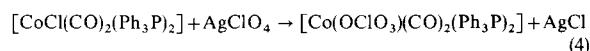


Solventien als Moleküle vor; diese Spektren sind sowohl identisch mit den entsprechenden Spektren der Kristalle als auch sehr ähnlich den Spektren der Komplexe *trans*-[MA(CO)₂] (Lösung und Kristall)^[7] bekannter Struktur. In die gleiche Richtung weist der frappierende Unterschied der Löslichkeit in Benzol: die ionischen Komplexe (4) und (5) sind unlöslich, die kovalenten Perchlorato-Komplexe (1) und (2) hingegen löslich. (1) und (2) gehen in Analogie zu *trans*-[MA(CO)₂]^[4] oxidative Additionen zu hexakoordinierten kovalenten Komplexen mit dreiwertigem Metall ein^[1, 7].

Der pentakoordinierte Komplex Perchlorato-dicarbonyl-tris(triphenylphosphan)kobalt(I) (3) bildet sich in benzolischer Lösung und kann mit Hexan gefällt werden.



Anscheinend eröffnet die Methode zur Darstellung von (1), (2) und (3) allgemein einen Zugang zu Organometall-Perchlorato-Komplexen^[10].

Eingegangen am 13. Januar 1971 [Z 417]

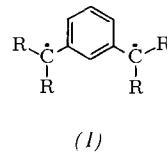
- [1] *J. Peone jr. und L. Vaska*, noch unveröffentlicht.
- [2] *L. Vaska u. J. W. DiLuzio*, J. Amer. Chem. Soc. 83, 2784 (1961).
- [3] (1) und (2) können auch aus [MF(CO)(Ph₃P)₂] und NaClO₄ [5] dargestellt werden, aber in schlechteren Ausbeuten.
- [4] *L. Vaska*, Accounts Chem. Res. 1, 335 (1968), und dort zit. Lit.
- [5] *L. Vaska u. J. Peone jr.*, Chem. Commun. 1971, 418.
- [6] *W. Strohmeier*, Structure and Bonding 5, 96 (1968), und dort zit. Lit.
- [7] *J. Peone jr.*, Dissertation, Clarkson College of Technology 1971.
- [8] *L. Vaska u. D. L. Catone*, J. Amer. Chem. Soc. 88, 5324 (1966).
- [9] *H. Cohn*, J. Chem. Soc. 1952, 4282; *A. R. Davis, C. J. Murphy u. R. A. Plane*, Inorg. Chem. 9, 423 (1970); *K. Nakamoto*: Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. 2. Aufl. Interscience, New York 1970, S. 175, 176, und dort zit. Lit.
- [10] Obgleich bei unseren Arbeiten mit diesen Komplexen bis jetzt keine Zwischenfälle auftraten, sollte darauf hingewiesen werden, daß kristallines *trans*-[Ir(OCIO₃)(CO)(Ph₃P)₂] heftig mit gasförmigem Chlor reagiert. Alle diese Verbindungen sind potentiell gefährlich. Man sollte nur kleine Mengen verwenden, hohe Temperaturen vermeiden, hinter Schutzhüllen arbeiten und andere Sicherheitsmaßnahmen treffen; siehe *M. Burton*, Chem. Eng. News 28, Nr. 53, S. 55 (1970).

Über die energetische Lage des niedrigsten Singulett- und Triplettzustandes beim Schlenkschen und beim Müllerschen Kohlenwasserstoff

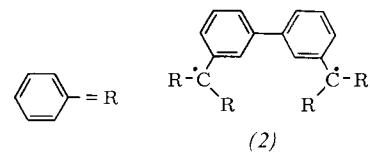
Von Reinhard Schmidt und Hans-Dieter Brauer^[*]

