

Carbodiylide $C(ECp^*)_2$ ($E = B-Tl$): eine weitere Klasse theoretisch vorhergesagter Kohlenstoff(0)-Verbindungen**

Susanne Klein und Gernot Frenking*

Erst kürzlich wurde erkannt, dass es organische Verbindungen mit der allgemeinen Formel CL_2 gibt, in denen das Kohlenstoffatom seine vier Valenzelektronen als zwei freie Elektronenpaare behält und die chemischen Bindungen mit den Donor-Liganden L durch Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen $L \rightarrow C \leftarrow L$ erfolgen.^[1] Das erste Beispiel, für das diese Bindungssituation postuliert wurde, ist das Carbodiphosphoran (CDP) $C(PPh_3)_2$, das schon 1961^[2a] synthetisiert werden konnte, während seine gewinkelte Struktur erst 1978 durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt wurde.^[2b] Nachdem die besondere Bindungssituation in den CDPs erkannt war, führten wir quantenchemische Untersuchungen an den bis dato unbekannten Carbodicarbenen $C(NHC)_2$ ($NHC = N$ -heterocyclisches Carben) durch, die ungewöhnliche $C \rightarrow C$ -Donor-Akzeptor-Bindungen aufweisen, bei denen ein zwei-bindiges Kohlenstoff(II)-Atom als σ -Donor und ein zwei-bindiges Kohlenstoff(0)-Atom als σ -Akzeptor vorliegen.^[1b] Carbodicarbene wurden inzwischen von Bertrand et al.^[3] synthetisiert und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert, und sie wurden auch von Fürstner und Mitarbeitern hergestellt und eingehend untersucht.^[4] Theoretische Untersuchungen an neuen Carbodicarbenen und verwandten Verbindungen^[5] konnten zeigen, dass bereits früher zwei-bindige Kohlenstoff(0)-Verbindungen synthetisiert worden waren, bei denen die darin vorliegenden Donor-Akzeptor-Bindungen aber nicht als solche identifiziert wurden.^[6] Im Licht der neueren theoretischen und experimentellen Ergebnisse wurde der Vorschlag gemacht, die Bindungsmodi des Kohlenstoff zu überdenken.^[7] Der Name „Carbone“ wurde für Verbindungen des Typs CL_2 geprägt.^[1c] Carbone verfügen über zwei freie Elektronenpaare und sind somit σ - und π -Donoren, während Carbene CR_2 nur ein freies Elektronenpaar am Kohlenstoff-Atom aufweisen und σ -Donoren sowie (schwache) π -Akzeptoren sind.^[1]

Hier berichten wir über quantenchemische Untersuchungen, die auf eine weitere neue Klasse stabiler Carbone CL_2 hinweisen, deren Gruppe L ein Gruppe-13-Diyl-Ligand ECp^* ist ($E = B-Tl$). Übergangsmetallkomplexe mit ECp^* -Liganden sind in jüngerer Zeit Gegenstand umfassender experimenteller und theoretischer Untersuchungen gewesen, nachdem der erste stabile Komplex $[(CO)_4Fe-AlCp^*]$ 1997

von Fischer et al. isoliert und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnte.^[8a] Zudem wurde über die B- und Ga-Homologen von $[(CO)_4Fe-ECp^*]$ ^[8b,c] berichtet, und es konnte eine Vielzahl weiterer Gruppe-13-Komplexe mit Liganden ER , deren Gruppe R entweder ein starker π -Donor oder ein sehr sperriger Substituent ist,^[8d-o] synthetisiert werden. Kürzlich wurde auch der erste homoleptische Komplex mit einem ECp^* -Substituenten $[Mo(GaCp^*)_6]$ hergestellt.^[9] Theoretische Studien zeigten, dass Diyl-Liganden ER gute σ -Donoren sind und ihre π -Akzeptor-Fähigkeit deutlich schwächer ist als die des CO .^[10] Daher sind die ECp^* -Moleküle geeignete Kandidaten, um als Liganden zwei-bindige Kohlenstoff(0)-Atome in $C(ECp^*)_2$ zu stabilisieren.

Die auf BP86/SVP-Niveau^[11] berechneten energieminierten Strukturen der $C(ECp^*)_2$ -Moleküle werden in der Abbildung 1 gezeigt. Es besteht ein signifikanter Unterschied zwischen der Bor-Verbindung $C(BCp^*)_2$ und den höheren Homologen, da die B-Verbindung eine nahezu lineare B-C-B-Einheit (178.9°) aufweist, während die anderen Moleküle stark gewinkelt sind. Die E-C-E-Bindungswinkel der höheren Homologen variieren zwischen 101.3° in $C(GaCp^*)_2$ und 104.5° in $C(TlCp^*)_2$. Die berechneten Bindungswinkel sind deutlich kleiner als in $C(NHCMe)_2$ (131.8°) oder in $C(PPh_3)_2$ (136.9°).^[1c] Der größere Winkel der zuletzt genannten Verbindung kann nicht durch sterische Abstoßung der sperrigen Substituenten erklärt werden, da der auf dem gleichen Niveau theoretisch vorhergesagte Winkel der Stammverbindung $C(Ph)_2$ 123.6° beträgt.^[1c] Eine Erklärung für die stärkere Abwinkelung in $C(ECp^*)_2$ ($E = Al-Tl$) folgt weiter unten.

