

Tabelle 1. Hydroacylierung von Olefinen mit Aldehyden.

Nr.	R ¹ (1)	R ² (2) ^[a]	Produkt	Ausbeute [%] ^[b]	Toluol, 130 °C, 1 h	6
					3 (2 Mol-%), 8 (60 Mol-%), 4 (20 Mol-%), 7 (6 Mol-%)	O R ¹ —C(=O)—CH ₂ —R ²
1	Ph (1a)	n-C ₄ H ₉ (2a)	6a	98 (100)		
2	Ph (1a)	n-C ₃ H ₇ (2b)	6b	83 (86)		
3	Ph (1a)	n-C ₆ H ₁₃ (2c)	6c	99 (100)		
4	Ph (1a)	tBu (2d)	6d	84 (87)		
5	Ph (1a)	Me ₃ Si (2e)	6e	95 (100) ^[c]		
6	Ph (1a)	C ₆ F ₅ (2f)	6f	98 (100) ^[d]		
7	Ph (1a)	PhOCH ₂ (2g)	6g	95 (100) ^[d]		
8	pMeOC ₆ H ₄ (1b)	n-C ₄ H ₉ (2a)	13	79 (80)		
9	pCF ₃ C ₆ H ₄ (1c)	n-C ₄ H ₉ (2a)	6h	71 (86)		
10	pMe ₂ NC ₆ H ₄ (1d)	n-C ₄ H ₉ (2a)	6i	60 (64)		
11	PhC ₆ H ₄ (1e)	n-C ₄ H ₉ (2a)	6j	95 (98)		
12	PhCH ₂ CH ₂ (1f)	n-C ₄ H ₉ (2a)	6k	71 ^[e]		

[a] 5 Äquiv. bezogen auf den Aldehyd wurden eingesetzt. [b] Ausbeute an isoliertem Produkt; Ausbeute laut GC in Klammern. [c] 1.1 Äquiv. 2e wurden verwendet. [d] Die Reaktionszeit betrug 40 min. [e] Das Aldolkondensationsprodukt von 1f (10%) wurde ebenfalls erhalten.

Experimentelles

Stellvertretend für die Synthese aller Ketone wird die von 6a beschrieben (Tabelle 1, Nr. 5): Ein Gemisch aus frisch gereinigtem Benzaldehyd 1a (0.5 mmol), 2-Amino-3-picolin 4 (0.1 mmol), Benzoësäure 7 (0.03 mmol), Anilin 8 (0.3 mmol), 1-Hexen 2a (2.5 mmol) und Toluol (80 mg) wurde in einem Kolben mit Schraubverschluss (1 mL) einige Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde anschließend mit [Rh(PPh₃)₃Cl] 3 (0.01 mmol) versetzt und 1 h unter Röhren auf 130 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch durch Säulenchromatographie (SiO₂, n-Hexan/Ethylacetat 4:1) gereinigt. Die Ausbeute an 6a (0.49 mmol) betrug 98 %.

Eingegangen am 7. März 2000 [Z14820]