π -Elektronensysteme mit einer geraden Zahl von Zentren und π -Elektronen, bei denen in der HMO-Näherung die beiden obersten besetzten HMOs miteinander entartet sind, besitzen in der Regel einen Triplett-Grundzustand^[1, 2]. Dies trifft nach neueren Untersuchungen auch für den Schlenkschen Kohlenwasserstoff (1) zu^[2, 3]. Eine Ausnahme von dieser Regel könnte nach *Hückel*^[4] beim Schlenkschen Kohlenwasserstoff (2) vorliegen. Nach den Abschätzungen von *Hückel* ist nämlich in diesem Fall das Austauschintegral, das die Aufspaltung einander entsprechender Singulett- und Triplettzustände bestimmt, sehr klein; innerhalb der Gültigkeit des Näherungsverfahrens ergibt sich für den niedrigsten Singulett- und Triplettzustand von (2) dieselbe Energie. Demnach sollte (2) also einen Biradikal-Grundzustand besitzen und sich

ähnlich wie ein „verdoppeltes“ Triphenylmethyl verhalten^[5].

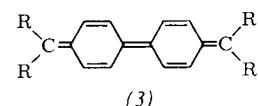


(1)

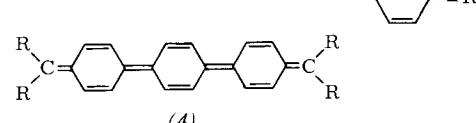


(2)

Das Auftreten zweier ungepaarter Elektronen im Grundzustand der Verbindungen (1) und (2) läßt sich im Rahmen der klassischen Valenzlehre als Folge der Nichtexistenz *m*-chinoider Systeme verstehen; der innermolekulare Valenzausgleich ist danach bei (1) und (2) nicht möglich. Ganz andere Verhältnisse liegen dann vor, wenn die Topologie des Systems einen innermolekularen Valenzausgleich erlaubt. So sollte z. B. der zu (2) isomere Tschitschibabsche Kohlenwasserstoff (3) sowohl nach den Vorstellungen der klassischen Valenzlehre als auch nach der HMO-Theorie bei ebener Atomanordnung einen Singulett-Grundzustand besitzen, da das oberste besetzte HMO nicht entartet ist^[1, 4]. Dies stimmt mit den Erfahrungen überein. Der niedrigste Triplettzustand von (3) liegt allerdings energetisch so tief, daß dieser schon bei mittleren Temperaturen merklich angeregt ist. Nach den ESR-spektroskopischen Untersuchungen des Festkörpers beträgt die Energiedifferenz ΔE zwischen niedrigstem Triplett- und Singulett-Grundzustand von planarem (3) 5.5 ± 1.0 kcal/mol^[6]. Eine noch kleinere Energiedifferenz ΔE ist nach den quantentheoretischen Berechnungen von *Seel*^[7] für den Müllerschen Kohlenwasserstoff (4) zu erwarten.



(3)



(4)

Um zu prüfen, ob die theoretischen Vorstellungen bezüglich der Lage des niedrigsten Singulett- und Triplettzustandes bei (2) und (4) zutreffen, wurden an diesen Verbindungen ESR-spektroskopische Messungen durchgeführt.

Die Kohlenwasserstoffe (2) und (4) wurden nach *Schlenk* und *Brauns*^[8] bzw. nach *Müller* und *Pfanz*^[9] synthetisiert. Zum Nachweis von Molekülen im Triplettzustand wurden eine 0.5-proz. Lösung von (2) und eine 0.1-proz. Lösung von (4) in Toluol unter reinstem Stickstoff bei tiefen Temperaturen untersucht. Beide Kohlenwasserstoffe assoziieren in Lösung nachweislich zu Polymeren, wodurch die Messungen erschwert werden. Um eine vollständige Assoziation zu vermeiden, wurden die Lösungen kurzzeitig auf 60°C erhitzt und danach mit flüssigem Stickstoff rasch abgekühlt.

