 9006.
- [13] Für ein solches verzerrtes σ -Gerüst siehe L. D. Mohler, K. P. Vollhardt, S. Wolff, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1200; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1151.
- [14] δR ist definiert als $\Delta R - \Delta R_{\min}$. Mit dieser Definition und parabolischen Gleichungen für die Energiekurven erhält man für die σ -Kurve $E_{\sigma} = 0.5 k_{\sigma} (\delta R)^2$ und für die π -Kurve $E_{\pi} = 0.5 k_{\pi} (\delta R - \delta R_{\pi})^2 + \text{const.}$ Dabei bezeichnet δR_{π} die Abweichung des Maximums oder Minimums der π -Kurve vom σ -Minimum bei $\delta R = 0$. Die Kurve der Gesamtenergie E_{ges} – die Summe der σ - und π -Energien – ist damit gleich $0.5 k_{\sigma} (\delta R)^2 + 0.5 k_{\pi} (\delta R - \delta R_{\pi})^2 + \text{const.}$ und ihr Minimum ist durch Gleichung (1) gegeben.
- [15] a) A. G. Ozkabak, L. Goodman, J. M. Berman, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *168*, 253; b) für eine Zusammenfassung siehe S. Shaik, S. Zilberg, Y. Haas, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 211.

Elektronendichteverzerrungen und Reaktionskonstanten mit entgegengesetzten Vorzeichen bei der Analyse von Dediazonierungsreaktionen mit Hilfe dualer Substituentenparameter**

Rainer Glaser,* Christopher J. Horan und Heinrich Zollinger*

Professor Dieter Seebach zum 60. Geburtstag gewidmet

Die $\sigma\rho$ -Gleichung von Hammett [Gl. (1)]^[1] hat sich seit 1935 erstaunlich gut auf einige Tausend heterolytische Reaktionen substituierter Benzole anwenden lassen. Die Gründe dafür sind keineswegs offensichtlich. Die Konstanten σ und ρ in der Hammett-Gleichung beschreiben eine Kombination von induktiven (Feld-) und mesomeren (Resonanz-)Effekten. Man kann deshalb den Schluß ziehen, daß beide Effekte die Reaktivitäten in diesen Umsetzungen in die gleiche Richtung und im gleichen Ausmaß beeinflussen. Man findet dies tatsächlich, wenn man dieselben kinetischen Daten mit einer Duale-Substituentenparameter (DSP)-Beziehung auswertet, wie sie beispielsweise von Taft und Mitarbeitern entwickelt wurde [Gl. (2)].^[2] Der kinetische Term $\lg(k_X/k_0)$ beschreibt wie üblich das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_X des X-substituierten Benzolderivats zur Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_0 der unsubstituierten Verbindung. In der Taft-Beziehung treten nun

[*] Prof. Dr. R. Glaser, Dr. C. J. Horan
Department of Chemistry, University of Missouri-Columbia
321 Chemistry Building, Columbia, MO 65211 (USA)
Telefax: Int. + 573/882-0331
E-mail: chemrg@showme.missouri.edu

Prof. Dr. H. Zollinger
Technisch-chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[**] Auszugsweise vorgetragen auf der Gordon Research Conference zum Thema „Electron Distribution and Chemical Bonding“, Plymouth State College, Plymouth, NH, USA, 2.–7. Juli 1995, und auf der 30. Midwest Theoretical Chemistry Conference, University of Illinois, Urbana-Champaign, IL, USA, 22.–24. Mai 1997.

- [1] a) P. C. Hiberty, D. Danovich, A. Shurki, S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7760; b) S. Shaik, A. Shurki, D. Danovich, P. C. Hiberty, *ibid.* **1996**, *118*, 666; siehe auch c) K. Jug, A. Köster, *ibid.* **1990**, *112*, 6772; d) A. Gobbi, Y. Yamaguchi, G. Frenking, H. F. Schaefer III, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *244*, 27.
- [2] Y. Haas, S. Zilberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5387.
- [3] a) K. K. Baldrige, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9583; b) 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; c) N. L. Frank, K. K. Baldrige, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2102.
- [4] a) R. Diercks, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3150; b) R. Boese, A. J. Matzger, D. L. Mohler, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1630; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1478; c) F. Cardullo, D. Giuffrida, F. H. Kohnke, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *ibid.* **1996**, *108*, 347 bzw. **1996**, *35*, 339.
- [5] E. C. da Silva, J. Gerratt, D. L. Cooper, M. Raimondi, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 3866.
- [6] Bei den Berechnungen wurden mehrere Niveaus und Basissätze verwendet, um die Selbstkonsistenz zu belegen. Alle Berechnungen wurden mit dem Programmpaket GAUSSIAN94 durchgeführt^[7]. Für **1** wurden eine Geometrieoptimierung und Frequenzberechnungen durchgeführt. Für die Geometrieoptimierung bei **2** wurde C_{3h} -Symmetrie angenommen, um die Rotation der Substituenten zu vermeiden. Der angeregte $^1A'$ -Zustand ($^1B_{2u}$ -ähnlich) von **2** resultiert unabhängig vom Theorieniveau immer als erster angeregter Zustand, während er bei **1** der zweite ist, außer auf dem STO-3G-Niveau, auf dem er als erster angeregter Zustand vorausgesagt wird.
- [7] Gaussian 94, Revision D.4: 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.