- [1] a) K. Sakai, J. Ide, O. Oda, N. Nakamura, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 1287–1290; b) R. E. Campbell, C. F. Lochow, K. P. Vora, R. G. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5824–5830; c) R. C. Larock, K. Oertle, G. F. Potter, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 190–197; d) D. Milstein, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1357–1358; e) D. P. Fairlie, B. Bosnich, *Organometallics* **1988**, *7*, 936–945; f) D. P. Fairlie, B. Bosnich, *Organometallics* **1988**, *7*, 946–954; g) R. W. Barnhart, B. Bosnich, *Organometallics* **1995**, *14*, 4343–4348; h) R. W. Barnhart, D. A. McMoran, B. Bosnich, *Chem. Commun.* **1997**, 589–590; i) B. Bosnich, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 667–674, zit. Lit.
- [2] a) K. P. Vora, C. F. Lochow, R. G. Miller, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *192*, 257–264; b) T. B. Marder, D. C. Roe, D. Milstein, *Organometallics* **1988**, *7*, 1451–1453; c) T. Kondo, M. Akazome, Y. Tsuji, Y. Watanabe, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1286–1291; d) C. P. Legens, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3165–3166; e) C. P. Legens, P. S. White, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6965–6979; f) T. Kondo, N. Hiraishi, Y. Morisaki, K. Wada, Y. Watanabe, T. Mitsudo, *Organometallics* **1998**, *17*, 2131–2134, zit. Lit.
- [3] a) C.-H. Jun, H. Lee, J.-B. Hong, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1200–1201; b) C.-H. Jun, D.-Y. Lee, J.-B. Hong, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 6673–6676; c) C.-H. Jun, C.-W. Huh, S.-J. Na, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 150–152; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 145–147; d) C.-H. Jun, H.-S. Hong, C.-W. Huh, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 8897–8900; e) C.-H. Jun, J.-B. Hong, D.-Y. Lee, *Synlett* **1999**, 1–12.
- [4] Die Oxidation von Benzaldehyd erfolgt spontan an der Luft: M. Hudlický, *Oxidations in Organic Chemistry*, American Chemical Society, Washington, DC, **1990**, S. 174.
- [5] Um den Effekt der Carbonsäure auf die Reaktion zu untersuchen, wurde die Hydroacylierung von 1-Hexen mit frisch gereinigtem Benzaldehyd in Gegenwart von Benzoësäure unter den in Gleichung (1) angegebenen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Während ohne Benzoësäure nach 24 h Heptanophenon 6a in 72 % Ausbeute erhalten wurde, konnte durch Zugabe von Benzoësäure die Reaktionszeit auf 6 h verkürzt und das Produkt in 75 % Ausbeute isoliert werden.

chung (1) angegebenen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Während ohne Benzoësäure nach 24 h Heptanophenon 6a in 72 % Ausbeute erhalten wurde, konnte durch Zugabe von Benzoësäure die Reaktionszeit auf 6 h verkürzt und das Produkt in 75 % Ausbeute isoliert werden.

- [6] a) J. W. Suggs, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 489; b) C.-H. Jun, J.-B. Kang, J.-Y. Kim, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 6431–6434; c) C.-H. Jun, J.-S. Han, J.-B. Kang, S.-I. Kim, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *474*, 183–189.
- [7] Die Hydroiminoacylierung von 2a mit 9 wurde durch die Zugabe von 7 nicht beeinflusst. Daraus schließen wir, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Bildung von 9 ist.
- [8] Es ist auch möglich, dass 1a mit 4 zu 11 kondensiert. Die Kondensation von 1a mit 8 zu 11 ist jedoch wahrscheinlicher. Wir erwärmen ein äquimolares Gemisch aus 1a, 4 und 8 auf 130 °C. Nach 10 min war 1a vollständig umgesetzt worden, und wir bestimmten durch GC das Verhältnis 9:11 als 10:90.
- [9] a) P. Zandbergen, A. M. C. H. van den Nieuwendijk, J. Brussee, A. van den Gen, C. G. Kruse, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 3977–3982; b) E. Hulsbos, J. Marcus, J. Brussee, A. van den Gen, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 1061–1067; c) E. F. J. de Vries, P. Steenwinkel, J. Brussee, C. G. Kruse, A. van den Gen, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4315–4325.
- [10] a) E. H. Cordes, W. P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 826–831; b) T. H. Lowry, K. S. Richardson, *Mechanism and Theory in Organic Chemistry*, 2. Aufl., Harper & Row, New York, **1981**, S. 641; c) J. Hine, R. C. Dempsey, R. A. Evangelista, E. T. Jarvi, J. M. Wilson, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1593–1599.
- [11] C.-H. Jun, J.-B. Hong, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 887–889.
- [12] Dies kann dadurch erklärt werden, dass das protonierte Aldimin elektrophiler ist als der Aldehyd. Da das Aldimin basischer ist als der Aldehyd, reagiert es in Gegenwart einer Säure vorrangig.