Abbildung 1 zeigt das ESR-Spektrum der glasartig erstarnten toluolischen Lösung von (2) bei -120°C. Dieses weist neben einem sehr intensiven $^2\Sigma_{1/2}$ -Signal bei 3260 G auch mehrere für Triplett-Moleküle charakteristische ($\Delta m = 1$)-Signale auf. Das Triplett-Spektrum ordnen wir monomerem (2) zu. Die aus den ($\Delta m = 1$)-Übergängen berechneten Werte für die Nullfeldaufspaltungsparameter^[10] sind $|D| = 0.0049 \text{ cm}^{-1}$, $|E| \leq 0.0003$

[*] Dipl.-Chem. R. Schmidt und Priv.-Doz. Dr. H.-D. Brauer
Institut für physikalische Chemie der Universität
6 Frankfurt/Main, Robert-Mayer-Straße 11

cm⁻¹. Auch bei (4) konnten Triplett-Moleküle nachgewiesen werden. Das ESR-Spektrum der glasartig erstarrten toluolischen Lösung von (4) bei -120°C ist analog dem der Verbindung (2) aufgebaut. Die ermittelten

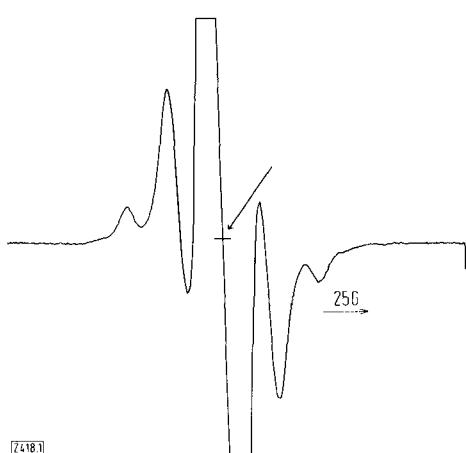


Abb. 1. ESR-Spektrum von 3,3'-Bis(diphenylmethyl)biphenyl (2) in glasartig erstarrtem Toluol bei -120°C. Pfeil: 3260 G.

Nullfeldaufspaltungsparameter betragen: |D|=0.0035 cm⁻¹, |E|≤0.0002 cm⁻¹.

(Die Nullfeldaufspaltungsparameter beider Kohlenwasserstoffe sind schwach temperaturabhängig.) Das (Δm=2)-Absorptionssignal wurde bei beiden Verbindungen nicht beobachtet.

Zur Klärung der Frage, ob es sich bei den registrierten Triplett-Molekülen von (2) und (4) um Moleküle im Triplett-Grundzustand oder um thermisch in den niedrigsten Triplettzustand angeregte Moleküle handelt, haben wir die Amplituden I der (Δm=1)-Signale in Abhängigkeit von der Temperatur im Bereich von 153 bis 183 K gemessen. Die Auswertung erfolgte nach der Beziehung (1)^[11]:

$$I = \frac{C}{T} \frac{3 \cdot e^{-\Delta E/RT}}{1 + 3 \cdot e^{-\Delta E/RT}} \quad (1)$$

ΔE = E_{Triplett} - E_{Singulett}, C = Konstante

Aus der temperaturbedingten Änderung der Signalamplituden berechnet sich nach Gl. (1) für (2) ein ΔE-Wert von -0.30±0.15 kcal/mol und für (4) ein ΔE-Wert von 0.9±0.3 kcal/mol.

Aus diesen Untersuchungen geht also hervor, daß (2) nicht, wie es nach den Berechnungen von *Hückel* möglich ge-

- [1] P. Baumgartner, E. Weltin, G. Wagnière u. E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* 48, 751 (1965).
- [2] G. Kothe, K.-H. Denkel u. W. Sümmermann, *Angew. Chem.* 82, 935 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 906 (1970).
- [3] G. R. Luckhurst, persönliche Mitteilung.
- [4] E. Hückel, *Z. Phys. Chem. (B)* 34, 339 (1936).
- [5] E. Müller, A. Rieker, K. Scheffler u. A. Moosmayer, *Angew. Chem.* 78, 98 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 6 (1966).
- [6] H.-D. Brauer, H. Steiger u. H. Hartmann, *Z. Phys. Chem. N. F.* 63, 50 (1969).
- [7] F. Seel, *Z. Elektrochem.*, *Angew. Phys. Chem.* 52, 182 (1948).
- [8] W. Schlenk u. M. Brauns, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 48, 716 (1915).
- [9] E. Müller u. H. Pfanz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 74, 1051 (1941). Die Chlorabspaltung wurde bei Raumtemperatur durchgeführt.
- [10] E. Wasserman, L. C. Snyder u. W. A. Yager, *J. Chem. Phys.* 41, 1763 (1964).
- [11] R. Breslow, R. Hill u. E. Wasserman, *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 5349 (1964).