Die Struktur von $C(BCp^*)_2$ legt nahe, dass es sich bei diesem Molekül um das substituierte Homologe von $HB=C=BH$ handelt, das durch Reaktion von Bor-Atomen, die durch Bestrahlung mit einem Laser abgespalten wurden, mit Methan in einer Tieftemperatur-Matrix von Andrews synthetisiert worden ist.^[12] Die Bor-Atome sind η^1 an eines der Kohlenstoff-Atome des Cp^* -Liganden gebunden. Die berechneten B1-C0- und B2-C0-Abstände in $C(BCp^*)_2$ betragen 1.380 \AA (Abbildung 1) und sind damit geringfügig länger als die entsprechenden C-B-Bindungen in der linearen Minimumstruktur des $HB=C=BH$ -Moleküls auf BP86/SVP-Niveau, das eine B-C-Bindungslänge von 1.374 \AA aufweist.^[13] Die übrigen Abstände der B-Atome zu den C-Atomen von Cp^* sind deutlich länger und sollten nicht als echte Bor-Kohlenstoff-Bindungen angesehen werden. Die Kohlenstoff-Atome in den Cp^* -Gruppen, die um ca. 90° gegeneinander um die B-C-B-Achse verdreht sind, zeigen das charakteristische Muster alternierender Bindungslängen in einem 1,3-Butadien, das am C1a- oder am C2a-Atom gebunden ist. Dagegen sind die C-C-Abstände in den Cp^* -Ring des

[*] Dipl.-Chem. S. Klein, Prof. Dr. G. Frenking
Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg
Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg (Deutschland)
E-Mail: frenking@chemie.uni-marburg.de

[**] Diese Forschung wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201002773> zu finden.

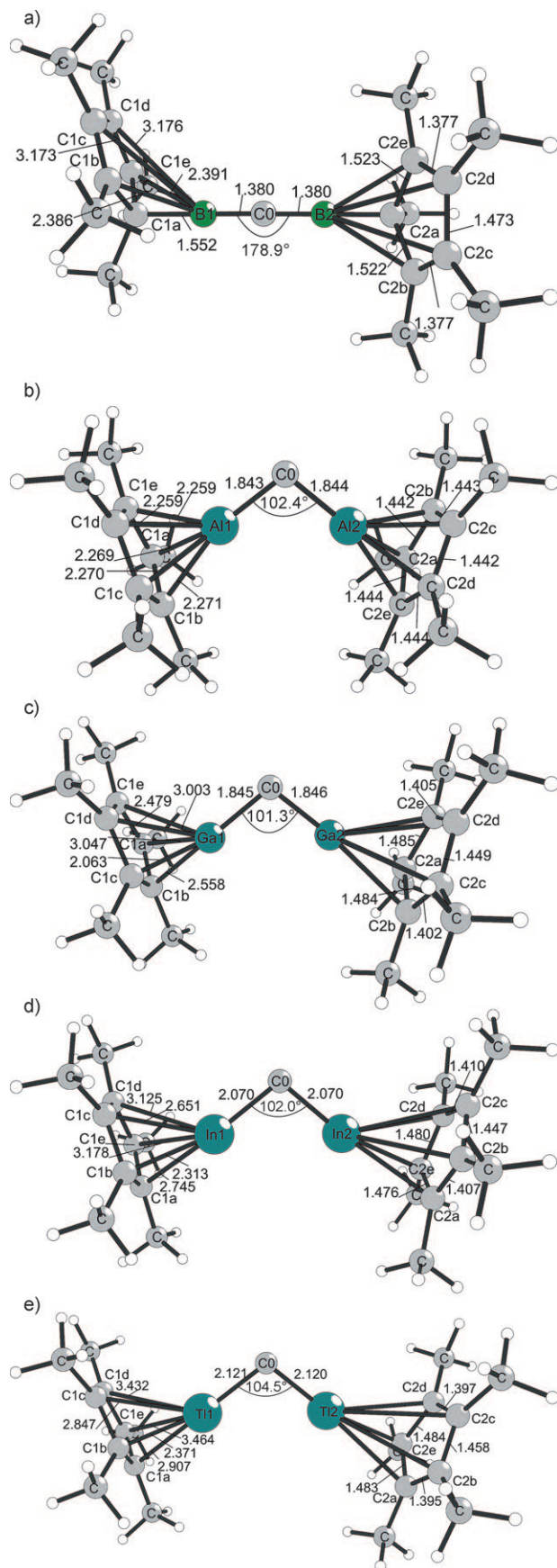


Abbildung 1. Auf dem BP86/SVP-Niveau berechnete Strukturen der $C(ECp^*)_2$ -Moleküle unter Angabe wichtiger Bindungslängen [Å] und Winkel [°].