[$(\text{Cp}^*\text{RuCl})_2(\mu\text{-Cl})_2$]: Bindungsdehnungs- oder Spinzustandsisomerie?**

John E. McGrady*

Das Phänomen der Bindungsdehnungsisomerie^[1] – die Fähigkeit eines einzelnen Moleküls, in zwei Formen zu existieren, die sich nur in der Länge einer oder mehrerer Bindungen unterscheiden – ist seit der Veröffentlichung des ersten Beispiels, *cis-mer*-[Mo(O)Cl₂(PMe₂Ph)₃], durch Chatt und Mitarbeiter^[2] eine Quelle intensiver Debatten. Weitere verwandte Beispiele wie [W(O)Cl₂(Me₃tacn)]^{+[3]} (Me₃tacn = N,N',N''-Trimethyl-1,4,7-triazacyclonan) und [Nb(O)Cl₃(PMe₃)]^[4] scheinen die Bindungsdehnungsisomerie als eine allgemeine Eigenschaft von Verbindungen mit Metall-Ligand-Mehrfachbindungen einzuführen. Diese neue Form der Isomerie erweckte naturgemäß großes Interesse bei Theoretikern, vor allem bei Hoffmann und Mitarbeitern, die mit der Extended-Hückel-Theorie gespannte cyclische Kohlenwasserstoffe^[1] und später auch die oben erwähnten Metall-Oxo-

[*] Dr. J. E. McGrady

The Department of Chemistry

The University of York

Heslington, York, YO105DD (Großbritannien)

Fax: (+44) 1904-432516

E-mail: jem15@york.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde vom EPSRC gefördert. Cp* = C₅Me₅.

Verbindungen untersuchten.^[5] Als Ergebnis dieser Rechnungen postulierten sie, dass eine Umverteilung der Elektronen innerhalb des π -Gerüsts des Moleküls auftritt, wobei es entweder zu einem Überkreuzen besetzter und unbesetzter Orbitale oder zu einem Jahn-Teller-Effekt zweiter Ordnung kommt. Dieses könnte die beobachtete Isomerie in $[\text{W}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{Me}_3\text{tacn})]^+$ bzw. die in *cis-mer*- $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ erklären. Im Jahr 1991 untersuchten Hall und Song diese Vorschläge mit verbesserten Ab-initio-Methoden. In keinem der Fälle konnten sie ein Doppelminimum auf der Potentialenergiehyperfläche lokalisieren.^[6] Zu etwa derselben Zeit zeigte eine erneute Strukturanalyse von *cis-mer*- $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$, dass die vermeintlich unterschiedlichen Mo=O-Bindungslängen in Wahrheit ein Artefakt waren, hervorgerufen von Spuren von *mer*- $[\text{MoCl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$.^[7] Aufgrund dieses Berichtes und der zur Verfügung stehenden theoretischen Daten stellte Parkin in seinem 1993 erschienenen Aufsatz fest, dass es „presently no definitive evidence of bond stretch isomerism“ gibt.^[8]

Kölle und Mitarbeiter^[9] hatten drei Jahre zuvor berichtet, dass in der Einheitszelle von $[(\text{Cp}^*\text{RuCl})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$; Abbildung 1) zwei Isomere vorhanden sind, welche

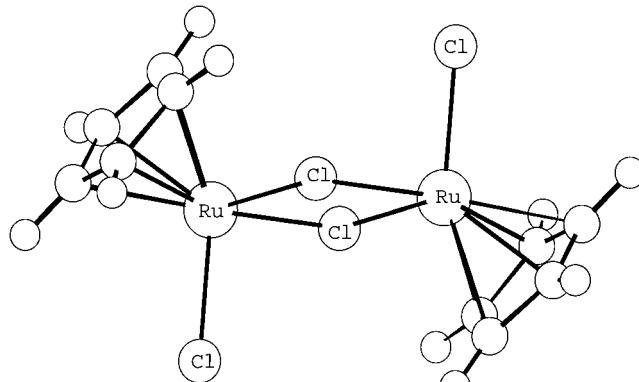


Abbildung 1. Molekülstruktur von $[(\text{Cp}^*\text{RuCl})_2(\mu\text{-Cl})_2]$.

sehr unterschiedliche Ru-Ru-Abstände haben: 2.930(1) Å (**1a**) und 3.752(1) Å (**1b**). Dieses System ist aber nicht allgemein als ein Beispiel für Bindungsdehnungsisomerie akzeptiert worden, da sich die Kopplung zwischen den beiden Metallionen in den beiden Isomeren unterscheidet: **1a** ist anti-ferromagnetisch und **1b** ferromagnetisch. Hoffmann hat ausführlich^[10] die Unterschiede zwischen „Bindungslängenisomerie“, bei der beide Isomere auf derselben Potentialenergiehyperfläche liegen, und „Spinzustandsisomerie“, bei der sich die Multiplizität ändert, erläutert.^[11] Kölles Komplex ist nach Hoffmanns Definition als ein Beispiel für „Spinzustandsisomerie“ zu sehen. Ziel dieses Beitrags ist es unter Verwendung von „Broken-symmetry“-Dichtefunktionaltheorieberechnungen die elektronischen Ursachen der Koexistenz zweier Isomere in $[(\text{Cp}^*\text{RuCl})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ zu ergründen. Die Gültigkeit der Unterscheidung zwischen „Bindungsdehnungs-“ und „Spinzustandsisomerie“ wird dann noch einmal im Rahmen der Dimetallcluster untersucht.