aber zwei $\sigma\rho$ -Terme auf, $\sigma_F\rho_F$ und $\sigma_R\rho_R$, die die Feld- bzw. Resonanzeffekte des Substituenten X getrennt berücksichtigen. Elektronische Substituenteneffekte kann man aufteilen^[3a] in Effekte, die mit der Substituentenpolarität verbunden sind (I_σ , F , π_σ , π_F), und solche, die mit der Fähigkeit des Substituenten zur Ladungsübertragung zu tun haben (R , σ_π).^[3b] Diese Klassifizierung verbindet die Substituentenkonstanten σ_F und σ_R in Gleichung (2) mit Faktoren, die die Polarität bzw. die Ladungsübertragung beeinflussen; dies ist in Gleichung (3) angedeutet.

$$\lg(k_X/k_0) = \sigma_F \quad (1)$$

$$\lg(k_X/k_0) = \sigma_F\rho_F + \sigma_R\rho_R \quad (2)$$

$$\lg(k_X/k_0) = (\text{Polarität})\rho_F + (\text{Ladungsübertragung})\rho_R \quad (3)$$

Die Substituentenkonstanten in der Hammett-Beziehung werden als von der Reaktion unabhängig betrachtet.^[4] DSP-Methoden lassen sich mithin als intrinsische Folge der Tatsache verstehen, daß es zwei Klassen von Substituenteneffekten gibt. Die Erfahrung lehrt nun, daß für die überwiegende Zahl der Fälle das Verhältnis $\rho_R/\rho_F = \lambda \approx 1$ ist. Wir schätzen, daß λ -Werte, die größer als 1.1 oder kleiner als 0.9 (aber immer noch positiv) sind, in weniger als 10% der Fälle auftreten, für die die Hammett-Beziehung getestet wurde. Dieses Ergebnis scheint überraschend, weil induktive und mesomere Effekte im Prinzip als voneinander unabhängig betrachtet werden. Von besonderem Interesse ist die Tatsache, daß es auch Reaktionen mit negativem λ gibt: Es sind sechzehn Reaktionen bekannt, bei denen ρ_F und ρ_R entgegengesetzte Vorzeichen haben.^[5] Einige dieser Reaktionen sind Dediazonierungen von Benzoldiazonium-Ionen in Wasser, 1,2-Dichlormethan und Trifluorethanol, und für diese Reaktionen gilt $\rho_F < -3.5$, $\rho_R > +2.2$ und $|\rho_F| > |\rho_R|$.

Wegen unseres Interesses an der Elektronenstruktur von Benzoldiazonium-Ionen,^[6] an der dativen C-N-Bindung^[7] und an der Dediazonierung^[5-8] haben wir nun eine theoretische Begründung für die gegensätzlichen Einflüsse von induktiven und mesomeren Effekten auf die Dediazonierung von *para*-substituierten Benzoldiazonium-Ionen *para*-X-C₆H₄-N₂⁺, **1a** (X = H), **1b** (X = NH₂) und **1c** (X = NO₂), zu den entsprechenden *para*-substituierten Phenylkationen **2a-c** gesucht (siehe Abb. 1). Zollinger erklärte die entgegengesetzten Vorzeichen der Reaktionskonstanten ρ_F und ρ_R damit, daß der Bruch der σ -Bindung, der zur Bildung des freien N₂-Elektronenpaares und des sp²-LUMO von **2** führt, durch induktiv elektronenziehende Substituenten verlangsamt wird, was Anlaß für eine deutlich negative Feldreaktionskonstante ρ_F sein sollte. Eine positive Reaktionskonstante ρ_R wird plausibel, wenn die dative N-C- σ -Bindung durch eine C \rightarrow N- π -Rückbindung verstärkt wird, denn die Dissoziation führt zu einer Zunahme der π -Elektronendichte im Phenylfragment und sollte π -Elektronendichte dem Substituenten X näher bringen. Während sich diese Interpretation experimentell nicht belegen läßt, ist es möglich, sie mit Methoden der Elektronenstrukturanalyse zu überprüfen. Daher führten wir Elektronendichteanalysen der unimolekularen Dissoziationen **1** \rightarrow **2** + N₂ (X = H, NH₂, NO₂) durch.