$C(AlCp^*)_2$ mit 1.442–1.444 Å nahezu identisch. Gleiches gilt für die Abstände des Al-Atoms zu den C-Atomen der Cp^* -Liganden, die zwischen 2.259 und 2.272 Å liegen. Die berechnete Gleichgewichtsstruktur des $C(AlCp^*)_2$ -Moleküls zeigt also, dass die Cp^* -Liganden η^5 an Al gebunden sind.

Die optimierten Geometrien^[14] der verbleibenden Homologen $C(ECp^*)_2$ mit $E = Ga, In, Tl$, weisen auf einen Trend zu η^3 - oder η^1 -gebundenen Cp^* -Liganden hin. Dies wird an der zunehmenden Verzerrung der cyclischen Liganden hin zu alternierenden C-C-Bindungslängen im Ring und besonders an den Abständen der E-Atome zu den Kohlenstoff-Atomen der Cp^* -Liganden deutlich. Die Liganden im $C(GaCp^*)_2$ -Molekül haben eine kurze Ga-C-Bindung (2.063 Å), zwei längere Ga-C-Bindungen (2.479 Å und 2.558 Å) und zwei sehr große Ga-C-Abstände (3.003 Å und 3.047 Å). Die Ga-Cp*-Bindung kann als Übergangsform zwischen η^3 - und η^1 -gebundenem Cp^* aufgefasst werden. Eine ähnliche Situation liegt für die Indium- und Thallium-Carbon-Komplexe $C(InCp^*)_2$ und $C(TlCp^*)_2$ vor. Die Abbildung 1 zeigt die Abstände der In-Atome zu den C-Atomen der Cp^* -Liganden. Auch diese Abstände lassen sich in eine kurze In-C-Bindung (2.331 Å), zwei längere In-C-Bindungen (2.651 Å und 2.745 Å) und zwei sehr lange In-C-Abstände (3.125 Å und 3.178 Å) unterteilen. Gleiches gilt für $C(TlCp^*)_2$: Hier betragen die Abstände 2.371 Å für die kurze Tl-C-Bindung, 2.847 Å und 2.907 Å für die längeren Tl-C-Bindungen und 3.432 Å und 3.464 Å für die sehr großen Tl-C-Abstände.

Ein charakteristisches Merkmal der Carbone ist das Vorhandensein zweier freier Elektronenpaare am Kohlenstoffatom und eine hohe zweite Protonenaffinität (PA).^[1,15] In der Abbildung 2 sind die energetisch höchstliegenden besetzten Orbitale HOMO und HOMO–1 dargestellt. Die beiden MOs des $C(BCp^*)_2$ -Moleküls weisen die Form eines nahezu entarteten Orbitalpaares mit näherungsweise π -Symmetrie auf. Beide Orbitale sind über das gesamte Molekül delokalisiert und entsprechen nicht freien Elektronenpaaren. Dagegen können die energetisch höchstliegenden besetzten Orbitale von $C(AlCp^*)_2$ leicht als freies π -Elektronenpaar (HOMO) und freies σ -Elektronenpaar (HOMO–1) am zentralen Kohlenstoff-Atom identifiziert werden. Dabei fällt auf, dass der rückseitige Lappen des freien σ -Elektronenpaares am Kohlenstoff in bindender Wechselwirkung mit den Orbitalen der Aluminiumatome steht. Unserer Meinung nach ist dies der Grund für die spitzeren Bindungswinkel der schwereren Carbon-Komplexe im Vergleich zu den Carbodiphosphoranen $C(PR_3)_2$ und den Carbodicarbenen $C(NHC)_2$. Die E-Atome der Liganden der Carbodiylyde verfügen über formal leere $p(\pi)$ -Orbitale. Obwohl diese durch Ladungsdonierung aus den π -Orbitalen der Cp^* -Substituenten teilweise gefüllt sind, fungieren sie dennoch als Akzeptor-Orbitale für das freie σ -Elektronenpaar am Kohlenstoffatom. Diese schwach anziehenden E-C-E-Wechselwirkungen führen zu den recht spitzen Bindungswinkeln. Ähnliches gilt für die Orbitale HOMO und HOMO–1 der schwereren Homologen von $C(AlCp^*)_2$. Der größte Unterschied der Ga-, In- und Tl-Verbindung zur Al-Verbindung besteht in der Zunahme der Beiträge der π -Orbitale der Cp^* -Ringe am HOMO–1.

