

- [2] a) A. K. Cheng, F. A. L. Anet, J. Mioduski, J. Meinwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2887–2891; b) D. Moskau, R. Aydin, W. Leber, H. Günther, H. Quast, H. D. Martin, K. Hassenrück, L. S. Miller, K. Grohmann, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 925–931; c) H. Quast, J. Christ, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *ibid.* **1985**, *118*, 1154–1175; d) H. Quast, C. A. Klaubert, L. M. Jackman, A. J. Freyer, *ibid.* **1988**, *121*, 1081–1086; e) H. Quast, Y. Görlach, E.-M. Peters, K. Peters, H. von Schnering, L. M. Jackman, G. Ibar, A. J. Freyer, *ibid.* **1986**, *119*, 1801–1835; f) H. Quast, A. Mayer, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *ibid.* **1989**, *122*, 1291–1306; g) R. Iyengar, R. Pina, K. Grohmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2643–2644.
- [3] GAUSSIAN 92, Revision B, M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, USA, **1992**.
- [4] W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, **1986**.
- [5] a) A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–962; b) A. E. Reed, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1434–1445.
- [6] a) W. Kutzelnigg, *Isr. J. Chem.* **1980**, *19*, 193; b) M. Schindler, W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1910; c) Übersicht: W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler, *NMR: Basic Princ. Prog.* **1990**, *23*, 165.
- [7] S. Huzinaga, *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*, Elsevier, Amsterdam, **1984**.
- [8] a) R. P. Lutz, *Chem. Rev.* **1984**, *84*, 205–247; b) W. von E. Doering, V. G. Toscano, G. H. Beasley, *Tetrahedron* **1971**, *27*, 5299–5306.
- [9] M. J. S. Dewar, C. J. Jie, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5893–5900.
- [10] M. Dupuis, C. Murray, E. R. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9756–9759.
- [11] Beispielsweise N. S. Isaacs, *Physical Organic Chemistry*, Wiley, New York, **1987**.
- [12] a) Y. C. Wang, H. S. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5651–5657; b) H. Quast, J. Carlsen, R. Janiak, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 955–968.
- [13] a) G. A. Olah, G. Asensio, H. Mayer, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4347–4352; b) P. von R. Schleyer, *ibid.* **1985**, *107*, 4793–4794; c) P. von R. Schleyer, T. W. Bentley, W. Koch, A. J. Kos, H. Schwarz, *ibid.* **1987**, *109*, 6953–6957; d) P. Buzek, P. von R. Schleyer, S. Sieber, *Chem. Unserer Zeit* **1992**, *27*, 116–128.
- [14] Dies bedeutet, daß es für das Doppelminimum-Potential nur einen Satz von Schwingungszuständen gibt und daß der niedrigste Zustand energetisch über der Barriere liegt. Wir danken einem Gutachter für diesen Hinweis.
- [15] L. A. Paquette, W. Bauer, M. R. Sivik, M. Bühl, M. Feigel, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8776–8789, zit. Lit.

Eine detaillierte theoretische Analyse der 1,7-sigmatropen Wasserstoffverschiebung: der Möbius-Charakter des Acht-Elektronen-Übergangszustandes **

Von Haijun Jiao und Paul von Ragué Schleyer *

Nach den Woodward-Hoffmann-Regeln ist die [1,5]-sigmatrope Wasserstoffverschiebung in einem Polyen eine thermisch erlaubte, suprafaciale Isomerisierung unter Beteiligung von sechs Elektronen. Die Acht-Elektronen-[1,7]-Wasserstoffverschiebung ist dagegen eine antarafaciale sigma-trope Umlagerung mit einer Möbius-Topologie^[1]. Eine [1,7]-Verschiebung wurde zum ersten Mal bei der gegenseitigen Umwandlung von Calciferol in Präcalciferol beobachtet^[2]. [1,7]-Wasserstoffverschiebungen^[1b, 3] wurden theore-

tisch nicht so eingehend untersucht wie [1,5]-Wasserstoffverschiebungen^[1b, 4, 5]. Unter Verwendung eines 3-21G-Basisatzes führten B. Hess et al.^[3] als erste ab-initio-Rechnungen zur [1,7]-Wasserstoffverschiebung durch. Die für die C₂-symmetrische Übergangsstruktur berechnete Aktivierungsbarriere lag mit 44 kcal mol⁻¹ jedoch deutlich über dem experimentell ermittelten Wert (ca. 15–20 kcal mol⁻¹)^[6].