Mit dieser Arbeit wollen wir zeigen, daß die Reaktionskonstanten von Dediazonierungsreaktionen mit der Hypothese einer Kombination aus dativer C \leftarrow N- σ -Bindung und C \rightarrow N- π -Rückbindung verträglich sind. Darüber hinaus wollen wir die Mechanismen untersuchen, über die zwei wichtige Substituenten die Elektronenstruktur beeinflussen. Die Elektronendichteanalyse basiert auf den topologischen Eigenschaften der Gesamtelektronendichte, und diese sind Observable im quantenmechanischen Sinn. Wir bestimmten auch die σ - und

π -Komponenten der Atompopulationen, obgleich diese keine Observablen sind, denn das Konzept der σ/π -Separierung ist erfolgreich und spielt in allen Bindungs/Rückbindungsmodellen die zentrale Rolle. Im wesentlichen verbindet unsere Analyse die Elektronendichteverchiebungen in den σ - und π -Systemen mit den Reaktionskonstanten ρ_F und ρ_R . Dieses Vorgehen unterscheidet sich dadurch geringfügig von Topsoms Ansatz,^[3] daß wir die Terme π_σ und π_F mit ρ_R wichten. Eine Analyse dieses relativ klaren und qualitativ verständlichen Falles^[3] einer Reaktion mit entgegengesetzten Feld- und Resonanzeffekten könnte zu einem besseren Verständnis der Tatsache beitragen, daß Tausende von Gleichgewichten und Reaktionen mit der einfachen Hammett-Beziehung vereinbar sind und ein nahezu konstantes Verhältnis der beiden Reaktionskonstanten zeigen ($1.1 > \lambda > 0.9$).

Die Strukturen entlang dem Reaktionspfad der Dissoziation von **1a-c** wurden auf dem RHF/6-31G*-Niveau optimiert,^[9,10] und für die stationären Strukturen wurden Schwingungsanalysen durchgeführt. Die Dissoziationen laufen wie bei Diazonium-Ionen üblich ohne Aktivierungsbarriere ab.^[16,7] Die Nullpunktschwingungsenergiebeiträge zu den Bindungsenergien wurden mit dem Faktor 0.9135 korrigiert.^[11] Die Geometrien zu stationären Punkten wurden auf dem MP2(full)/6-31G*-Niveau verfeinert, und die Ergebnisse sind in Abbildung 1 dargestellt. Zusätzlich wurden die Bindungsenergien auch mit aufwendigeren Methoden, bis hin zum QCISD(T,fc)/6-31G**/MP2(full)/6-31G*-Niveau, berechnet (Tabelle 1).

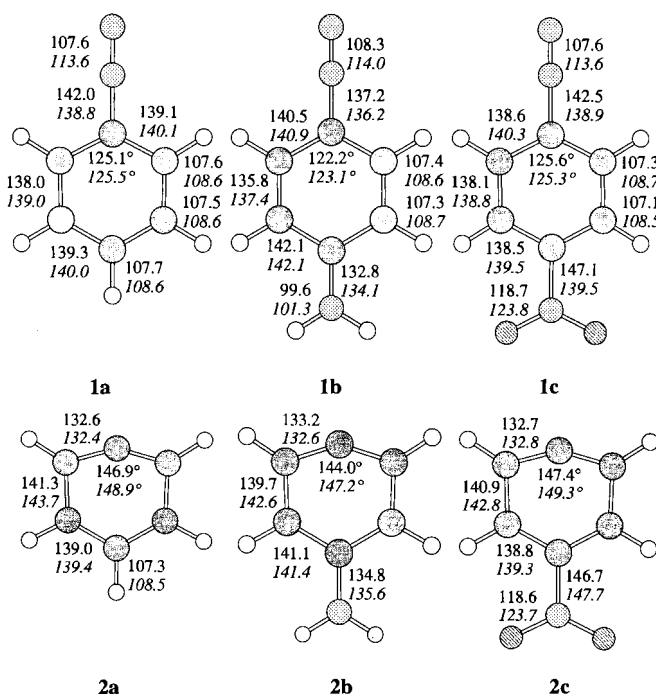


Abb. 1. Auf den RHF/6-31G*- und MP2(full)/6-31G*-Niveau (kursiv) berechnete Strukturparameter von **1a-c** und **2a-c**. Der *para*-Substituent ist H, NH₂ bzw. NO₂. Die Abstände sind in pm angegeben.

Die C_{2v}-Strukturen **1a-1c** entsprechen Minima auf der Energiehyperfläche, und **2a** und **2c** bevorzugen ebenfalls die C_{2v}-Symmetrie. Im Gegensatz dazu entspricht C_{2v}-**2b** keinem Minimum; die stabilste Struktur bezeichnen wir mit **2b'**. Sie ist nicht planar, sondern chiral (C₁-Symmetrie) und scheint von Vorteil zu sein, um die Ringspannung am C_{ipso}-Atom zu verringern. Doch **2b'** und **2b** haben fast die gleiche Energie, und die Verzer-

Tabelle 1. C-N-Bindungsenergien und Korrekturen für die Nullpunktschwingungsenergie VZPE von 1[a, b].