Die Strukturoptimierung des „Broken-symmetry“-Zustandes von $[(\text{Cp}^*\text{RuCl})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{H}_5$) liefert in Abhängig-

keit von der Ausgangsgeometrie in der Tat zwei Minima, hier als **S₁** und **S₂** bezeichnet. Die berechneten Ru-Ru-Abstände von 2.881 bzw. 3.753 Å (Tabelle 1) ähneln den Abständen in **1a** und **1b**. Dies gilt auch für die anderen Bindungslängen und

Tabelle 1. Optimierte Strukturparameter, Spindichten und relative Energien für **S₁**–**S₃** und **T₁** sowie Kristallparameter von **1a** und **1b**.

	Ru-Ru [Å]	Ru-Cl _t ^[a] [Å]	Ru-Cl _{br} ^[a] [Å]	Ru-C [Å]	Cl _t -Ru-Ru [°]	Spin- dichte	E _{rel} [kJ mol ⁻¹]
berechnete Werte							
S₁	2.881	2.429	2.422	2.259	88.2	0.0	0.0
S₂	3.753	2.370	2.480	2.263	93.4	± 0.71	+ 4.0
S₃	3.658	2.409	2.463	2.252	89.8	± 0.61	+ 9.0
T₁	3.782	2.377	2.464	2.259	94.7	± 0.68	+ 1.0
kristallographische Werte							
1a	2.930(1)	2.418(2)	2.366(1)	2.191	89.7		
1b	3.752(1)	2.365(2)	2.445(1)	2.173	95.8		

[a] t = terminales Cl-Atom, br = verbrückendes Cl-Atom.

Winkel. Sowohl **S₁** als auch **S₂** sind Singulettzustände, unterscheiden sich aber in der Verteilung der zehn Valenzelektronen auf die zwölf t_{2g} -Spinorbitale: $(a')^6(a'')^4$ in **S₁** und $(a')^8(a'')^2$ in **S₂**. Die Nettospindichte an jedem Metallzentrum in **S₁** ist Null und zeigt, dass alle Orbitale vollständig delokalisiert sind. Der Ru-Ru- σ^* -Charakter des LUMO (4a', Abbildung 2 a) bestätigt, dass eine einfache σ -Bindung

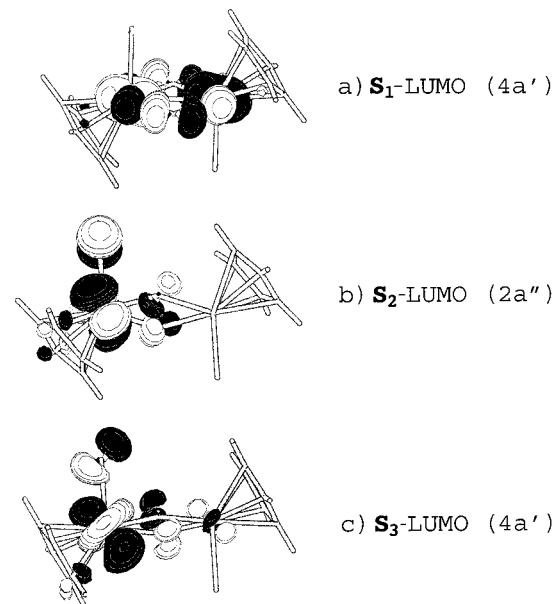


Abbildung 2. Niedrigste unbesetzte Spinorbitale von **S₁**–**S₃**. Die gezeigten Orbitale haben α -Spin; die entsprechenden β -Spinorbitale sind Spiegelbilder der gezeigten Orbitale.