Erst kürzlich berichteten Y. N. Bubnov et al.^[7] über eine direkte kinetische Untersuchung der [1,7]-Wasserstoffverschiebung in der Stammverbindung 1,3,5-Heptatrien **1**. Da der Prozeß für die Ermittlung der kinetischen Parameter durch NMR-Linienformanalyse zu langsam ist, wurde die Geschwindigkeit der [1,7]-Wasserstoffverschiebung in der deuterierten Verbindung ²H-NMR-spektroskopisch bei 75–116 °C bestimmt. Aus der Arrhenius-Auftragung wurde folgender Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante erhalten: $k_H = 1.6 \times 10^8 \exp[-(20.8 \pm 0.7) \text{ kcal mol}^{-1}/RT] \text{ s}^{-1}$. Die russischen Wissenschaftler wiesen darauf hin, daß sowohl der präexponentielle Faktor als auch die Aktivierungsenergie kleiner sind als bei [1,5]-Wasserstoffverschiebungen ($E_a = 24.3 \pm 0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ und $A = 1.3 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ für Cyclopentadien; $E_a = 35.6 \pm 0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ und $A = 2.8 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ für 1,3-Pentadien)^[8].

Hier berichten wir über eine detaillierte theoretische Analyse des Prototyps der [1,7]-Wasserstoffverschiebung in 1,3,5-Heptatrien **1**. Unter Verwendung des Gaussian-92-Programms^[9] wurden die Geometrien des Grund- und Übergangszustandes **1** bzw. **2** (Abb. 1) zuerst auf dem RHF/6-31G*-Niveau und nachfolgend auf korreliertem Niveau, RMP2 (full)/6-31G*, voll optimiert. Durch RHF/6-31G*-

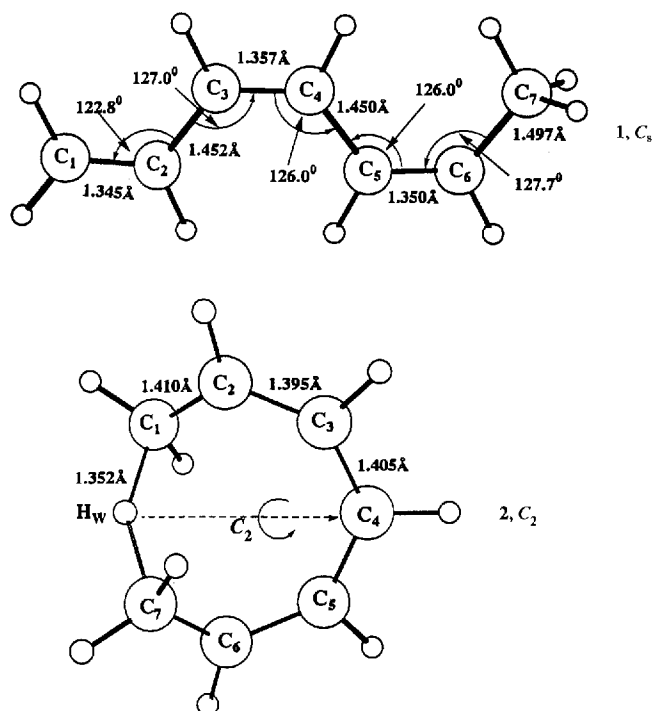


Abb. 1. Struktur des auf dem RMP2(full)/6-31G*-Niveau optimierten Grundzustandes des (Z,Z)-1,3,5-Heptatriens **1** (oben) sowie des Übergangszustandes **2** der [1,7]-Wasserstoffverschiebung (unten).

* Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dipl.-Chem. H. Jiao
Institut für Organische Chemie
der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen
Telefax: Int. + 9131/85-9132

** Diese Arbeit wurde von dem Fonds der Chemischen Industrie, der Convex Computer Corporation und der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Prof. Dr. W. Kutzelnigg und Dr. U. Fleischer, Bochum, sowie Dr. A. Dorigo, Erlangen, danken wir für wertvolle Vorschläge und Diskussionsbeiträge. H. J. dankt der Shanxi Normal University (Volksrepublik China) für ein Stipendium.

Frequenzrechnungen wurden stationäre Punkte als Minima oder Sattelpunkte charakterisiert. Darüber hinaus liefern diese Rechnungen thermochemische Daten, beispielsweise Entropien und thermische Energien, E_{Th} (diese schließen die Nullpunktsenergie sowie Schwingungs-, Translations- und Rotationsbeiträge zur Energie ein). Die Aktivierungsenthalpie (ΔH^\ddagger) und Aktivierungsenergie ($E_a = \Delta H^\ddagger + RT$)^[10]

erhält man aus den RMP2(full)/6-31G*-Energien durch Addition von ΔE_{Th} (RHF/6-31G*-Wert, skaliert mit dem Faktor 0.89, $T = 400 \text{ K}$)^[11] (Tabelle 1).

Tabelle 1. Experimentelle [7] und berechnete [a] Aktivierungsparameter für die [1,7]-Wasserstoffverschiebung in (Z,Z)-1,3,5-Heptatrien **1** bei 400 K sowie für [1,5]-Wasserstoffverschiebungen in Cyclopentadien (CPD) und 1,3-Pentadien (PD) (experimentell bestimmte Werte in Klammern).

	E_a [kcal mol ⁻¹] [b]	A [s ⁻¹]	ΔS^\ddagger [c]
1,7-Verschiebung in 1	19.7 (20.8 ± 0.7)	97.7×10^8 (1.6×10^8)	-13.4 (-21.6)
1,5-Verschiebung in CPD [d]	25.2 (24.3 ± 0.5)	7.9×10^{12} (1.3×10^{12})	-0.2 (-3.3)
1,5-Verschiebung in PD [d]	35.4 (36.3 ± 0.5)	1.6×10^{11} (2.8×10^{11})	-8.4 (-7.1)

[a] Gesamtenergien [a.u.] für den Grundzustand **1**, -271.76233, den Übergangszustand **2**, -271.72672, und für das *trans*-Isomer, -271.76775 [RMP2(full)/6-31G*-Niveau]. Diese Werte wurden korrigiert, indem man die Nullpunktsenergien (88.4 und 86.5 kcal mol⁻¹ für **1** bzw. **2**; RHF/6-31G*-Wert, skaliert mit dem Faktor 0.89) sowie thermische Energiebeiträge bei 400 K berücksichtigte [10]. [b] $E_a = \Delta H^\ddagger + RT$. [c] Die berechneten absoluten Entropien [cal mol⁻¹ K⁻¹] bei 400 K betragen 97.3 für **1** und 83.9 für **2**. [d] Vgl. Lit. [5] (auf demselben Theorieniveau) und Lit. [8].

Die optimierte RMP2(full)/6-31G*-Übergangsstruktur **2** der [1,7]-H-Verschiebung nimmt eine Helixkonformation an (C_2 -Symmetrie, Abb. 1 unten)^[3]. Die C_2 -Achse verläuft durch das wandernde Wasserstoffatom, H_w , und das C4-Kohlenstoffatom. Der C1-C7-Abstand beträgt 2.600 Å, der H_w -C1- und H_w -C7-Abstand 1.352 Å. In Übereinstimmung mit den Woodward-Hoffmann-Regeln für einen derartigen, erlaubten Prozeß weist die Übergangsstruktur aromatischen Charakter auf. Die C-C-Bindungen sind nahezu gleich lang (ca. 1.40 Å) und unterscheiden sich nur unwesentlich von jenen in Benzol (1.395 Å, RMP2(full)/6-31G*-Niveau), so daß das geometrische Kriterium der Aromatizität^[12] erfüllt ist.