X	Reaktion	RHF //RHF	$\Delta(VZPE)$	MP2 //MP2	MP3(fc) //MP2	MP4(fc) //MP2	QCISD(T) //MP2
H	1a → 2a + N ₂	107.22	-19.72	161.78	139.96	143.52	134.81
NH ₂	1b → 2b' + N ₂	141.18	-19.05	199.75	178.02	177.86	165.67
NO ₂	1c → 2c + N ₂	118.82	-19.30	180.12	154.87	160.73	150.93

[a] Alle Werte wurden mit dem 6-31G*-Basissatz berechnet; alle Energien sind in kJ mol⁻¹ angegeben. [b] Die $\Delta(VZPE)$ -Werte müssen zu den Reaktionsenergien addiert werden, um die genäherten Reaktionsenthalpien zu erhalten: $\Delta H = \Delta E + \Delta(VZPE)$.

rungen spielen erst in den späten Phasen der Dissoziation eine Rolle. Die Bindungsenergien in Tabelle 1 sind für **2b'** angegeben, der übrigen Diskussion liegt aber **2b** zugrunde. Die strukturellen Unterschiede zwischen **1a** und **1c** (Abb. 1) sind gering (weniger als 1 pm und 1°), während die Effekte der Push-pull-Wechselwirkung in **1b** klar zum Ausdruck kommen. Die hauptsächlich strukturellen Konsequenzen, die mit der N₂-Abspaltung einhergehen, sind gleichartig und stetig für alle untersuchten X. Das Hauptereignis ist die C_{ipso}-Umhybridisierung im Verlauf der Heterolyse: Die C_{ipso}-C_{ortho}-Bindungslängen verkürzen sich drastisch (0.06–0.08 pm), und der C_{ipso}-Winkel wird größer. Systematische Untersuchungen der X/N₂⁺-Systeme haben gezeigt, daß Bindungsenergien, die zumindest auf dem MP3-Niveau berechnet wurden und die Nullpunktschwingungsenergie berücksichtigen, experimentelle Gasphasen-Bindungsenergien nahezu quantitativ reproduzieren können.^[12] Die gute Übereinstimmung zwischen den Gasphasendaten und den in Lösung gemessenen Daten^[13, 14] weist darauf hin, daß die Chemie in Lösung in erster Linie von den intrinsischen Eigenschaften von **1** abhängt. Die Bindungsenergien von **1b** und **1c** sind größer als die von **1a**. Die NH₂- und NO₂-Gruppen sind beide elektronenziehend und sollten die Phenylkationen mehr destabilisieren als die Diazonium-Ionen. Warum aber ist die Dissoziation von **1b** endothermer als die von **1c**? Man würde eigentlich das Umgekehrte erwarten, weil die Nitrogruppe elektronenziehender ist und der π -Donor besser in der Lage sein sollte, den Elektronenmangel im σ -System auszugleichen. Qualitative Überlegungen zur Elektronenstruktur von **2** führen also dazu, daß bedeutende Unterschiede in den Elektronenstrukturen von **1b** und **1c** angenommen werden müssen, die eine Extrastabilisierung von **1b** bewirken. Diese Einsicht führte zur Idee der Push-pull-Stabilisierung von Spacer-verbrückten π -Donor-Acceptor-Systemen.

Die RHF/6-31G*-Elektronendichtefunktionen der stationären Strukturen **1a–c** und **2a–c** sowie von Strukturen entlang den entsprechenden Reaktionspfaden wurden mit topologischer Elektronendichteanalyse^[15, 16] untersucht, und die wichtigsten Ergebnisse sind in den Abbildungen 2 und 3 dargestellt. Ganz allgemein sollte man sich aliphatische und aromatische Diazonium-Ionen am besten als Carbenium-Ionen vorstellen, die mit einem intern gemäß N₂^{δ-}/N₂^{δ+} polarisierten N₂-Molekül eng verbunden sind. Dieses Bindungsmodell impliziert eine dative C-N-Bindung anstelle der von der Lewis-Notation suggerierten kovalenten C-N-Bindung mit Ladungsübertragung. Durch eine Kombination theoretischer und experimenteller Arbeiten konnten wir zeigen, daß die Idee eines Carbenium-Ions innerhalb des Diazonium-Ions vollkommen gerechtfertigt ist.^[17, 18] Die integrierte Phenylladung von **1a** ist + 0.974, und die N₂-Gruppe ist nahezu neutral und polarisiert ($q(N_\alpha) = -0.540$, $q(N_\beta) = +0.558$). Die Ladungsverteilungen in den CN₂-Regionen von **1a** und **1c** sind ähnlich (Abb. 2 oben), und, wie erwartet, ist die positive N₂-Ladung in **1c** etwas größer.