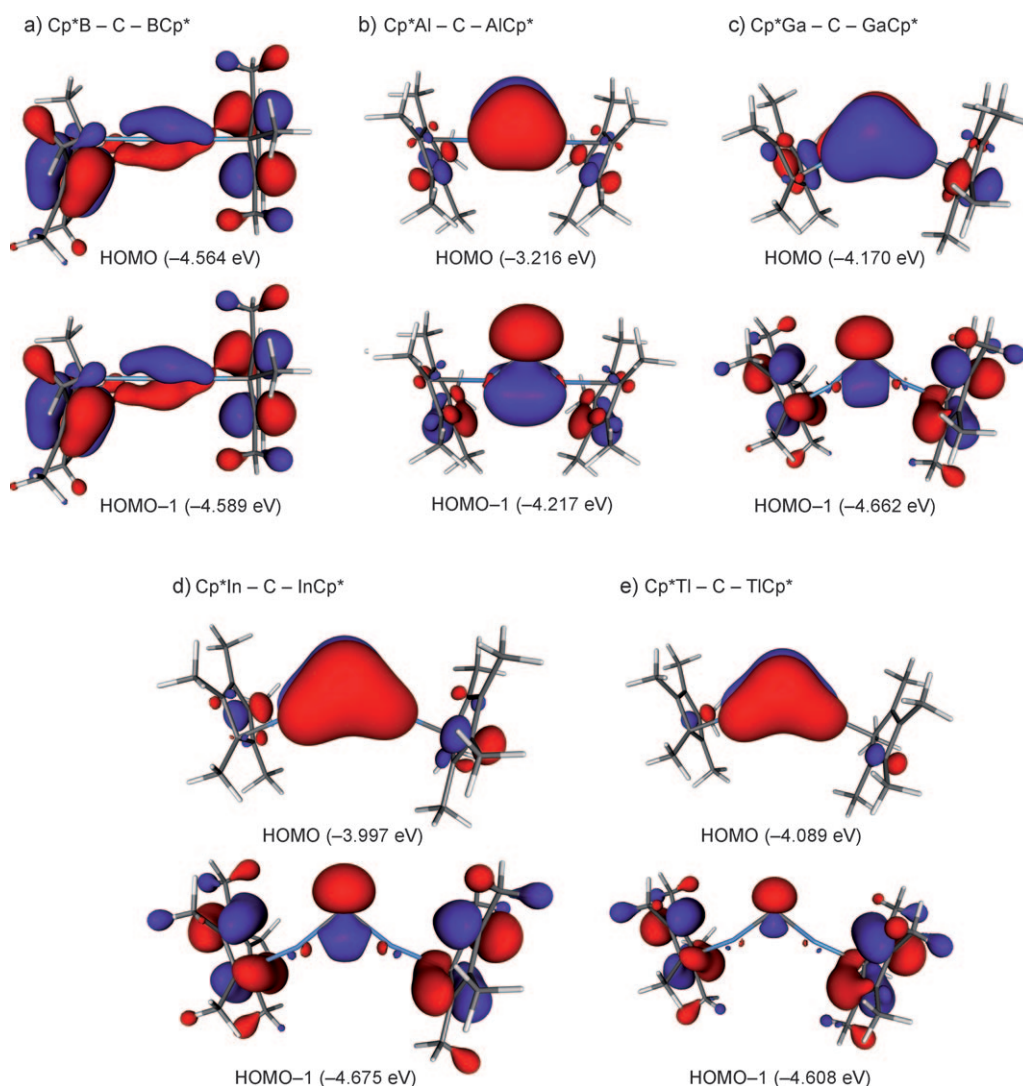


Abbildung 2. Höchste besetzte Molekülorbitale HOMO und HOMO−1 der $\text{C}(\text{ECp}^*)_2$ -Moleküle.