vorliegt, was schon von Burdett et al.^[9b] postuliert wurde. Dagegen sind die α - und β -Spinorbitale in **S₂** auf gegenüberliegenden Seiten des Moleküls lokalisiert (Abbildung 2 b). Als Folge davon ist die Spindichte an jedem der Rutheniumzentren ungleich Null (± 0.71 Elektronen). Abbildung 3 zeigt die Potentialkurven für die beiden Konfigurationen $(a')^6(a'')^4$ und $(a')^8(a'')^2$ (durchgehende bzw. gestrichelte Linie). Für erstere liegt neben dem lokalen Minimum bei Ru-Ru 2.881 Å

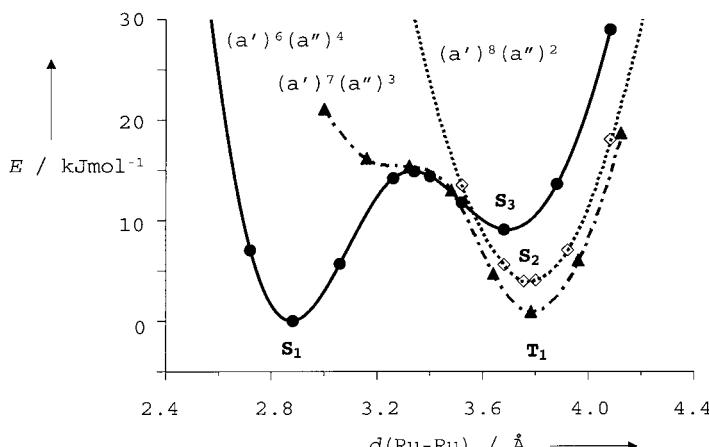


Abbildung 3. Potentialkurven für die Singulett- und die Triplet-Konfigurationen von $[(\text{CpRuCl})_2(\mu\text{-Cl})_2]$.

(\mathbf{S}_1) eines bei Ru-Ru 3.658 Å (\mathbf{S}_3) vor. Dieses Doppelminimum ergibt sich aus der Tatsache, dass sowohl Ru-Ru- σ - als auch - π -Orbitale gemäß a' in C_s -Symmetrie transformieren und dass bei \mathbf{S}_3 das LUMO im Wesentlichen π -Charakter und weniger σ -Charakter aufweist (Abbildung 2c). Auch wenn die Konfigurationswechselwirkung nicht ausdrücklich in die Dichtefunktionaltheorie einbezogen werden kann, so kann doch ihr Einfluss direkt aus der Potentialkurve in Abbildung 3 abgelesen werden. Beide Konfigurationen haben $^1\text{A}'$ -Zustände zur Folge, sodass beide durch Konfigurationswechselwirkung vermischt werden, und zwar am stärksten im Bereich des Schnittpunkts der beiden Kurven. Dies ermöglicht einen einfachen Wechsel des Singulett-Grundzustands vom kovalent gebundenen Grenzzustand (\mathbf{S}_1) zum schwach antiferromagnetischen gekoppelten Zustand (\mathbf{S}_2).

Die Lage der beiden weit auseinanderliegenden Minima auf der Potentialenergiehyperfläche weist deutlich auf das Vorhandensein zweier getrennter elektronischer Mechanismen für die Stabilisierung des Moleküls hin. Bei kurzem Abstand ist die vorherrschende stabilisierende Kraft die σ -Bindung zwischen den Metallatomen. Bei größerem Abstand wird die Abnahme der σ -Bindungsenergie durch die ansteigenden Austauschenergie ausgeglichen, die mit der von Null verschiedenen Spindichte an jedem Metalzentrum einhergeht.^[12a, 13] Wenn, wie in diesem Fall, die kovalente Bindung und die Austauschstabilisierung von gleicher Größenordnung sind, kann die Potentialenergiehyperfläche zwei getrennte Minima aufweisen. In Abwesenheit von verbrückenden Liganden zwischen den Metallzentren entspricht der schwach gekoppelte Zustand einfach der Dissoziationsgrenze der Bindung. Das heißt, dass ein verbrückter Dimetallkern die Mindestanforderung für das Auftreten zweier Minima ist.