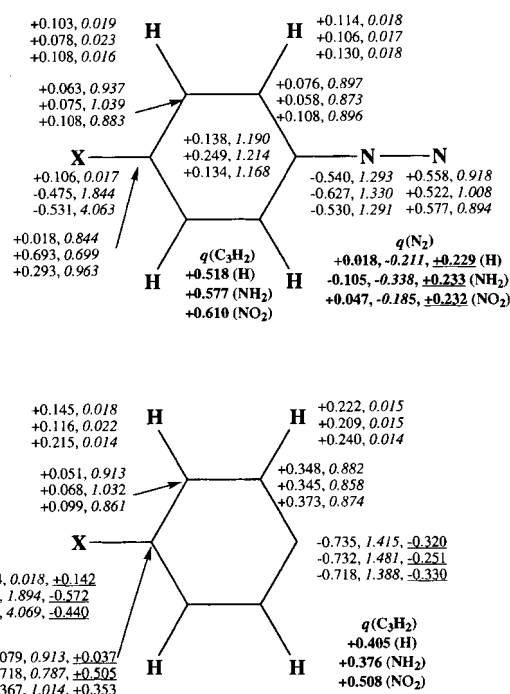
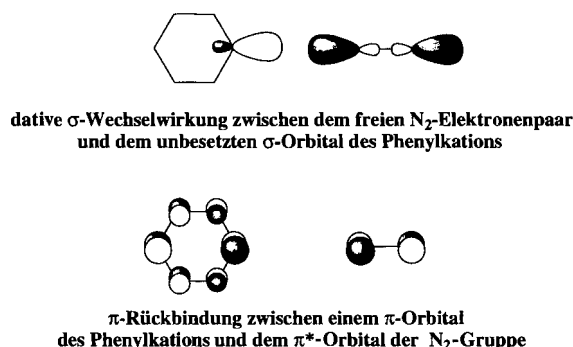


Abb. 2. Integrierte Atom- und Fragmentladungen sowie -populationen (RHF/6-31G*) von **1a–c** und **2a–c**. Die π -Populationen sind kursiv angegeben, die σ -Ladungen unterstrichen.

In **1b** ist die Ladung $q(\text{Ar}-\text{NH}_2)$ größer 1, und wegen der starken C → N- π -Rückbindung mit 0.338 Elektronen tritt eine negativ geladenen N₂-Gruppe auf. Diese Rückbindung ist somit in **1b** erheblich stärker als in **1a** (0.211) und **1c** (0.185). Die N → C- σ -Donation ist in allen Diazonium-Ionen **1** gleich, und die σ -Ladung liegt immer im Bereich von 0.23. Die Ladungsübertragung, die mit der C-N-Bindung in **1** verbunden ist, läßt sich also durch ein Bindungsmodell beschreiben, das eine dative N → C- σ -Bindung und eine C → N- π -Rückbindung (Schema 1) in etwa gleichem Ausmaß vorsieht. Das *para*-Wasserstoffatom in **1a** verhält sich gerade so wie die anderen aromatischen Wasserstoffatome, um positive Ladung (0.106 Elektronen) in die Peripherie des Moleküls zu delocalisieren. Im Gegensatz dazu sind die X-Gruppen in **1b** und **1c** negativ geladen. Die NH₂-Gruppe ist ein π -Donor (0.156 Elektronen), aber dennoch insgesamt stark elektronenziehend (0.475 Elektronen)! Die NO₂-Gruppe entzieht insgesamt 0.531 Elektronen, davon 0.063 durch π -Entzug. Diese Dichteverchiebungen zeigen eine ver-



Schema 1. Schematische Darstellung der primären MO-Wechselwirkungen, die mit der dativen N → C- σ -Bindung und der C → N- π -Rückbindung in Diazonium-Ionen verbunden sind.

stärkte C → N- π -Rückbindung in **1b** an, aber der elektronische Mechanismus ist viel komplizierter, als dieses einfache π -Verschiebungsbild vermuten läßt, und beläßt die Aminogruppe sehr negativ. Die σ -Dichte der N₂-Gruppe wird wenig verändert, dagegen verarmt C_{ipso} an σ -Dichte, und dies sollte die dative N → C- σ -Bindung in **1b** stärken. Beide Komponenten der C-N-Wechselwirkung sind also in **1b** verstärkt. Die Gesamtladungsänderungen an der N₂-Gruppe von **1c** sind den Änderungen im π -System sehr ähnlich. Die NO₂-Gruppe führt zur π -Elektronendichteverarmung bei C_{meta}, C_{ipso} und N _{β} . Diese Dichteveränderungen zeigen, daß die NO₂-Gruppe die dative N → C- σ -Bindung kaum beeinflusst und die C → N- π -Rückbindung schwächt. Die Elektronendichteanalyse spricht also dafür, daß die C-N-Bindung in **1b** stärker und in **1c** schwächer ist, und die C-N-Bindungslängen in **1a–c** sind damit vortrefflich vereinbar.

Unsere Analyse der Phenylkationen **2** konzentrierte sich auf das C₃H₂-Fragment und ergab, daß dessen positive Ladung im Zuge der Dediazonierung sehr stark verringert wird: um 0.113 für X = H, 0.102 für X = NO₂ und sogar 0.201 für X = NH₂. Die Bildung der σ -Lücke hat eine derart ausgeprägte Polarisierung im σ -System zur Folge, daß der größere Teil der positiven Ladung in der anderen Hälfte des Moleküls lokalisiert wird! Interessanterweise weist die Populationsanalyse dem C_{ipso}-Atom von **2** eine negative Ladung zu, und hohe positive Ladungen werden den *ortho*-CH-Gruppen zugeschrieben. Die C_{ipso}-C_{ortho}-Bindungen sind stark polarisiert, und wegen der größeren Entfernung der „Fluß-null“-Flächen von C_{ipso} wächst das C_{ipso}-„Basin“. [7a, b] Diese Volumenänderung ist im wesentlichen für die Atompopulationen im C₃H₂-Fragment der Phenylkationen verantwortlich. Die topologische Analyse der elektronischen Relaxation entlang dem Dissoziationspfad zeigt, daß die Änderung der Population am C_{ipso}-Atom in erster Linie von induktiven Einflüssen auf die Lage der C_{ipso}-C_{ortho}-Trennfläche abhängt. [16]