Die aus chemischer Sicht wohl wichtigste Eigenschaft der Carbone liegt in ihrer Funktion als doppelte Lewis-Base. Dazu sind in der Tabelle 1 die ersten und zweiten Protonenaffinitäten für die Verbindungen $\text{C}(\text{ECp}^*)_2$ gezeigt. Zum Vergleich sind außerdem die berechneten Werte der Protonenaffinitäten der Carbone mit Phosphan-Liganden $\text{C}(\text{PPh}_3)_2$ und mit Carben-Liganden $\text{C}(\text{NHC}_{\text{Me}})_2$ sowie des ungesättigten Carbens NHC_{Me} angegeben. Die ersten Protonenaffinitäten der schwereren Carbodiylide $\text{C}(\text{ECp}^*)_2$ mit $\text{E} = \text{Al} - \text{Tl}$ sind sehr hoch. Die berechneten Werte liegen mit 270.7 bis 292.8 kcal mol^{-1} in der gleichen Größenordnung wie die ersten Protonenaffinitäten von $\text{C}(\text{PPh}_3)_2$ (280.0 kcal mol^{-1}) und $\text{C}(\text{NHC}_{\text{Me}})_2$ (294.3 kcal mol^{-1}). Damit werden diese Verbindungen als extrem basisch ausgewiesen. Bemerkenswerterweise verfügt sogar die Bor-Verbindung $\text{C}(\text{BCp}^*)_2$ mit ihrer nahezu linearen B-C-B-Struktur über eine sehr hohe erste Protonenaffinität, die nahezu identisch mit der ersten Protonenaffinität des gewinkelten Carbodiylids $\text{C}(\text{AlCp}^*)_2$ von 287.8 kcal mol^{-1} ist. Das Potential für die Abwinkelung des $\text{Cp}^*\text{B} - \text{C} - \text{BCp}^*$ ist sehr flach, und es werden nur 3.2 kcal

mol^{-1} benötigt, um die Gleichgewichtsstruktur in eine gewinkelte Anordnung zu zwingen, deren B-C-B-Bindungswinkel mit 135.2° dem des protonierten Moleküls $\text{C}(\text{BCp}^*)_2\text{H}^+$ entspricht.

Die theoretisch vorhergesagten zweiten PAS sind für alle Verbindungen $\text{C}(\text{ECp}^*)_2$ sehr hoch. Die berechneten Werte liegen innerhalb eines kleinen Bereichs zwischen 197.0 kcal mol^{-1} ($\text{E} = \text{B}$) und 184.9 kcal mol^{-1} ($\text{E} = \text{Tl}$). Die berechneten zweiten Protonenaffinitäten sind sogar größer als diejenigen des Carbodiphosphorans $\text{C}(\text{PPh}_3)_2$ (185.6 kcal mol^{-1}) und des Carbodicarbens $\text{C}(\text{NHC}_{\text{Me}})_2$ (168.4 kcal mol^{-1}). Carbone unterscheiden sich deutlich in ihrer zweiten Protonenaffinität von den Carbenen. Wie aus der Tabelle 1 hervorgeht, ist die erste PA des Carbens NHC_{Me} mit 262.3 kcal mol^{-1} nur geringfügig kleiner als diejenigen der Carbene; die

Tabelle 1: Ergebnisse der Rechnungen für die Carbone CL_2 und das Carben NHC_{Me} .^[a]

CL_2	1. PA	2. PA	D_0^{298}	$\text{L} \rightarrow \text{C}(\text{I}^{\text{D}})$	$q(\text{C})$
$\text{C}(\text{BCp}^*)_2$	288.1	197.0	216.2	122.7	−1.29
$\text{C}(\text{AlCp}^*)_2$	287.8	191.6	125.2	77.2	−1.81
$\text{C}(\text{GaCp}^*)_2$	292.8	195.2	83.4	56.3	−1.57
$\text{C}(\text{InCp}^*)_2$	279.0	190.0	53.7	41.4	−1.47
$\text{C}(\text{TlCp}^*)_2$	270.7	184.9	26.1	27.6	−1.35
$\text{C}(\text{PPh}_3)_2$	280.0 ^[c]	185.6 ^[c]	147.8 ^[b]	88.5 ^[b]	−1.43 ^[b]
$\text{C}(\text{NHC}_{\text{Me}})_2$	294.3 ^[c]	168.4 ^[c]	177.7 ^[b]	103.4 ^[b]	−0.50 ^[b]
NHC_{Me}	262.3 ^[d]	71.8 ^[d]	166.8	98.0	+0.04

[a] Berechnete erste und zweite Protonenaffinitäten der Carbone CL_2 und des Carbens NHC_{Me} sowie theoretisch vorhergesagte Bindungsdissoziationsenergien (D_0^{298}) für die Reaktionen $\text{CL}_2 \rightarrow \text{C}(\text{I}^{\text{D}}) + 2\text{L}$ bzw. $\text{NHC}_{\text{Me}} \rightarrow \text{C}(\text{I}^{\text{D}}) + \text{MeN}=\text{CH}-\text{CH}=\text{NMe}$. Theoretische Bindungsstärken der $\text{L} \rightarrow \text{C}(\text{I}^{\text{D}})$ -Donor-Akzeptor-Bindungen, berechnet aus der Hälfte der D_0^{298} -Werte, die um die $\text{C}(\text{I}^{\text{D}}) \rightarrow \text{C}(\text{I}^{\text{D}})$ -Anregungsenergie von 29.1 kcal mol^{-1} korrigiert worden sind. Partialladungen der zweibindigen Kohlenstoff(0)-Atome $q(\text{C})$ auf BP86/TZVPP//BP86/SVP-Niveau. Alle Energien in kcal mol^{-1} auf MP2/TZVPP//BP86/SVP-Niveau. [b] Siehe Lit. [1c]. [c] Siehe Lit. [1b]. [d] Siehe Lit. [15].

zweite Protonenaffinität des Carbens ist jedoch mit $71.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ etwa $100 \text{ kcal mol}^{-1}$ geringer als diejenige der Carbene CL_2 .