wesen wäre, einen Biradikal-Grundzustand, sondern einen Triplett-Grundzustand besitzt. Dieser ist nach unseren Messungen allerdings um ca. 0.3 kcal/mol stabiler als der niedrigste Singulettzustand. Der Müllersche Kohlenwasserstoff (4) besitzt dagegen, wie von der Theorie vorausgesagt, einen Singulett-Grundzustand. Die ermittelte Anregungsenergie in den niedrigsten Triplettzustand von ca. 1 kcal/mol steht im Einklang mit den Erwartungen der Theorie^[7].

Eingegangen am 24. März 1971 [Z 418]

Berechnung von Zwischenstufen und Übergangszustand der elektrophilen aromatischen Substitution^[11]

Von Werner Jakubetz und Peter Schuster^[*]

Herrn Professor Matthias Pailer zum 60. Geburtstag gewidmet

Das Kation [C₆H₇]⁺ wird seit langem als Zwischenstufe beim elektrophilen Wasserstoffaustausch am Benzol postuliert und stellt den einfachsten Übergangszustand beim Ablauf von elektrophilen aromatischen Substitutionen dar^[21]. Vor kurzem gelang der Nachweis von [C₆H₇]⁺ in Lösung mit [SbF₆]⁻ als Gegenion^[3]. Zur Untersuchung der Struktur dieser Zwischenstufe wurde die Energiefläche für die Wechselwirkung von Benzol mit H⁺ punktweise berechnet. Wir wählten die semiempirische LCAO-MO-SCF-Methode von Pople et al.^[4] – CNDO/2 – aus, da wir mit diesem Rechenverfahren bei der Beschreibung von Wasserstoffbrücken^[5] und schwachen π-Komplexen^[11] gute Ergebnisse erzielten. Im Energieminimum und im Übergangszustand wurden alle Bindungslängen (mit Ausnahme der CH-Abstände für die am Austausch nicht beteiligten Protonen) und die wichtigsten Winkel optimiert.

Das Energieminimum entspricht einem π-Komplex nach *Dewar*^[6]. Das siebente Proton befindet sich außerhalb der Ringebene, genau über der Mitte einer CC-Bindung. Die restlichen Bindungslängen im Ring alternieren; das gesamte Kation ist längs der Verbindungsline C³—C⁶ gefaltet (Diederwinkel α = 178.6°). Das Überschußproton weist die geringste Elektronendichte auf (q_H = +0.27). Interessanterweise tragen die Brückenprotonen in B₂H₆ eine ähnliche Ladung (q_H = +0.20). Die restliche Ladung des Kations verteilt sich ziemlich gleichmäßig über alle anderen Atome. CNDO/2-Minimumsgeometrien und Ladungsverteilungen zeigt Abbildung 1.

Aus unseren Rechnungen geht hervor, daß der Sattelpunkt der Energiefläche und somit der Übergangszustand der Substitutionsreaktion mit dem optimisierten σ-Komplex identisch ist. Die Bindungslängen entsprechen der Erwartung. Die positive Ladung verteilt sich auf die sieben H-Atome und auf die C-Atome 2,4 und 6 in der für geladene π-Elektronensysteme typischen alternierenden Art (Abb. 1).

Wie die CNDO-Rechnung ergibt, erfordert der Übergang des π-Komplexes in den σ-Komplex einen Energieaufwand von ≈ 20 kcal/mol. Wird ein π-Komplex in einen gleichwertigen überführt, ohne daß dabei Protonenaustausch stattfindet, muß nur eine Energie von ≈ 15 kcal/mol aufgebracht werden. Solche Energiedifferenzen sind zwar

[*] Doz. Dr. P. Schuster und cand. chem. W. Jakubetz
Institut für Theoretische Chemie der Universität
A-1090 Wien, Währingerstraße 38 (Österreich)