Die Graphen in Abbildung 3 zeigen die Veränderungen in der Elektronenstruktur im Bereich der CN₂-Einheit von **1a** im Ver-

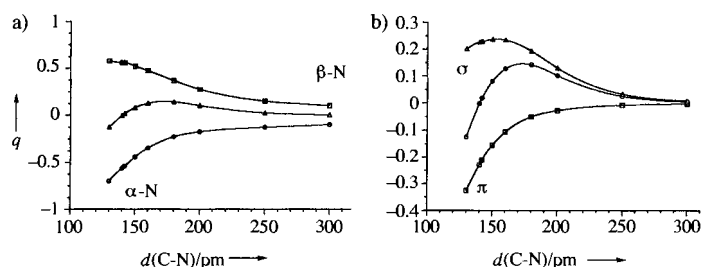


Abb. 3. Variation der Ladungen q a) der N-Atome und b) der N₂-Gruppe sowie der σ - und π -Komponenten der Ladung für **1a** entlang dem unimolekularen Dediazonierungspfad als Funktion der C-N-Bindungslänge. Die oberen und unteren Kurven beschreiben jeweils die angegebenen Teilaspekte, die mittleren sind die zugehörigen Summenkurven.

lauf der Heterolyse der C-N-Bindung, und sehr ähnliche Graphen erhält man für die substituierten Systeme. Die Dissoziation ist im wesentlichen vollständig, wenn eine Bindungslänge $d(\text{C-N})$ von ca. 300 pm erreicht ist. Die Ladungen von N _{α} und N _{β} ändern sich stetig, wobei die negative N _{α} -Ladung betragsmäßig schneller kleiner wird als die positive N _{β} -Ladung. Die Gesamtladung der N₂-Gruppe durchläuft somit ein Maximum, und zwar in der Nähe von $d(\text{C-N}) = 175$ pm. Der C-N-Bindungsbruch kann die positive Ladung des Phenylfragments erhöhen (X = H, NO₂) oder verringern (X = NH₂). Ungeach-

tet ihrer Ladung in den Gleichgewichtsstrukturen **1a–c** wird die N₂-Gruppe in den frühen Stadien der Dissoziation zunehmend positiver, ihre Ladung erreicht ein Maximum von 0.1–0.2 bei $d(\text{C-N}) \approx 175$ pm, und in der späten Phase der Dissoziation schließlich wird die Gruppe neutral. Der Wert $q_{\text{max}}(\text{N}_2)$ des NO₂-substituierten Systems übertrifft $q_{\text{max}}(\text{N}_2)$ des Prototyps, und $q_{\text{max}}(\text{N}_2)$ des NH₂-substituierten Ions ist am geringsten. Unsere Analyse illustriert in überzeugender Weise, daß die N₂- π -Population im Verlauf der Heterolyse schnell und stetig abnimmt und die σ -Population in allen Fällen langsamer zunimmt: Die C → N- π -Rückbindung bricht früher als die dative N → C- σ -Bindung.