Die stark gewinkelten Moleküle der schwereren Gruppe-13-Derivate $\text{C}(\text{ECp}^*)_2$ ($\text{E} = \text{Al-Tl}$) und ihre sehr hohen zweiten Protonenaffinitäten klassifizieren diese Verbindungen als Carbene. Die hohe zweite PA von $\text{C}(\text{BCp}^*)_2$ deutet darauf hin, dass diese Verbindung ebenfalls als Carbon anzusehen ist, obwohl die Gleichgewichtsstruktur und die Form der Grenzorbitale dagegen sprechen. Eine ähnliche Situation findet man bei den Tetraaminoallenen (TAAs) $(\text{R}_2\text{N})_2\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{NR}_2)_2$. Rechnungen zeigen, dass TAAs mit $\text{R} = \text{Methyl}$ oder Ethyl eine nahezu lineare C_3 -Einheit enthalten, die typisch für Allene ist. Dennoch sind die berechneten zweiten Protonenaffinitäten der TAAs sogar höher als die der Carbodicarbene $\text{C}(\text{NHC})_2$.^[1b-d] Die theoretischen Ergebnisse werden durch experimentelle Arbeiten gestützt, die belegen, dass die erste und zweite Protonierung der TAAs am zentralen Kohlenstoff-Atom und nicht etwa an den Amino-Gruppen erfolgt. Zweifach protonierte TAAs sind stabile Verbindungen, die durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert worden sind.^[16] Die sehr große Nukleophilie des zentralen Kohlenstoff-Atoms eines TAAs manifestiert sich durch die experimentell beobachteten, stabilen CO_2 -Komplexe mit einer $[(\text{R}_2\text{N})_2\text{C}]_2\text{C} \rightarrow \text{CO}_2$ -Donor-Akzeptor-Bindung.^[17] Daher wurde vorgeschlagen, die (quasi-)linearen TAAs aufgrund ihrer Befähigung, als doppelte Lewis-Base zu reagieren,^[1d] als „versteckte“ zweibindige Kohlenstoff(0)-Verbindungen zu bezeichnen. Die hier gezeigten Ergebnisse belegen die Zugehörigkeit des Carbodiylids $\text{C}(\text{BCp}^*)_2$ zu der Klasse der „versteckten“ Carbene.

Tabelle 1 zeigt auch die theoretisch vorhergesagten Bindungsdissoziationsenergien (BDEs) für die Reaktionen $\text{C}(\text{ECp}^*)_2 \rightarrow \text{C}(\text{P}) + 2 \text{ECp}^*$. Die berechneten Daten belegen, dass die Bindungsstärke mit schwerer werdendem Gruppe-13-Atom deutlich abnimmt. Die C- BCp^* -Bindungen haben eine gemittelte Stärke von $D_0^{298} = 108.1 \text{ kcal mol}^{-1}$. Das bedeutet, dass es sich um sehr starke C-B-Doppelbindungen handelt. Die Donor-Akzeptor-Bindungen der schwereren Carbodiylide sind schwächer als die C-L-Bindungen in $\text{C}(\text{PPh}_3)_2$ und $\text{C}(\text{NHC}_{\text{Me}})_2$. Die gemittelte BDE der C-Tl Cp^* -Bindungen beträgt nur $13.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ (D_0^{298}). Demnach sollten die gemittelten BDEs der leichteren Homologen groß genug sein, um eine Synthese der Verbindungen in kondensierter Phase zu ermöglichen. Die Stärke der Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen in den $\text{C}(\text{ECp}^*)_2$ -Molekülen wurde berechnet, indem die $\text{C}(\text{P}) \rightarrow \text{C}(\text{D})$ -Anregungsenergie zu den Bindungsdissoziationsenergien D_0^{298} addiert wurde. Hierdurch ergibt sich die Donor-Akzeptor-Bindungsenergie zweier $\text{L} \rightarrow \text{C}(\text{D})$ -Bindungen, deren Werte in der Tabelle 1 angegeben sind. Die berechneten Bindungsstärken zeigen, dass sogar die Thallium-Verbindung $\text{C}(\text{TCp}^*)_2$ im Vergleich mit typischen Komplexen von Hauptgruppenelementen^[18] recht starke Donor-Akzeptor-Bindungen aufweist.