Als weiteres Aromatizitätskriterium^[12] dienen Ringstromeffekte. Beispielsweise führt der diamagnetische Ringstrom in einem planaren $(4n+2)\pi$ -Annulen zu einer Tieffeldverschiebung der Signale für die äußeren Protonen. Mit acht delokalisierten Elektronen hat die Übergangsstruktur **2** jedoch eine Möbius-, und keine Hückel-Topologie^[12]. Was ist in solche einem ungewöhnlichen Fall zu erwarten?

NMR-chemische Verschiebungen von Übergangszuständen können zwar experimentell nicht bestimmt, dagegen aber mit der IGLO-Methode^[14] (IGLO = Individual Gauge for Localized Orbitals) problemlos berechnet werden. Für die vinyllischen Protonen H1-6 des Grundzustandes **1** werden IGLO-Verschiebungen von $\delta(^1\text{H}) = 5.0$ –6.4 berechnet (Tabelle 2). Für die Übergangsstruktur **2** liegen die $\delta(^1\text{H})$ -Werte für H2-6 zwischen 6.3 und 6.9, sind also um $\Delta\delta \approx 1$ tieffeldverschoben; die Werte ähneln sehr dem für Benzol berechneten Wert [$\delta(^1\text{H}) = 7.0$; experimentell wurde in der Gasphase ein Wert von $\delta = 7.1$ gefunden]. Für das wandernde Wasserstoffatom H_w wird eine Verschiebung von $\delta = 1.9$

berechnet. Auch die für die Protonen an C1 und C7 berechneten chemischen Verschiebungen sind aufschlußreich. Während das Signal für das äquatoriale H1- und H7-Proton bei $\delta = 5.6$ liegt, wird für die entsprechenden axialen Protonen ein stark hochfeldverschobenes Signal bei $\delta = -4.6$ berechnet. Die axialen Protonen H1 und H7 in **2** sind ins Zentrum des Kohlenstoffgerüsts gerichtet (Abb. 1) und daher einem starken Ringstromeffekt ausgesetzt (Tabelle 2).

Pauling^[15a] berichtete 1936, daß aromatische Verbindungen eine erhöhte magnetische Suszeptibilität aufweisen. Dieses Aromatizitätskriterium^[15b-d], welches auf die Gegenwart eines Ringstromeffektes zurückgeführt wurde, trifft sehr gut auf die Übergangsstruktur **2** zu. Die berechnete isotrope magnetische Suszeptibilität beträgt -71.7 ppm cgs für **1** und -95.1 ppm cgs für **2**. Ein Großteil der Differenz (23.4 ppm cgs) resultiert aus der Änderung des diamagnetischen Beitrags (17.1 ppm cgs). Die paramagnetischen (1.3 ppm cgs) und nichtlokalen Beiträge (3.8 ppm cgs) ändern sich kaum. Die Erhöhung der diagnetischen Suszeptibilität (17.1 ppm cgs) deutet auf den beträchtlichen aromatischen Charakter von **2** hin. Experimente^[15b] liefern für Benzol einen Wert von 13.7 ppm cgs, IGLO-Rechnungen einen von 15.4 ppm cgs^[15e]. In Einklang mit dieser Interpretation ist die Änderung der berechneten „out-of-plane“-Komponente von χ (-65.9 ppm cgs) beim Übergang von **1** nach **2** wesentlich größer als die Änderung der entsprechenden „in-plane“-Komponente (-2.2 ppm cgs).