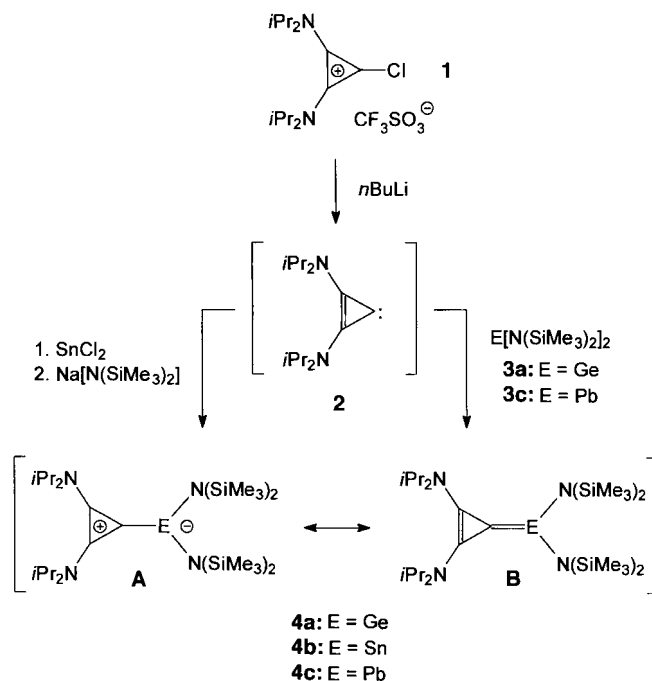
Diese Ergebnisse sind völlig verträglich mit dem Bindungsmodell, das die C-N-Bindung in Diazonium-Ionen dem synergetischen Zusammenspiel von dativer C ← N- σ -Bindung und C → N- π -Rückbindung zuschreibt, und stützen es zusätzlich. Die Analyse bietet eine einfache theoretische Grundlage für die Interpretation von DSP-Beziehungen mit entgegengesetzten Vorzeichen der Reaktionskonstanten und liefert darüber hinaus Details der Elektronenstruktur, die durch physikalisch-organische Studien allein nicht erhalten werden könnten. Die kinetische Analyse beispielsweise ermöglicht keine Entscheidung darüber, ob die negative Reaktionskonstante ρ_F auf die Verlagerung positiver Ladung von der Diazogruppe auf das Phenylfragment (Lewis-Notation) oder auf die Verschiebung positiver Ladung nur innerhalb des Phenylfragments (unsere These) zurückzuführen ist. Erst die theoretische Analyse zeigt klar, daß die C-N-Bindung durch σ -dative (C ← N) und π -rückbindende (C → N) Ladungsverschiebungen etwa gleicher Größe erzielt wird. Die kinetische Analyse quantifiziert den Einfluß von Substituenten auf die Gesamtenergieunterschiede zwischen Reaktanten und Produkten, und dies ist die Grundlage für Deduktionen über Stabilisierungseffekte der Substituenten. Nur theoretische Analysen dagegen helfen, diese Stabilisierungsmechanismen besser zu erkennen, weil sie getrennte Informationen über Reaktanten und Produkte liefern können. Die Elektronendichteanalyse ergibt eine verstärkte C-N- π -Rückbindung in **1b**, aber die tatsächliche Elektronenstruktur ist komplizierter und führt zu einer negativ geladenen Aminogruppe. Ebenso wenig intuitiv sind die Dichteveränderungen in **1c**, nach denen die NO₂-Gruppe die dative N → C- σ -Bindung kaum beeinflusst, dafür aber die C → N- π -Rückbindung schwächt. Während sich die Gesamtladungen der Phenylfragmente in **1** und **2** nur wenig unterscheiden, verursacht die extreme Polarisierung in den σ -Systemen der Phenylkationen eine ausgeprägte Verschiebung der positiven Ladung vom C₃H₂-Fragment in die andere Hälfte des Moleküls. Wir halten diese Verschiebung für die Ursache der negativen Reaktionskonstante ρ_F . Zugleich gewinnt der Benzolring π -Dichte im Verlauf der Dediazonierung, und dies ist vereinbar mit der positiven Reaktionskonstante ρ_R .

Eingegangen am 12. Februar,
ergänzte Fassung am 2. Mai 1997 [Z10106]

Stichwörter: Dediazonierung · Diazonium-Ionen · Elektronenstruktur · Lineare-Freie-Energie-Beziehungen

- [1] L. P. Hammett, *Chem. Rev.* **1935**, 17, 125.
- [2] a) R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 1045; b) S. Ehrenson, R. T. C. Brownlee, R. W. Taft, *Prog. Phys. Org. Chem.* **1973**, 10, 1.
- [3] a) R. D. Topsom, *Prog. Phys. Org. Chem.* **1976**, 12, 1; b) *ibid.* **1987**, 16, 125.
- [4] a) E. R. Vorpapel, A. Streitwieser, S. D. Alexandratos, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 3777; b) J. Niwa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, 62, 226.
- [5] H. Zollinger, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 3856.
- [6] a) R. Glaser, C. J. Horan, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 7518, zit. Lit.; b) R. Glaser, M.-S. Son, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 10942.

- [7] a) R. Glaser, G. S.-C. Choy, M. K. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1109; b) R. Glaser, G. S.-C. Choy, *ibid.* **1993**, *115*, 2340; c) R. Glaser, D. Farmer, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1244.
- [8] H. Zollinger, *Diazo Chemistry I*, VCH, Weinheim, **1994**, Kap. 8–10.
- [9] Gaussian94, Revision C.3; 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. J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1995**.
- [10] W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, **1986**.
- [11] J. A. Pople, A. P. Scott, M. W. Wong, L. Radom, *Isr. J. Chem.* **1993**, *33*, 345.
- [12] C. J. Horan, R. Glaser, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 3989.
- [13] a) T. Kuokkanen, P. O. I. Virtanen, *Acta Chem. Scand. Ser. B* **1979**, *33*, 725; b) T. Kuokkanen, *ibid.* **1990**, *44*, 394.
- [14] P. Burri, G. H. Wahl, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **1974**, *57*, 2099.
- [15] a) R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules, A Quantum Theory*, Oxford University Press, New York, **1990**; b) F. W. Biegler-König, R. F. W. Bader, T.-H. Tang, *J. Comput. Chem.* **1982**, *3*, 317; c) R. F. W. Bader, P. L. A. Popelier, T. A. Keith, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 647; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 620.
- [16] Die Elektronendichteanalysen wurden für **1a** und **2a** auch auf den die Elektronenkorrelation berücksichtigenden Niveaus MP2(full)/6-31G* (einschließlich des Dissoziationspfads) und CISD(full)/6-31G*//RHF/6-31G* durchgeführt; die Ergebnisse waren sehr ähnlich: R. Glaser et al., unveröffentlicht.
- [17] a) R. Glaser, G. S. Chen, C. L. Barnes, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 749; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 740; b) G. S. Chen, R. Glaser, C. L. Barnes, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1530.
- [18] R. Glaser, C. J. Horan, *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 1200, zit. Lit.