In der Tabelle 1 sind auch die NBO-Partialladungen der zweibindigen Kohlenstoff-Atome in den Carbonen CL_2 und dem Carben NHC_{Me} aufgeführt. Die C(0)-Atome der Carbodiylide tragen sehr große negative Ladungen zwischen -1.29 e im $\text{C}(\text{BCp}^*)_2$ und -1.81 e im $\text{C}(\text{AlCp}^*)_2$. Die hohen

negativen Partialladungen der zweibindigen Kohlenstoff(0)-Atome stützen das Bindungsmodell $\text{L} \rightarrow \text{C} \leftarrow \text{L}$. Die Partialladungen unterscheiden sich deutlich von der Ladung des zweibindigen Kohlenstoff(II)-Atoms des Carbens NHC_{Me} , das eine schwach positive Ladung von $+0.04 \text{ e}$ trägt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die hier beschriebenen Ergebnisse quantenchemischer Untersuchungen die Moleküle $\text{C}(\text{ECp}^*)_2$ mit $\text{E} = \text{B-Tl}$ als synthetisch zugängliche Verbindungen mit zweibindigen Kohlenstoff(0)-Atomen (Carbone) vorschlagen. Die vorliegenden Ergebnisse sind eine Herausforderung an das Können experimentell arbeitender Chemiker.

Eingegangen am 7. Mai 2010

Online veröffentlicht am 16. August 2010

Stichwörter: Carbodiylide · Carbene · DFT-Rechnungen · Donor-Akzeptor-Komplexe · Zweibindiger Kohlenstoff

- [1] a) R. Tonner, F. Öxler, B. Neumüller, W. Petz, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8206; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8038; b) R. Tonner, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8850; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8695; c) R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3260; d) R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3273; e) R. Tonner, G. Frenking, *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81*, 597.
- [2] a) F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen, N. McKelvie, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3539; b) G. E. Hardy, J. I. Zink, W. C. Kaska, J. C. Baldwin, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 8001.
- [3] a) C. A. Dyker, V. Lavallo, B. Donnadiu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3250; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3206; b) I. Fernandez, C. A. Dyker, A. DeHope, B. Donnadiu, G. Frenking, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11875.
- [4] a) A. Fürstner, M. Alcarazo, R. Goddard, C. W. Lehmann, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3254; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3210; b) M. Alcarazo, W. Lehmann, A. Anoop, W. Thiel, A. Fürstner, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 295.
- [5] S. Klein, R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2010**, DOI: 10.1002/chem.201000174.
- [6] a) J.-M. Sotiropoulos, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4711; b) N. Dubau-Assibat, A. Baceiredo, F. Dahan, G. Bertrand, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1995**, *132*, 1139; c) J. M. Sotiropoulos, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1992**, *129*, 367.
- [7] „Chemical bonding: Rethinking carbon“: C. A. Dyker, G. Bertrand, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 265.
- [8] a) J. Weiß, D. Stetzkamp, B. Nuber, R. A. Fischer, C. Boehme, G. Frenking, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 95; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 70; b) J. Su, X.-W. Li, R. C. Crittendon, C. F. Campana, G. H. Robinson, *Organometallics* **1997**, *16*, 4511; c) A. H. Cowley, V. Lomeli, A. Voigt, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6401; d) G. J. Irvine, M. J. G. Lesley, T. B. Marder, N. C. Norman, C. R. Rice, E. G. Robins, W. R. Roper, G. R. Whittell, L. J. Wright, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2685; e) H. Braunschweig, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1882; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1786; f) R. A. Fischer, M. M. Schulte, J. Weiss, L. Zsolnai, A. Jacobi, G. Huttner, G. Frenking, C. Boehme, S. F. Vyboishchikov, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1237; g) W. Uhl, M. Pohlmann, R. Wartchow, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1007; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 961; h) H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3355; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3179; i) P. Jutzi, B. Neumann, G. Reumann, H.-G. Stammer, *Organometallics* **1998**, *17*, 1305; j) S. T. Haubrich, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2202; k) Q. Yu, A. Purath,