Die Unterschiede der ¹H-NMR-Verschiebungen resultieren nicht aus unterschiedlichen Ladungen auf den Wasserstoffatomen. Die Populationsanalyse mit natürlichen Bindungsoberflächen (NPA-Methode^[13]) zeigt, daß alle Wasserstoffatome in der Übergangsstruktur **2** nahezu die gleichen Ladungen tragen (0.22–0.24) und diese sich kaum von jenen in **1** unterscheiden. Das wandernde Wasserstoffatom H_w (+0.24) der Übergangsstruktur **2** weist eine ähnliche Ladung auf wie das entsprechende Wasserstoffatom im Grundzustand **1** (+0.22). Für die [1,5]-Wasserstoffverschiebung in Cyclopentadien wird eine Ladung von +0.36 für H_w im Übergangszustand und von +0.23 für das entsprechende Wasserstoffatom im Grundzustand berechnet^[5], d. h. H_w ist hier in der Übergangsstruktur Protonen-ähnlicher, während es in der Übergangsstruktur der [1,7]-Wasserstoffverschiebung in (Z,Z)-1,3,5-Heptatrien eher einem „normalen“ Wasserstoffatom gleicht.

Die helicale Konformation, die für die chirale Übergangsstruktur der [1,7]-Wasserstoffverschiebung gefunden wurde, könnte prinzipiell auch im Grundzustand der Verbindung vorliegen. Deshalb wählten wir für das 1,3,5-Heptatrien **2** entsprechende Startgeometrie. Die Optimierung dieser Geometrie führte allerdings zum planaren C_s -symmetrischen (Z,Z)-Isomer **1** (Abb. 1), was in Einklang mit den Ergebnissen ¹H-NMR-spektroskopischer Messungen steht^[7]. Das (Z,Z)-1,3,5-Heptatrien **1** entspricht zwar einem Minimum auf der Energiehyperfläche, doch ist das Isomer mit zwei

Tabelle 2. Mit der IGLO-Methode berechnete ¹H-NMR-Verschiebungen für den Grundzustand des (Z,Z)-1,3,5-Heptatriens **1** sowie den Übergangszustand **2** der [1,7]-Wasserstoffverschiebung (IGLO/BII/RMP2(full)/6-31G*; IGLO/DZ-Werte in Klammern) [14].

	C1-H	C2-H	C3-H	$\delta(^1\text{H})$ C4-H	C5-H	C6-H	C7-H	H_w
1	5.1, 5.0 (6.5, 6.9)	6.4 (7.3)	5.6 (6.6)	5.9 (6.8)	5.8 (6.9)	5.3 (6.9)	0.9, 1.6 (0.7, 1.2)	
exp. [a]	5.2, 5.1	6.9	6.0	6.3	6.5	5.5	1.7 [d]	
2	5.6 [b] (6.2)	6.3 (8.8)	6.6 (8.1)	6.9 (9.0)	6.6 (8.1)	6.3 (8.8)	5.6 [b] (6.2)	1.9 (-2.5)
	-4.6 (-5.5) [c]						-4.6 (-5.5) [c]	

[a] Vgl. Lit. [7]. [b] Äquatoriales H1 und H7. [c] Axiales H1 und H7. [d] Mittelwert.

trans-Doppelbindungen das globale Minimum und um $3.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ [RMP2(full)/6-31G*-Niveau] stabiler als 1. Aus diesem planaren (*E,E*)-Isomer läßt sich der Übergangszustand jedoch nicht direkt erreichen.