Die berechneten Strukturparameter für \mathbf{S}_2 stimmen gut mit denen von Isomer **1b** überein, aber der Singulettzustand ist nicht im Einklang mit dem experimentell beobachteten Ferromagnetismus.^[9] Bei großen Ru-Ru-Abständen treten drei Triplet-Konfigurationen in der Valenzregion auf. Diese entsprechen den Einfachbesetzungen von a) zwei a' -Orbitalen, b) zwei a'' -Orbitalen und c) jeweils einem Orbital beider Symmetrien. Von diesen hat nur die dritte Konfiguration, $(a')^7(a'')^3$, bei der beide einfach besetzten Orbitale orthogonal

zueinander sind, einen Grundzustand (\mathbf{T}_1), der stabiler als \mathbf{S}_2 ist. Die Ru-Ru-Abstände in \mathbf{S}_2 und \mathbf{T}_1 sind sehr ähnlich, deshalb scheint, basierend auf den strukturellen und energetischen Befunden, der geeignete Kandidat für die Grundzustände der Isomere **1a** und **1b** \mathbf{S}_1 bzw. \mathbf{T}_1 zu sein. Die relativen Energien von \mathbf{S}_1 und \mathbf{T}_1 stimmen mit der beobachteten größeren Stabilität von **1a** überein, auch wenn der berechnete Energieunterschied von nur 1 kJ mol⁻¹ viel niedriger ist als der experimentelle Wert von 15 kJ mol⁻¹. Es wurde bereits früher angemerkt, dass die gradientenkorrigierten Dichtefunktionale, die in dieser Arbeit verwendet werden, die Stärke der Metall-Metall-Bindungen unterschätzen.^[12b] Ohne diese Korrekturen bleiben die allgemeinen Eigenschaften der Kurven unverändert, aber der $\mathbf{S}_1\text{-}\mathbf{T}_1$ -Energieunterschied steigt auf 50 kJ mol⁻¹ an und ist damit deutlich größer als der experimentell gefundene Wert. Es ist nicht die Absicht dieses Beitrages die unterschiedlichen Vorteile der verschiedenen Dichtefunktionale zu erörtern, der Vergleich dient lediglich dazu zu zeigen, dass die Berechnung kleiner Energieunterschiede immer noch eine Herausforderung für die Computerchemie ist. Im vorliegenden Zusammenhang von Bedeutung ist, dass die Dichtefunktionaltheorie das Vorhandensein zweier Minima auf der Potentialenergiehyperfläche vorhersagt und dass die energetische Trennung mit der Koexistenz zweier Isomere im Kristall einhergeht. Die berechnete Barriere von 15 kJ mol⁻¹ zwischen den beiden Minima ist im Einklang mit dem Experiment. Sie ist niedrig genug, um einen raschen Austausch in Lösung zu erlauben, aber groß genug, um die Umwandlung im Festkörper zu verhindern.

Nachdem wir die physikalische Grundlage für die Koexistenz zweier Isomere erörtert haben, können wir nun die Frage, die in der Überschrift gestellt wurde, angehen – soll Kölles Komplex als ein Beispiel der Bindungsdehnungs- oder der Spinzustandsisomerie eingeordnet werden? Im strikten Sinne von Hoffmanns Definition ist die Antwort ganz klar Letztere, da eine Änderung des Spinzustandes auftritt. Die Natur des Spinwechsels in Dimetallspezies ist aber sehr verschieden von denen in monomeren Spin-Crossover-Komplexen. In diesen ist der Low-spin/High-spin-Übergang verbunden mit einer Strukturänderung, da die antibindenden Metall-Ligand-Orbitale im High-spin-Zustand besetzt sein müssen. Demgegenüber beinhaltet der Spinwechsel in Dimetallsystemen nur eine Neuorientierung der Spins auf den Metallzentren und ist nur mit sehr geringen Strukturänderungen verbunden (man vergleiche die Strukturen von \mathbf{S}_2 und \mathbf{T}_1). Außerdem ist in \mathbf{S}_2 und \mathbf{T}_1 der zugrunde liegende Stabilisierungsmechanismus, die Austauschenergie, die gleiche. Es gibt deshalb keinen *kausalen* Zusammenhang zwischen der Strukturänderung und dem Wechsel des Spinzustands. Die in Kölles Komplex beobachtete Isomerisierung wird am Besten durch ein Gleichgewicht zwischen einer kovalent gebundenen Spezies und einem Diradikal beschrieben. Insofern hat es große Ähnlichkeit mit den gespannten cyclischen Kohlenwasserstoffen, die die Basis für Hoffmanns ursprüngliche Arbeit über Bindungsdehnungsisomere bildeten.^[1] Insgesamt ist deutlich geworden, dass $[(\text{Cp}^*\text{RuCl})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ trotz eines Wechsels des Spinzustands während der Isomerisierung alle Kriterien der Bindungsdehnungsisomerie erfüllt und deshalb als ein echtes Beispiel hierfür anerkannt werden sollte.