- A. Donchev, H. Schnöckel, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 584, 94; l) B. Wrackmeyer, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 817; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 771; m) R. A. Fischer, J. Weiss, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3002; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2830; n) G. Frenking, J. Uddin, W. Uhl, M. Benter, S. Melle, W. Saak, *Organometallics* **1999**, 18, 3778; o) D. Weiss, T. Steinke, M. Winter, R. A. Fischer, N. Fröhlich, J. Uddin, G. Frenking, *Organometallics* **2000**, 19, 4583.
- [9] T. Cadenbach, T. Bollermann, C. Gemel, I. Fernández, M. von Hopffgarten, G. Frenking, R. Fischer, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 9290; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 9150.
- [10] a) J. Uddin, C. Boehme, G. Frenking, *Organometallics* **2000**, 19, 571; b) C. Boehme, J. Uddin, G. Frenking, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 197, 249; c) J. Uddin, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1683.
- [11] Energieminimierungen ohne Symmetriezwang wurden unter Verwendung des GAUSSIAN03-Optimierungsalgorithmus^[19] mit den in TURBOMOLE 6.0.2^[20] berechneten Energien und Gradienten auf BP86^[21]/def2-SVP^[21a]-Niveau durchgeführt. Dieses Niveau wird im Text als BP86/SVP bezeichnet. Für die Elemente In und Tl kamen „Small-Core“-ECPs^[21b] zur Anwendung. Die stationären Punkte wurden mithilfe der analytisch berechneten Hesse-Matrix auf dem genannten Niveau analysiert. Die thermodynamischen Korrekturen wurden anhand dieser Ergebnisse berechnet. Der Standardzustand für die Berechnung aller thermodynamischer Korrekturen beträgt 298.15 K und 1 atm. Zudem wurden Einzelpunktrechnungen mit MP2^[23] und BP86 jeweils unter Verwendung des def2-TZVPP-Basissatzes^[22] der im Text als TZVPP bezeichnet wird, durchgeführt. Die RI-Näherung^[24] („resolution of the identity“) wurde für die MP2- und die BP86-Rechnungen angewendet. Die atomaren Partialladungen wurden mit der NBO-Methode^[25] auf BP86/TZVPP//BP86/SVP-Niveau ohne Anwendung der RI-Näherung berechnet.
- [12] P. Hassanzadeh, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9239.
- [13] Die Gleichgewichtsstrukturen der schwereren Stammsysteme C(EH)₂ mit E = Al–Tl sind in Übereinstimmung mit den entsprechenden C(ECp*)₂-Molekülen (E = Al–Tl) auf BP86/SVP-Niveau stark gewinkelt mit E–C–E-Bindungswinkeln zwischen 100.5° (E = Al) und 109.0° (E = Tl). Die linearen Strukturen der C(EH)₂- und C(ECp*)₂-Moleküle (E = Al–Tl) sind keine Minima auf der Singulett-Potentialhyperfläche. Für C(BH)₂ existiert auf BP86/SVP-Niveau eine um 3.4 kcal mol^{–1} energetisch höher liegende, stark gewinkelte Minimumstruktur (B–C–B-Winkel = 93.4°). Die gewinkelte Form von C(BH)₂ liegt in einem sehr flachen Energiepotential, und die benötigte Aktivierungsenergie zur Umlagerung in die lineare Form beträgt weniger als 1 kcal mol^{–1}. Für die Moleküle C(EH)₂ und C(ECp*)₂ mit E = Al–Tl existieren keine Minima mit linearen E–C–E-Strukturen auf der Potentialhyperfläche. Erste Rechnungen weisen auf eine Abhängigkeit der Bevorzugung der gewinkelten Struktur der C(EH)₂-Moleküle von der Singulett-Triplett-Anregungsenergie der EH-Fragmente hin.
- [14] Die berechneten C–C- und E–C-Abstände der C(ECp*)₂-Moleküle unterscheiden sich geringfügig in den beiden ECp*-Liganden. Alle Bindungslängen und -winkel sind in der Tabelle S1 der Hintergrundinformationen angegeben.
- [15] R. Tonner, G. Heydenrych, G. Frenking, *ChemPhysChem* **2008**, 9, 1474.
- [16] M. J. Taylor, P. W. J. Surman, G. R. Clark, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2517.
- [17] H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Gompper, D. Lach, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 581; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 566.
- [18] a) A. Haaland, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1017; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 992; b) V. Jonas, G. Frenking, M. T. Reetz, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8741; c) G. Frenking, K. Wichmann, N. Fröhlich, C. Loschen, M. Lein, J. Frunzke, V. M. Rayón, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 238–239, 55.
- [19] a) Gaussian 03, Rev. D.01, M. J. Frisch et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**; vollständiges Literaturzitat in den Hintergrundinformationen; b) C. Peng, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel, M. J. Frisch, *J. Comput. Chem.* **1996**, 17, 49.
- [20] R. Ahlrichs, M. Baer, M. Haeser, H. Horn, C. Koelmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 162, 165.
- [21] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098; b) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822.
- [22] a) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297; b) B. Metz, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 2563.
- [23] a) C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, 46, 618; b) J. S. Binkley, J. A. Pople, *Intern. J. Quantum Chem.* **1975**, 9S, 229.
- [24] a) K. Eichkorn, O. Treutler, H. Ohm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 242, 652; b) F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 1057; c) F. Weigend, M. Häser, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, 97, 331; d) F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 294, 143.
- [25] a) A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1983**, 78, 4066; b) A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 735; c) A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899.