Cyclopropenyliden-Addukte des zweiwertigen Germaniums, Zinns und Bleis**

Herbert Schumann,* Mario Glanz, Frank Girgsdies, F. Ekkehardt Hahn, Matthias Tamm* und Alexander Grzegorzewski

Professor Wolfgang Beck zum 65. Geburtstag gewidmet

Addukte von nucleophilen Carbenen^[1] (besonders Imidazol-2-ylidenen^[2]) mit Lewis-sauren Hauptgruppenelementverbindungen wurden in den letzten Jahren intensiv untersucht.^[3] Im Zuge unserer Arbeiten über Liganden mit Cycloheptatrienyl-^[4] und Cyclopropenyl-Funktionen^[5] interessierten wir uns für die Koordinationschemie von Bis(dialkylamino)-cyclopropenylidenen, die Berechnungen^[6, 7] zufolge ähnlich stabil sind wie Imidazol-2-ylidene. Während Cyclopropenyliden-Übergangsmetall-Komplexe^[8] lange bekannt sind, wurden analoge Derivate mit Hauptgruppenmetallen noch nicht beschrieben.

Das Bis(dialkylamino)cyclopropenyliden **2** kann durch Reaktion von Cyclopropenylsalsen **1** mit *n*-Butyllithium erhalten werden. **2** liegt bei tiefer Temperatur als stabiles Lithiumad-

dukt vor und ist direkt für die Synthese von Carbenkomplexen verwendbar.^[5, 7, 8b] So lassen sich bei der Umsetzung von **2** mit den Amidinen **3a** und **3c** die Cyclopropenylidenkomplexe **4a** bzw. **4c** erhalten. Die analoge Zinnverbindung **4b** ist durch Reaktion von **2** mit SnCl_2 und anschließende Amidierung des intermediär gebildeten Carbenadduktes herstellbar. Die als gelbe Kristalle isolierbaren und thermisch stabilen Verbindungen **4** sind in aprotischen Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran und Diethylether sowie in aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen gut löslich. Im Kristall liegen die Komplexe **4** als monomere Einheiten von trigonal-pyramidalen Struktur vor (Abb. 1, oben) mit dem E-Atom (E = Ge, Sn, Pb) an der Spitze und den beiden Silylamino-N-Atomen sowie dem Carben-C-Atom an den Basispunkten der Pyramide (Abb. 1 unten). In guter Näherung liegen außer dem E-Atom auch die Stickstoff- und die sekundären Kohlenstoffatome der Isopropylgruppen in der Ebene der Atome des Carbenliganden. Die Abstände zwischen dem E- und dem Carben-C-Atom sind gegenüber den Werten von „echten“ Germa- (180/183 pm)^[9] und Stannäthenen (202 pm)^[10] deutlich größer und liegen im Bereich von Einfachbindungen. Dies deutet eher auf die ylidische Resonanzform **A** hin, wie sie auch für Imidazol-2-yliden-Addukte diskutiert wird,^[3a-c] als auf die Metallaethenstruktur **B**.

Ein Vergleich mit den Strukturen der Verbindungen **3**^[16] zeigt, daß durch Koordination des Carbenliganden die N-E-N-Winkel nur wenig verändert werden, die N-E-Abstände aber erwartungsgemäß länger sind. Die Resonanzstabilisierung des Carbenliganden wird in allen Verbindungen **4** durch die im Rahmen der Fehlergrenzen identischen C-C-Abstände (137–139 pm) deutlich. Die Länge der exocyclischen C-N-Bindungen (133–134 pm) liegt im Bereich von Doppelbindungen.

Unterhalb von -60°C treten in den ^1H -NMR-Spektren vier Multipletts für die Methin- und vier Dubletts für die Methylprotonen der Isopropylgruppen auf, da wegen der gehinderten Rotation sowohl um die N-C(Ring)- als auch um die E-C-Bindungsachsen sämtliche Isopropylgruppen magnetisch inäquivalent sind. Mit zunehmender Erwärmung der Lösung verbreitern sich die Signale, so daß bei Raumtemperatur nur zwei sehr breite Resonanzen für die CH_3 -Gruppen verbleiben. Aufgrund der Überlagerung der Austauschprozesse gelingt

[*] Prof. Dr. H. Schumann, Dr. M. Glanz, Dipl.-Chem. F. Girgsdies
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin
Telefax: Int. + 30/314-22168
E-mail: schumann@mailszrz.tz.u-berlin.de

Dr. M. Tamm, Prof. Dr. F. E. Hahn, Dipl.-Chem. A. Grzegorzewski
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität
Fabeckstraße 34–36, D-14195 Berlin

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