Die berechnete Aktivierungsenergie (E_a) [RMP2(full)/6-31G*-Energie + $0.89 \times E_{\text{Th}}$ (RHF/6-31G*) + RT (400 K)] beträgt $19.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Tabelle 1) und stimmt gut mit dem experimentell bestimmten Wert von $20.8 \pm 0.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ überein^[7]. Obgleich der Grundzustand **1** nicht helixförmig ist und sich in **1** das Wasserstoffatom H_w (am C7-Atom) in sehr großer Distanz zum C1-Atom befindet, ist die Barriere für die [1,7]-Wasserstoffverschiebung niedriger als diejenige für die [1,5]-Wasserstoffverschiebung in Cyclopentadien ($25.2 \text{ kcal mol}^{-1}$)^[5] und 1,3-Pentadien ($35.4 \text{ kcal mol}^{-1}$)^[1b,4]. Dies resultiert aus der größeren Flexibilität des 1,3,5-Heptatriens, die eine bessere Orbitalüberlappung in der Übergangsstruktur ermöglicht; ferner kann der Übergangszustand mit einem geringeren Energieaufwand für die Verdrillung des Systems erreicht werden als dies bei der [1,5]-Wasserstoffverschiebung der Fall ist^[1b]. Der experimentell ermittelte präexponentielle Faktor ist mit $1.6 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ kleiner als bei den [1,5]-Wasserstoffverschiebungen in Cyclopentadien und 1,3-Pentadien ($A = 1.3 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ bzw. $2.8 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$). Dies ist auf den Verlust von mehr Freiheitsgraden bei der Cyclisierung größerer acyclischer Ringsysteme zurückzuführen. Beispielsweise ist der Entropieverlust bei der Cyclisierung von 1-Penten zu Cyclopentan ($\Delta S = -12.7 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) kleiner als bei der Cyclisierung von 1-Hepten zu Cycloheptan ($\Delta S = -19.4 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)^[16]. Im Vergleich zum experimentellen Wert ist der berechnete präexponentielle Faktor für die [1,7]-Wasserstoffverschiebung ($97.7 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$) um den Faktor 61 zu groß. Dagegen stimmen die berechneten präexponentiellen Faktoren für die [1,5]-Wasserstoffverschiebungen in Cyclopentadien ($7.9 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$) und in 1,3-Pentadien ($1.6 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$) gut mit den experimentellen Werten überein (Tabelle 1). In Anbetracht der typischen Fehlerquellen bei kinetischen Messungen und bei der Bestimmung der Aktivierungsenergie erscheinen unsere berechneten Werte recht sinnvoll. Es bleibt außerdem zu bemerken, daß das von uns verwendete theoretische Niveau aufgrund der Größe der untersuchten Systeme nicht besonders hoch ist.

Die Ergebnisse unserer theoretischen Studie der [1,7]-Wasserstoffverschiebung bestätigen die Vorhersagen von Woodward und Hoffmann und sind mit den experimentellen Befunden in Einklang. Die erlaubte [1,7]-Wasserstoffverschiebung zeigt eine erstaunlich hohe Übergangszustands-Resonanzenergie (ca. $60.0 \text{ kcal mol}^{-1}$) im Vergleich zu einem alternativen schrittweisen, über Diradikale verlaufenden Mechanismus^[17]. Für die Acht-Elektronen-Möbius-Übergangsstruktur **2** ergeben sich diamagnetische Ringstromeffekte: die äußeren Protonen werden entschirmt, die inneren dagegen abgeschirmt. Nach dem *Energie-Geometrie- und Magnetismus-Kriterium* für Aromatizität ist die Übergangsstruktur der [1,7]-Wasserstoffverschiebung, **2**, ausgeprägt aromatisch.

Eingegangen am 15. Juni 1993 [Z 6142]

- [1] a) R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 797–870; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 781–860; b) K. N. Houk, Y. Li, J. D. Evanseck, *ibid.* **1992**, *104*, 711–739 bzw. **1992**, *31*, 682–708.
[2] E. Havinga, J. L. M. A. Schlachtmann, *Tetrahedron* **1961**, *16*, 146–152.
[3] B. A. Hess, L. J. Schaad, J. Pancir, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 149–154.
[4] a) N. G. Rondan, K. N. Houk, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *24*, 2519–2522; b) F. Jensen, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3139–3140.
[5] H. Jiao, P. von R. Schleyer, unveröffentlicht.
[6] C. W. Spangler, *Chem. Rev.* **1976**, *76*, 187–217.
[7] M. E. Gurskii, I. D. Gridnev, Y. V. Il'ichev, A. V. Ignatenko, Y. N. Bubnov, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 762–764; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 781–783.