Rechenmethoden

Alle Rechnungen wurden mit dem Amsterdam Density Functional Program ADF99 ausgeführt.^[14] Für alle Hauptgruppenelemente wurde ein Double-zeta-Basisatz mit Polarisationsfunktionen verwendet und für Ruthenium ein Tripel-zeta-Basisatz. In allen Fällen wurde die lokale Dichtenäherung^[15] zusammen mit dem lokalen Austauschkorrelationspotential von Vosko, Wilk und Nusair^[16] und dem gradientkorrigierten B-P86-Dichtefunktional (Becke,^[17] Perdew^[18]) verwendet. Als Modell für Cp* wurden unsubstituierte Cp-Ringe mit festgehaltener lokaler D_{sh} -Symmetrie benutzt. Die „Broken-symmetry“-Methode,^[19] bei der alle Symmetrieelemente, die die beiden Rutheniumzentren in einander überführt, eliminiert werden (dies entspricht einer Erniedrigung der Symmetrie von C_{2h} auf C_s), wurde für alle Singulett-Konfigurationen verwendet.

Eingegangen am 18. Februar 2000 [Z14736]

- [1] W.-D. Stohrer, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1661–1668.
- [2] J. Chatt, L. Manoivc-Muir, K. W. Muir, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 655–656.
- [3] K. Wieghardt, G. Backes-Dahmann, B. Nuber, J. Weiss, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 773–774; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 777–778.
- [4] A. Bashall, V. C. Gibson, T. P. Kee, M. McPartlin, O. B. Robinson, A. Shaw, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1021–1023; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 980–982.
- [5] Y. Jean, A. Lledos, J. K. Burdett, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4506–4516.
- [6] J. Song, M. B. Hall, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4433–4437.
- [7] a) K. Yoon, G. Parkin, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1437–1438; b) K. Yoon, G. Parkin, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2210–2218.
- [8] G. Parkin, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 887–909.
- [9] a) U. Kölle, J. Kossakowski, N. Klaff, L. Wesemann, U. Englert, G. E. Heberich, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 732–733; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 690–691; b) U. Kölle, H. Lucken, K. Handrick, K. Schilder, J. K. Burdett, S. Balleza, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6273–6278.
- [10] G. Parkin, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1530; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1462.
- [11] P. Gutlich, H. A. Goodwin, D. N. Hendrickson, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 441–443; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 425–426.
- [12] a) J. E. McGrady, T. Lovell, R. Stranger, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3242–3247; b) J. E. McGrady, R. Stranger, T. Lovell, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 6265–6272.
- [13] R. Poli, H. D. Mui, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 65–77.
- [14] a) ADF99, E. J. Baerends, A. Bérces, C. Bo, P. M. Boerrigter, L. Cavallo, L. Deng, R. M. Dickson, D. E. Ellis, L. Fan, T. H. Fischer, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. A. Groeneveld, O. V. Gritsenko, F. E. Harris, P. van den Hoek, H. Jacobsen, G. van Kessel, F. Kootstra, E. van Lenthe, V. P. Osinga, P. H. T. Philipsen, D. Post, C. C. Pye, W. Ravenek, P. Ros, P. R. T. Schipper, G. Schreckenbach, J. G. Snijders, M. Sola, D. Swerhone, G. te Velde, P. Vernooyjs, L. Versluis, O. Visser, E. van Wezenbeek, G. Wiesenekker, S. K. Wolff, T. K. Woo, T. Ziegler (Scientific Computing and Modelling NV, Amsterdam, Niederlande), **1999**; b) C. Fonseca-Guerra, J. G. Snijders, G. te Velde, E. J. Baerends, *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *99*, 391–403.
- [15] R. G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, **1989**.
- [16] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211.
- [17] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [18] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [19] L. Noodleman, D. A. Case, *Adv. Inorg. Chem.* **1992**, *38*, 423–470.