

(^1H , $J = 1.9$ Hz, C_5H_4 , 4H); ^{13}C -NMR (CD_3CN): $\delta = 55.87, 57.03, 62.63, 71.32, 71.44, 128.42$; korrekte Elementaranalyse.

- [24] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 877.
 [25] S. R. Miller, D. A. Gustowski, Z. Chen, G. W. Gokel, L. Echegoyen, A. E. Kaifer, *Anal. Chem.* **1988**, 60, 2021.
 [26] Der Wert von $\lg K$ für den Komplex $[\text{Na}([2.1.1]\text{Cryptand})]^+$ beträgt 9.09, für $\text{Fc}^+\text{crypt}^- \cdot \text{Na}^+$ sollte er ähnlich sein. R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, S. A. Nielsen, J. D. Lamb, J. J. Christensen, D. Sen, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 271.

Der angeregte Zwillingszustand als Sonde für den Übergangszustand in konzertierten unimolekularen Reaktionen: die Semibullvalen-Umlagerung**

Shmuel Zilberg,* Yehuda Haas, David Danovich und Sason Shaik

Die Charakterisierung von Übergangszuständen ist ein zentrales Thema in der heutigen Chemie, und diesbezüglich werden immer wieder neue experimentelle Methoden ersonnen.^[1] Unser Beitrag hierzu basiert auf dem Konzept des „Zwillingszustandes“,^[2] wonach dem Übergangszustand (ÜZ) von chemischen Reaktionen ein zwillingsartiger angeregter Zustand^[3] zugeordnet ist, der unter bestimmten Umständen gebunden ist und dessen Geometrie mit der Geometrie im ÜZ-Bereich im wesentlichen zusammenfällt. Als gebundener Zustand ist der Zwillingszustand im Prinzip beobachtbar und könnte somit Informationen über den ÜZ liefern. Mit dieser Idee folgen wir Bersukers^[4] Vorschlag, daß zu jedem ÜZ ein gebundener angeregter Zustand ähnlicher Struktur gehört, dessen Eigenschaften im Prinzip spektroskopisch bestimmt werden können und Rückschlüsse auf den ÜZ zulassen. In der Tat wurde bereits ausführlich die Allgemeingültigkeit der Situation diskutiert, daß mit einem Übergangszustand zugleich auch ein Potentialflächenminimum eines angeregten Zustandes ähnlicher Geometrie vorliegt.^[5] Wir zeigen hier,

daß diese Situation das Resultat von Zwillingszuständen ist, und untermauern diese Vorstellung durch Rechnungen zur entarteten Cope-Umlagerung von Semibullvalen^[6] (im folgenden „Semibullvalen-Umlagerung“ genannt). Diese Ideen, die durch unsere Rechnungen gestützt werden, liefern eine physikalische Begründung für die merkwürdigen experimentellen Befunde von Quast et al.,^[7] daß substituierte Semibullvalene ohne einen bei langen Wellenlängen absorbierenden Chromophor farbig und thermochrom sind.

Das Konzept des Zwillingszustands basiert auf der Valenzbindungstheorie (VB-Theorie) der Reaktivität.^[3,8] Man konnte damit^[2] eine physikalisch einleuchtende Erklärung für die scheinbar „anomale“ Frequenzerhöhung der b_{2u} -Mode^[9] von Benzol und allgemein von Acenen geben, wenn die Moleküle vom elektronischen Grundzustand $S_0(1^1A_{1g})$ in den elektronisch angeregten Zustand 1^1B_{2u} überführt werden. Diese Frequenzerhöhung erwies sich als natürliche Folge der Tatsache, daß die beiden Elektronenzustände im wesentlichen gleichphasige und phasenverschobene Kombinationen zweier Kekulé-Strukturen sind;^[2a,c,d] andere VB-Strukturen spielen dabei eine geringere Rolle.^[10] Abbildung 1 zeigt das Konzept

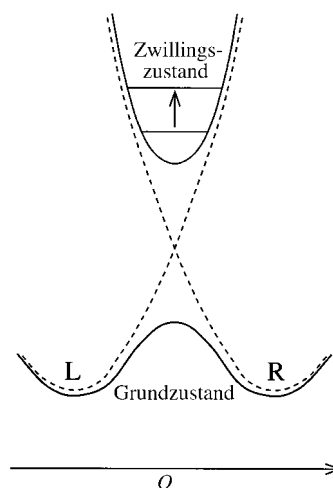


Abb. 1. Schematische Darstellung einer entarteten Valenzisomerisierung und das zugehörige Energieniveauschema, bei dem eine Kreuzung der Potentialflächen vermieden wird.

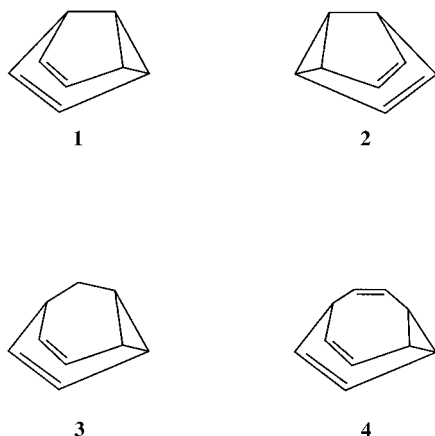
des Zwillingszustands für eine entartete Umlagerung zwischen zwei spiegelbildlichen Molekülen, deren VB-Strukturen sich nur durch eine Bindungsverschiebung voneinander unterscheiden. Die Semibullvalen-Umlagerung ist dafür ein gutes Beispiel, wie anhand der beiden entarteten spiegelbildlichen Strukturen **1** und **2** deutlich wird; dieselben Argumente gelten allerdings auch für andere Cope-Umlagerungen und weitere thermisch erlaubte^[11] entartete Umlagerungen wie *i,j*-Wasserstoffverschiebungen.^[12]

Wir bezeichnen die Grundzustandswellenfunktion des Edukts mit $|L\rangle$ und die des Produkts mit $|R\rangle$. Bei einer Bewegung des Systems entlang der Reaktionskoordinate Q läßt sich die Wellenfunktion als Linearkombination ausdrücken [Gl. (1)]. Aus Symmetriegründen ist der Übergangszustand bei $Q = 0$ lokalisiert, wo gilt: $|c_L| = |c_R|$. Für Fälle wie Semibullvalen, wo sich eine ungerade Zahl von Elektronen-

[*] Dr. S. Zilberg, Prof. Y. Haas
 Department of Physical Chemistry und
 Farkas Center for Light Induced Processes
 The Hebrew University
 Jerusalem, 91904 (Israel)
 Fax: (+972) 2-5618033
 E-mail: shmuel@chem.ch.huji.ac.il
 yehuda@chem.ch.huji.ac.il

Dr. D. Danovich, Prof. S. Shaik
 Department of Organic Chemistry und
 Lise Meitner-Minerva Center for Computational Quantum Chemistry
 The Hebrew University
 Jerusalem, 91904 (Israel)
 Fax: (+972) 2-6585345
 E-mail: dodik@yfaat.ch.huji.ac.il
 sason@yfaat.ch.huji.ac.il

[**] Diese Arbeit wurde von der Israel Science Foundation der israelischen Academy of Sciences and Humanities gefördert. Das Farkas Center for Light Induced Processes und das Lise Meitner-Minerva Center for Computational Quantum Chemistry werden von der Minerva Gesellschaft mbH, München, gefördert.



paaren^[2c] während der Reaktion umlagert, transformiert die elektronische Grundzustandswellenfunktion gemäß der totalsymmetrischen irreversiblen Darstellung der molekularen Punktgruppe. Daher kann der Grundzustand bis auf einen Normierungsfaktor als gleichphasige Linearkombination geschrieben werden [Gl. (2)].

$$\Psi(Q) = c_L(Q) |L\rangle + c_R(Q) |R\rangle \quad (1)$$

$$\Psi^+(Q=0) = |L\rangle + |R\rangle \quad (2)$$

$$\Psi^-(Q=0) = |L\rangle - |R\rangle \quad (3)$$

Der Zustand $\Psi^-(Q=0)$, der durch die zweite Linearkombination dargestellt wird [Gl. (3)], ist der angeregte Zustand, der durch Vermeidung der Kreuzung der Potentialflächen entlang der Isomerisierungs-Reaktionskoordinate entsteht (Abb. 1), und insofern ist er der Zwillingszustand von $\Psi^+(Q=0)$. Durch Konstruktion sind die beiden VB-Zustände nullter Ordnung, $|L\rangle$ und $|R\rangle$, bei $Q=0$ entartet, während die Vermeidung der Kreuzung zu den nichtentarteten Kombinationen $|L\rangle + |R\rangle$ und $|L\rangle - |R\rangle$ führt. Daher hat gemäß Abbildung 1 der ÜZ der thermischen Reaktion einen angeregten Zwillingszustand, der gebunden ist und dessen Geometrie nahezu mit der im ÜZ-Bereich zusammenfällt.

Bei $Q=0$ weist das System ein zusätzliches Symmetrieelement auf, weshalb sich die beiden Linearkombinationen $\Psi^+(Q)$ und $\Psi^-(Q)$ auch bezüglich der Symmetrie unterscheiden müssen. Da $\Psi^+(Q)$ entsprechend der totalsymmetrischen irreduziblen Darstellung transformiert, muß die phasenverschobene Kombination $\Psi^-(Q)$ gemäß einer anderen irreduziblen Darstellung der Punktgruppe transformieren.^[2a, 13] In Analogie zum Fall von Benzol^[2] liefert das Modell für die Eigenschaften des angeregten Zwillingszustandes folgende Voraussagen:

a) Die elektronische Wellenfunktion des Zwillingszustandes gehört zur selben irreduziblen Darstellung wie die Koordinate, die die L- und R-Strukturen vertauscht.

b) Wegen der gleichen „Herkunft“ beider Zustände wird die elektrische Dipolübergangswahrscheinlichkeit zwischen beiden Zuständen klein sein, selbst wenn der Übergang formal symmetriee erlaubt ist.^[14]

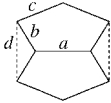
c) Im Vergleich mit dem Grundzustand wird die Frequenz einer Schwingungsmode im angeregten Zustand selektiv

erhöht. Diese Mode entspricht der Bewegung entlang der Koordinate von der einen VB-Struktur des Zwillingspaares zur anderen.

In Abbildung 1 ist die Idealsituation dargestellt. Durch Mischen mit anderen Zuständen und durch Deformation entlang der anderen Freiheitsgrade kann das Minimum des Zwillingszustandes kollabieren.^[15] Daher muß man zuerst die Bedingungen für die Existenz des Energieminimums des Zwillingszustandes sicherstellen. Laut früheren Befunden kann das Minimum des Zwillingszustandes existieren, wenn Situationen vermieden werden, in denen ionische Strukturen hinzugemischt werden^[2] und die strukturelle Starrheit des Systems^[15] erhöht würde. In der Tat scheint das von uns gewählte Molekül die grundlegenden Voraussetzungen zu erfüllen. So sind Moleküle wie Semibullvalen (**1**, **2**), Barbaralan (**3**) und Bullvalen (**4**), die sämtlich Cope-Umlagerungen eingehen, hierfür ganz offensichtlich geeignete Kandidaten, denn ihre Strukturen sind genügend starr, und sowohl Edukt als auch Produkt können durch eine einzige kovalente VB-Struktur treffend dargestellt werden. Außerdem wurden diese Systeme sowohl experimentell als auch theoretisch ausführlich untersucht. Experimentell fand man, daß die Barrieren für die Reaktionen mit **1/2**, **3** und **4** recht klein sind (4.8, 8.6 bzw. 12.8 kcal mol⁻¹).^[16] Kürzlich durchgeführte Ab-initio-Rechnungen auf hohem Niveau^[17] sowie experimentelle Befunde^[18] favorisieren einen konzertierten Mechanismus. Bei einem konzertierten Mechanismus sollten der ÜZ und der angeregte Zwillingszustand zur Punktgruppe C_{2v} gehören. Nach dem Zwillingszustandsmodell [Gl. (2) und (3)] entspricht die gleichphasige Linearkombination der beiden VB-Strukturen **1** und **2** dem ÜZ und transformiert gemäß der Darstellung A_1 , während die phasenverschobene Kombination dem (angeregten) Zwillingszustand entspricht und B_2 -symmetrisch sein sollte.

Zur Prüfung des Zwillingskonzepts führten wir mit den beiden niedrigsten elektronischen Zuständen quantenchemische Rechnungen^[19] durch. In Tabelle 1 sind die Bindungslängen für den Übergangszustand und den ersten angeregten Zustand, auf unterschiedlichen theoretischen Niveaus berechnet, wiedergegeben. Danach hat der angeregte Zustand B_2 -Symmetrie, wie von unserem Modell vorhergesagt. Die Geometrie des stabilen Grundzustandes (nicht angegeben) ähnelt sehr der experimentellen Geometrie mit C_s -Symmetrie,^[20] während der ÜZ und der angeregte Zwillingszustand beide C_{2v} -symmetrisch sind. Aus Tabelle 1 ist auch ersichtlich, daß, abgesehen von einer etwas größeren Ausdehnung des

Tabelle 1. Berechnete Bindungslängen von Semibullvalen im Grundzustand des ÜZ (1^1A_1) und im angeregten Zwillingszustand (1^1B_2).

	1^1A_1				1^1B_2	
	3-21G	MP2/ 6-31G*	CISD/ 3-21G	CIS/ 3-21G	CIS/MP2/ 6-31G*	UCISD/ 3-21G
						
a	1.562	1.555	1.572	1.562	1.551	1.554
b	1.506	1.496	1.514	1.504	1.491	1.510
c	1.379	1.392	1.388	1.409	1.409	1.426
d	2.049	2.042	2.064	2.190	2.205	2.240

angeregten Zustandes, beide Zustände ähnliche Geometrien haben. Diese Ausdehnung findet man experimentell und rechnerisch auch für die C-C-Bindungen im 1^1B_{2u} -Zustand von Benzol im Vergleich zu denen im Grundzustand (1.44 bzw. 1.39 Å).^[2] Die CISMP2-Resultate wurden durch weitergehende CISD-Rechnungen bestätigt, die im wesentlichen die gleichen Daten lieferten wie die CISMP2-Rechnungen. Daher stützen auch quantenmechanische Rechnungen die Idee von der ähnlichen Geometrie von Zwillingszustand und ÜZ.

Das berechnete Energieprofil entlang der Reaktionskoordinate entspricht dem in Abbildung 1 dargestellten. In Übereinstimmung mit dem qualitativen Modell deuten die Rechnungen darauf hin, daß der angeregte Zwillingszustand ein Energieminimum im ÜZ-Bereich aufweist und daß die Oszillatorstärke für den optischen Übergang zwischen beiden Zuständen klein ist (0.0271). Als Energielücke zwischen den beiden Zwillingszuständen bei $Q=0$ ergeben sich 5.16 eV, während die Höhe der Barriere für die Isomerisierung auf dem Grundzustandsniveau 13.1 kcal mol⁻¹ beträgt. Abbildung 2 zeigt die Mode der Reaktionskoordinate mit einer

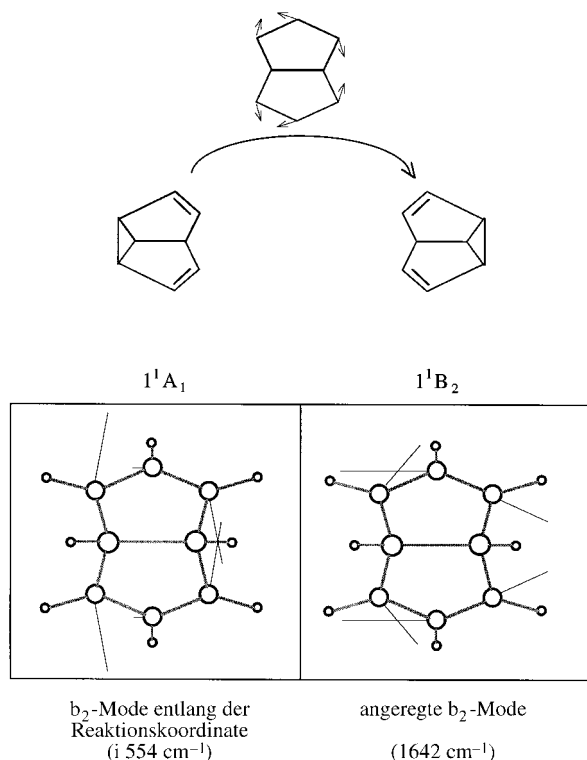


Abb. 2. Vektordarstellung der berechneten b_2 -Moden, die zum Austausch zwischen den beiden VB-Strukturen von Semibullvalen führen. Links: die imaginäre Vibrationsmode am Ort des Übergangszustandes (Grundzustand 1^1A_1), rechts: die reelle Vibrationsmode des gebundenen 1^1B_2 -Zustandes.

imaginären Frequenz für den ÜZ und einer erhöhten reellen Frequenz ($8b_2$) für den angeregten Zwillingszustand; beide Moden haben, wie vom Modell verlangt, b_2 -Symmetrie. (Der erhaltene Wert für die imaginäre Frequenz ist möglicherweise zu hoch, da er mit der harmonischen Näherung berechnet wurde, die Übergangsregion aber anharmonisch sein wird.^[21])

Daß der 1^1B_2 -Zustand der Zwillingszustand des Übergangszustandes der Isomerisierung von Bullvalen ist, wird somit auch durch die Rechnungen gestützt, da die drei oben genannten Voraussagen erfüllt sind. Die beiden Zustände können als die gleichphasige und die phasenverschobene Kombination von **1** und **2** betrachtet werden.

Die experimentellen Arbeiten von Quast und Mitarbeitern^[7] stellen die Verbindung zu den hier beschriebenen, eher theoretischen Vorstellungen her; diese Arbeitsgruppe stellte eine Reihe von Semibullvalen- und Barbaralan-Derivaten her, die reversibel thermochrom waren: Beim Abkühlen wurden sie farblos, beim Erwärmen farbig. Dieses Phänomen wurde mit der niedrigen Aktivierungsbarriere in einem System mit dem in Abbildung 1 gezeigten Energieniveaudia-gramm erklärt. Manz und Mitarbeiter^[22] verwendeten dasselbe Bild und schlugen vor, daß die Semibullvalen-Umlagerung mit einem Laser ausgelöst und gleichzeitig die Population des ÜZ anhand des optischen Übergangs zum gebundenen angeregten Zustand verfolgt werden könnte. Unser Zwillingszustandskonzept beweist zusammen mit Resultaten aus den Rechnungen, daß der angeregte Zustand tatsächlich das tiefe Potentialminimum aufweist, das sowohl Quast et al.^[7] als auch Manz und Mitarbeiter^[22] angenommen hatten. Darüber hinaus charakterisiert unsere Arbeit den angeregten Zustand eindeutig als den Zwillingszustand des ÜZ mit den oben in a)–c) definierten Eigenschaften. So ist nach Quast et al.^[7] und entsprechend dem Zwillingskonzept das Molekül bei niedrigen Temperaturen farblos, da es sich nahe dem Potentialminimum des Grundzustandes befindet, wo Niveaus des angeregten Zustandes, zu denen Übergänge nach dem Franck-Condon-erlaubt sind, extrem hoch liegen. Nach dem Erwärmen liegt ein beträchtlicher Anteil der Moleküle energetisch oberhalb der Barriere, und die Verbindung ist farbig, da nun ein Teil der Lichtabsorption aufgrund von Übergängen von den durch Schwingung angeregten Niveaus des ÜZ-Bereichs zum niedrig liegenden angeregten Zwillingszustand erfolgt. Allerdings ist die Existenz eines relativ niedrig liegenden gebundenen angeregten Zustandes keine Eigenschaft eines beliebigen Systems mit einem doppelten Potentialminimum und einer niedrigen Barriere im Grundzustand, sondern die Folge einer Situation mit einem Zwillingszustand.^[2, 3]

Nach unseren Untersuchungen ist Bersukers^[4] Vorschlag, daß ein ÜZ von einem gebundenen angeregten Zustand ähnlicher Struktur begleitet wird, für die Zwillingszustände im hier beschriebenen Fall zutreffend. Die Behauptung, jeder beliebige ÜZ habe einen solchen gebundenen angeregten Zustand, ist allgemein nicht zu halten. So wird in Fällen ohne geometrische Einschränkungen oder mit hohem ionischem Charakter^[15] der angeregte Zwillingszustand alternative Geometrien finden, in denen er stabiler ist (z. B. H_3 , H_3^- , S_N2 -ÜZ^[15]). Sie gilt ebenfalls nicht für konformative Umwandlungen, wie wir kürzlich für die Konformationsisomerisierung von Cycloheptatrien zeigen konnten: Eine intensive Suche nach einem angeregten Zustand mit B_1 -Symmetrie und planarer Struktur gab keinen Hinweis auf einen gebundenen Zustand.^[13]

Zur experimentellen Verifizierung des Modells kann man zunächst den Zustand 1^1B_2 durch Zwei-Photonen-Absorp-

tionsspektroskopie untersuchen. Wie im Fall von Benzol sollte die hochfrequente $8b_2$ -Schwingung im Spektrum vorherrschen.^[9a] Da der Übergang vom ÜZ zum angeregten Zwillingszustand schwach Franck-Condon-erlaubt ist, ist das Signal möglicherweise nur wenig intensiv, und die tatsächliche Lebensdauer des Zustandes könnte durch einen strahlungslosen Übergang in den Grundzustand verkürzt werden, was die Schwingungsstruktur des Übergangs verwischen könnte. Gelänge es, diese Schwierigkeiten zu umgehen (z.B. durch eine geeignete Folge von IR- und Vis-Laserpulsen), so ließen sich aus den Informationen aus dem Spektrum (Anregung und Emission) Angaben über die Struktur des Zwillingszustandes und somit über die des ÜZ-Bereichs erhalten.

Eingegangen am 14. November 1997 [Z11161]

Stichwörter: Spektroskopie • Umlagerungen • Übergangszustände

- [1] a) J. C. Polanyi, A. H. Zewail, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 119; b) D. M. Neumark, *ibid.* **1993**, 26, 33; c) P. G. Wenthold, D. A. Hrovat, W. T. Borden, W. C. Lineberger, *Science* **1996**, 272, 1456; d) T. Bally, S. Chai, M. Neuenschwander, Z. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1869; e) C. E. H. Dessent, M. A. Johnson, *ibid.* **1997**, 119, 5067.
- [2] a) S. Shaik, S. Zilberg, Y. Haas, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 211; b) Y. Haas, S. Zilberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5387; c) S. Zilberg, Y. Haas, S. Shaik, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 16558; d) S. Shaik, A. Shurki, D. Danovich, P. C. Hiberty, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 666; e) S. Zilberg, Y. Haas, *Int. J. Quantum Chem.*, eingereicht.
- [3] S. S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 3692.
- [4] I. B. Bersuker, *Nouv. J. Chim.* **1980**, 4, 139.
- [5] M. Klessinger, J. Michl, *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*, VCH, Weinheim, **1995**, Kap. 4 und 6.
- [6] Eine kürzlich erschienene Arbeit über Rechnungen mit Semibullvalenen: H. Jiao, R. Nagelkerke, H. A. Kurtz, R. V. Williams, W. T. Borden, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5921.
- [7] H. Quast, J. Christ, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 606; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 631; H. Quast, K. Knoll, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1047; H. Quast, T. Herkert, A. Witzel, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *ibid.* **1994**, 127, 921.
- [8] S. Shaik, P. C. Hiberty, *Adv. Quantum Chem.* **1995**, 26, 99.
- [9] a) L. Wunsch, F. Metz, H. J. Neusser, E. W. Schlag, *J. Chem. Phys.* **1976**, 66, 386; b) P. Swiderek, G. Hohlneicher, S. A. Maluendes, M. Dupuis, *ibid.* **1993**, 98, 974; c) N. Mikami, M. Ito, *Chem. Phys.* **1977**, 23, 141; d) J. Wolf, G. Hohlneicher, *ibid.* **1994**, 181, 185; e) S. Zilberg, U. Samuni, R. Fraenkel, Y. Haas, *ibid.* **1994**, 186, 303.
- [10] E. C. daSilva, J. Gerratt, D. L. Cooper, M. Raimondi, *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 3866.
- [11] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 797; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, 8, 781.
- [12] P. J. Reid, M. K. Lawless, S. D. Wickham, R. A. Mathies, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 5597.
- [13] S. Zilberg, Y. Haas, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [14] R. P. Feynman, M. Leighton, M. Sands, *The Feynman Lectures in Physics, Vol. III*, Addison-Wesley, Reading, MA, **1965**, Kap. 10.
- [15] S. Shaik, A. C. Reddy, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, 90, 1631.
- [16] Eine Zusammenfassung der experimentellen Daten und eine Übersicht über frühere mechanistische Interpretationen: M. J. S. Dewar, C. Jie, *Tetrahedron* **1988**, 44, 1351.
- [17] Eine Übersicht über frühere mechanistische Interpretationen und eine Ab-initio-Rechnung zum Mechanismus: D. A. Hrovat, K. Morokuma, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1072.
- [18] K. A. Owens, J. A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5973.
- [19] 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. 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**.

- [20] Y. C. Wang, S. H. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 5651.
- [21] Um die berechnete Frequenz des angeregten Zustandes mit der aus dem Experiment erhaltenen vergleichen zu können, muß sie mit einem Faktor von etwa 0.9 multipliziert werden. Der so erhaltene Wert von ca. 1480 cm^{-1} ist 15–20 % größer als die Frequenz ähnlicher Schwingungen im Grundzustand.
- [22] M. Dohle, J. Manz, G. K. Paramanov, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1995**, 99, 478; M. Dohle, J. Manz, G. K. Paramanov, H. Quast, *Chem. Phys.* **1995**, 197, 91.

Synthesen der ersten Komplexe mit μ, η^2 -PE-Heteroliganden aus ECl_3 und $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-PH}_2)]^-$ (E = As, Sb)**

John E. Davies, Lesley C. Kerr, Martin J. Mays,*
Paul R. Raithby, Peter K. Tompkin und
Anthony D. Woods

Die Synthese metallorganischer Verbindungen mit unsubstituierten Liganden der Gruppe 15 ist seit einigen Jahren ein fruchtbares Forschungsgebiet. Komplexe mit E_2 -Liganden (E = P, As, Sb, Bi) sind besonders gut bekannt, wobei sowohl Phosphor- als auch Arsen-haltige Verbindungen häufig auftreten, Antimon- und Bismut-haltige dagegen seltener.^[1] Der Vielzahl solcher Komplexe mit E_2 -Liganden stehen unseres Wissens keine strukturell charakterisierten Komplexe mit EE' -Heteroliganden gegenüber, etwa PAs- oder PSb-Liganden; strukturell charakterisierte Verbindungen mit P-Sb-Bindungen sind ohnehin sehr selten.^[2] Wir beschreiben hier die Reaktionen von $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-PH}_2)]^-$ **2** mit ECl_3 (E = P, As, Sb), die in moderaten Ausbeuten zu den Tetraedran-Komplexen $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_2(\mu, \eta^2\text{-PE})]$ **3**, **4** bzw. **5** führen, wobei vermutlich je ein Äquivalent LiCl und zwei Äquivalente HCl eliminiert werden.

Die Umsetzung einer THF-Lösung von $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-PH}_2)]$ **1** (nach Literaturangaben hergestellt^{[3])} mit *t*BuLi (1 Äquiv.) führte zu einem sofortigen Farbwechsel von orange nach violett und nahezu quantitativer Bildung von **2**. Setzte man ECl_3 (E = P, As, Sb; je 1 Äquiv.) zu, wurde die Lösung wieder orange (Schema 1). Durch Chromatographie an Kieselgel (Hexan:Dichlormethan 1:1) wurden neben einer kleinen Menge **1** die luftstabilen Derivate **3–5** als einzige

[*] Dr. M. J. Mays, Dr. J. E. Davies, L. C. Kerr, Dr. P. R. Raithby, Dr. P. K. Tompkin, A. D. Woods
Department of Chemistry
Lensfield Road, Cambridge, CB21EW (Großbritannien)
Fax: (+44) 1223-336-362
E-mail: mjm14@cam.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde vom Engineering and Physical Sciences Research Council (Personalmittel für J.E.D., L.C.K., M.J.M., P.R.R. und A.D.W.) und dem Cambridge Crystallographic Data Centre (J.E.D.) unterstützt.