- [8] a) W. R. Roth, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 1009–1013; b) W. R. Roth, J. König, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **1966**, 699, 24–32.
[9] GAUSSIAN 92, Revision B, M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, USA, **1992**.
[10] N. S. Isaacs, *Physical Organic Chemistry*, Wiley, New York, **1987**.
[11] W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, **1986**.
[12] P. J. Garratt, *Aromaticity*, Wiley, New York, **1986**, Kap. 11, S. 52.
[13] a) A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–962; b) A. E. Reed, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1434–1445.
[14] Die IGLO-Methode und ihre Anwendungen, vgl.: W. Kutzelnigg, M. Schindler, U. Fleischer, *NMR, Basic Princ. Prog.* **1990**, *23*, S. 165.
[15] a) L. Pauling, *J. Chem. Phys.* **1936**, *4*, 763; b) H. J. Dauben, Jr., J. D. Wilson, J. L. Laity, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 811–813; *ibid.* **1969**, *91*, 1991–1998; c) J.-F. Labarre, F. Crasnier, *Top. Curr. Chem.* **1971**, *24*, 37–38; d) R. C. Haddon, V. R. Haddon, L. M. Jackman, *ibid.* **1971**, *16*, 122–123; e) U. Fleischer, W. Kutzelnigg, unveröffentlicht.
[16] D. R. Stull, E. F. Westrum, Jr., G. C. Sinke, *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*, Wiley, New York, **1969**.
[17] Die Dissoziationsenergie der C1-H-Bindung in **1** wird auf 81 kcal mol^{-1} geschätzt, wenn man die Daten von Doering zugrundelegt, vgl.: a) W. von E. Doering, K. Sornia, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6037–6043; b) W. von E. Doering, T. Kitagawa, *ibid.* **1991**, *113*, 4288–4297 und Lit. [1 b].

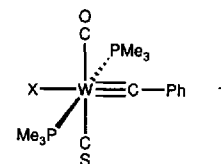
Bildung von Alkynyltrithiocarbonatoliganden aus Alkylidinliganden und Kohlenstoffdisulfid**

Von Andreas Mayr* und Tsung-Yi Lee

Professor Ernst Otto Fischer zum 75. Geburtstag gewidmet

Kupplungsreaktionen von Alkylidinliganden mit Carbonyl^[1], Isocyanid^[2] und Alkylidinliganden^[3] sind wohl bekannt^[4]. Ein einfaches, qualitatives Molekülorbitalmodell für diese Reaktionen legt nahe, daß auch Alkylidin-Thiocarbonyl-Kupplungsreaktionen möglich sein sollten und daß diese sogar leichter ablaufen als Alkylidin-Carbonyl-Kupplungen^[4]. Alkylidin-Thiocarbonyl-Metallkomplexe scheiden zur Überprüfung dieser Vorhersage jedoch aus, da noch kein Beispiel für diese Verbindungsklasse bekannt ist.

Eine bewährte Methode zur Synthese von Thiocarbonyl-liganden ist der Entzug von Schwefel aus koordiniertem Kohlenstoffdisulfid durch Phosphane^[5]. Tris-Trimethylphosphan-Alkylidin-Wolframkomplexe des Typs **2** [siehe Gl. (1)] schienen uns geeignete Vorläufer für Alkylidin-Thiocarbonyl-Wolframkomplexe des Typs **1** zu sein. Durch Abspaltung eines der Phosphanliganden in **2** könnte eine freie Koordinationsstelle zur Anlagerung von Kohlenstoffdisulfid und freies Phosphan zum Entzug von Schwefel bereitgestellt werden. Die Ergebnisse dieser Arbeit deuten



[*] Prof. A. Mayr, T.-Y. Lee
Department of Chemistry
State University of New York at Stony Brook
Stony Brook, NY 11794-3400 (USA)
Telefax: Int. + 516/632-7960

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert. Wir danken Michael P. Rickenbach und Prof. Stephen A. Koch für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse.