

- [1] K. E. Drexler, *Nanotechnology: Molecular Machinery, Manufacturing and Computation*, Wiley, New York, 1992.
- [2] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304.
- [3] T. R. Kelly, M. C. Bowyer, K. V. Bhaskar, D. Bebbington, A. Garcia, F. Lang, M. H. Kim, M. P. Jette, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3657.
- [4] A. M. Schoevaars, W. Kruizinga, R. W. J. Zijlstra, N. Veldman, A. L. Spek, B. L. Feringa, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4943.
- [5] M. Iwamoto, E. Alessio, L. Marzilli, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2384.
- [6] T. R. Kelly, I. Tellitu, J. P. Sestelo, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1969; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1866.
- [7] T. C. Bedard, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10662.
- [8] H. Iwamura, K. Mislow, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 175.
- [9] A. M. Stevens, C. J. Richards, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 7805.
- [10] J. Clayden, J. H. Pink, S. A. Yasin, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 105.
- [11] M. Oki, *The Chemistry of Rotational Isomers*, Springer, Berlin 1993.
- [12] P. Beak, S. T. Kerrick, D. J. Gallagher, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10628.
- [13] P. Bowles, J. Clayden, M. Helliwell, C. McCarthy, M. Tomkinson, N. Westlund, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1997**, 2607.
- [14] M. A. Cuyegkeng, A. Mannschreck, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 803.
- [15] W. H. Stewart, T. H. Siddall, *Chem. Rev.* **1970**, *70*, 517.
- [16] J. Sandström, *Dynamic NMR Spectroscopy*, Academic Press, London, 1982.
- [17] P. Bowles, J. Clayden, M. Tomkinson, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 9219.
- [18] V. Ferretti, V. Bertolaso, P. Gilli, G. Gilli, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 13568.
- [19] W. H. Pirkle, C. J. Welch, A. J. Zych, *J. Chromatography* **1993**, *648*, 101. Siehe auch: T. H. Siddall, R. H. Garner, *Can. J. Chem.* **1966**, *44*, 2387.
- [20] Zu einer Untersuchung der eingeschränkten Rotation in einem Aminophosphonat siehe: R. Boetzel, S. Failla, P. Finocchiaro, G. Hagele, *Magn. Reson. Chem.* **1995**, *33*, 244.
- [21] B. K. Carpenter, *Determination of Organic Reaction Mechanisms*, Wiley, New York 1984.
- [22] K. V. Kilway, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2332.

ambidente Natur der CN⁻-Liganden, endständige und verbrückende Bindungsmöglichkeiten und die große Vielfalt an Koordinationszahlen und Anordnungen um Metallzentren ermöglichen die Bildung ungewöhnlicher Strukturen für sowohl binäre als auch Übergangsmetallkomplexe mit Cyanidliganden. Die bekanntesten Beispiele dieser Verbindungen sind Preußisch-Blau und dessen Analoga^[3-5] und Hofmann-Clathrate.^[6-9]

Kürzlich wurden einige komplexe Cluster mit Cyanidliganden und Alkalimetallen oder organischen Kationen beschrieben.^[10-15] Diese enthalten isolierte Clusteranionen: [Re₆X₈(CN)₆]⁴⁻, (X=S,^[10] Se,^[11] Te^[12]), [Re₄X₄(CN)₁₂]⁴⁻ (X=S, Se,^[13] Te^[14]), [Mo₄S₄(CN)₁₂]⁸⁻.^[15] Ohne jeden Zweifel ist die systematische Untersuchung der Wechselwirkung zwischen komplexen Cyanidanionen verschiedener Kerne und Ladungen ([Re₆X₈(CN)₆]⁴⁻, [Re₄X₄(CN)₁₂]⁴⁻, [Mo₄S₄(CN)₁₂]⁸⁻) mit Übergangsmetallen von großer Bedeutung. Hier berichten wir über die ersten polymeren anorganischen Cluster mit Cyanidliganden, Cs₂Mn₃[Re₆Se₈(CN)₆]₂·15H₂O **1** und (H₃O)₂Co₃[Re₆Se₈(CN)₆]₂·14.5H₂O **2**, die den anionischen Cluster [Re₆Se₈(CN)₆]⁴⁻ (Abb. 1) und Übergangsmetallkationen (Mn²⁺, Co²⁺) enthalten. Die Verbindungen wurden durch Reaktion von Cs₂[Re₆Se₈(CN)₆] und K₄[Re₆Se₈(CN)₆] mit Mn(NO₃)₂ und CoCl₂ in wässrigem Medium hergestellt.

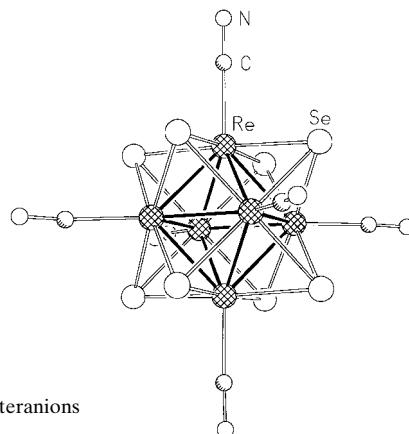


Abb. 1. Struktur des Clusteranions [Re₆Se₈(CN)₆]⁴⁻.

Neuartiger Gerüsttyp bei anorganischen Clustern mit Cyanidliganden: die Strukturen von Cs₂Mn₃[Re₆Se₈(CN)₆]₂·15H₂O und (H₃O)₂Co₃[Re₆Se₈(CN)₆]₂·14.5H₂O**

Nikolaj G. Naumov, Alexander V. Virovets, Maxim N. Sokolov, Sofia B. Artemkina und Vladimir E. Fedorov*

Übergangsmetallcyanide sind seit nahezu drei Jahrhunderten bekannt. Diese Verbindungen weisen einzigartige Eigenschaften, Strukturen und chemische Reaktivitäten auf.^[1, 2] Die

[*] Prof. V. E. Fedorov, N. G. Naumov, A. V. Virovets, M. N. Sokolov Institute of Inorganic Chemistry SB RAS
Ak. Lavrentiev prospekt 3, Novosibirsk 630090 (Rußland)
Fax: (+7) 3832-344-489
E-mail: naumov@che.nsk.su

S. B. Artemkina
Novosibirsk State University
Pirogova str. 2, Novosibirsk 630090 (Rußland)

[**] Diese Arbeit wurde von der russischen Stiftung für Grundlagenforschung (Grant N 96-03-32955) und von INTAS (Grant N93-2705ext) sowie durch das Programm zur Förderung junger Wissenschaftler des sibirischen Zweigs der russischen Akademie der Wissenschaften unterstützt.

Im Kristall ist **1** aus [Re₆Se₈(CN)₆]⁴⁻-Einheiten aufgebaut, die durch Re—C≡N—Mn-Brücken zu einer unbegrenzten Gitterstruktur verbunden sind. Die Struktur resultiert aus dem Verbrückungsverhalten der an Mn-Atome koordinierten CN-Liganden und zusätzlichen ähnlichen Re—C≡N—Mn-Wechselwirkungen, an denen andere CN-Gruppen des Anions beteiligt sind und die so die Struktur zu einem polymeren Gerüst erweitern. Es liegt keine Re—C≡N—Mn/Re—N≡C—Mn-Bindungsisomerie vor.^[16] Zwei Sauerstoffatome, O1 und O2, aus Wassermolekülen vervollständigen die Koordinationshülle des Mn-Atoms. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **1** ist in Abbildung 2 dargestellt, die die Übergangsmetallkation-Anion-Bindung zeigt. Anhand eines größeren Ausschnitts (Abb. 3) wird deutlich, daß die Kristallstruktur insgesamt recht kompliziert ist. Verbindung **2** kristallisiert in einem ähnlichen Strukturtyp. Die Mn-N- und Co-N-Abstände in **1** und **2** ähneln denen in polymeren Cyanidkomplexen.^[17-19]

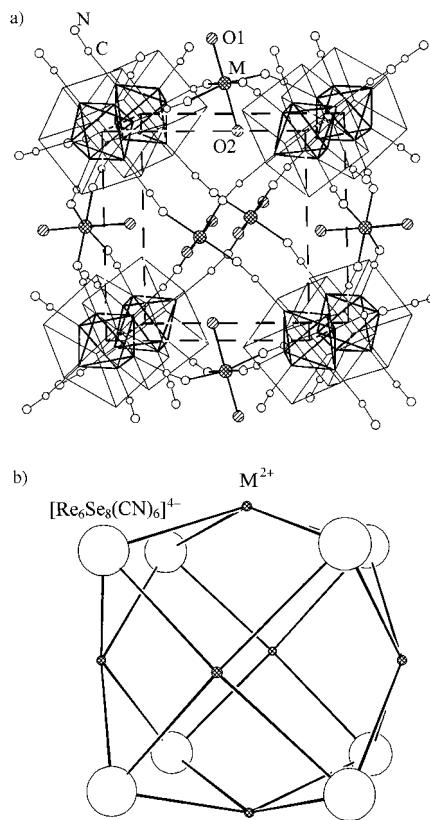


Abb. 2. a) Koordination von Übergangsmetallkationen durch Clusteranionen in **1** und **2**. Die Kreise für die Re- und die Se-Atome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die μ_3 -Se-Liganden sind würfelförmig um Re_6 -Oktaeder angeordnet. Der Würfel aus Clusteranionen ist gestrichelt dargestellt. b) Vereinfachte Darstellung, in der die Clusteranionen als große Kreise dargestellt und alle Atome außer M ($M = \text{Mn}, \text{Co}$) weggelassen wurden.

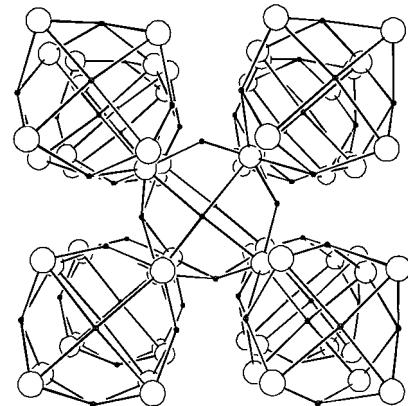


Abb. 3. Größerer Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **1** und **2** in der gleichen Darstellungsart wie in Abb. 2b. Alle Atome außer M ($M = \text{Mn}, \text{Co}$) sind der Übersichtlichkeit wegen weggelassen.

Den magnetischen Daten zufolge liegen die Mangan- und Cobaltionen in High-spin-Zuständen von Mn^{2+} bzw. Co^{2+} ($S = 5/2$ bzw. $S = 3/2$) vor. Somit trägt das Gerüst $[\text{M}_3\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]_2^{2-}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}$) eine negative Ladung und benötigt zum Ladungsausgleich zusätzliche Gegenionen. In **1** werden die Hohlräume des Gerüsts durch Caesiumionen besetzt. In **2** konnten Kaliumkationen weder durch chemische noch durch Strukturanalysen nachgewiesen werden; die An-

wesenheit eines H_3O^+ -Ions pro Clusteranion $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ wird aus dem Ladungsgleichgewicht geschlossen.

Die $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{N})$ -Absorptionsbanden werden beim Übergang von den terminalen Cyanidliganden der $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ -Ionen zu linearer Verbrückung zu größeren Wellenzahlen verschoben (von 2107 cm^{-1} in $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 3.5 \text{ H}_2\text{O}$ ^[11] auf 2125 cm^{-1} für **1** und 2139 cm^{-1} für **2**).

Zwei Wassermoleküle (O1 und O2) sind an das Metallatom koordiniert. Die Wassermoleküle mit den Atomen O1w–O4w sind in den Hohlräumen der Struktur lokalisiert und über H-Brücken aneinander sowie an die Stickstoffatome der CN-Liganden gebunden. Die O-O- und O-N-Abstände von 2.77 – 3.00 \AA deuten auf relativ schwache Wasserstoffbrückenbindungen hin. Einige Sauerstoffatome haben große thermische Bewegungsparameter ($U_{\text{eq}} = 0.13$ – 0.25 \AA^2).

Erhitzen von **1** und **2** im Vakuum führt (bei 80 – 160°C) zu irreversibler Zersetzung und anschließendem Wasserverlust, was belegt, daß die Wassermoleküle eine bedeutende Rolle in der Stabilisierung dieser Strukturen spielen. Den Pulverdiffraktometriedaten zufolge haben die dehydratisierten Phasen andere Strukturen als die Ausgangsverbindungen.

Aus den Strukturen von **1** und **2** wird deutlich, daß die Übergangsmetallkationen und die Cluster-Cyanidanionen dreidimensionale Gerüste mit Hohlräumen bilden, die durch Kationen und Wassermoleküle besetzt werden, wie es auch für einkernige Cyanide der Fall ist.^[1–9, 18] Die Hohlräume im $[\text{M}_3\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]_2^{2-}$ -Gerüst sind groß genug, um andere Gastmoleküle aufzunehmen.

Experimentelles

$\text{Cs}_2\text{Mn}_3[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]_2 \cdot 15 \text{ H}_2\text{O}$ **1**: Zu einer Lösung von $\text{Cs}_2[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ (0.487 g, 0.2 mmol) in 10 mL H_2O wurde eine Lösung von $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (0.095 g, 0.4 mmol) in 10 mL H_2O gegeben. Das Produkt **1** wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute: 0.437 g (97%). Elementaranalyse (%): gef.: Cs 5.92, Re 49.58, Mn 3.60, Se 27.95, H_2O 6.07; ber. für $\text{Cs}_2\text{Mn}_3[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]_2 \cdot 15 \text{ H}_2\text{O}$: Cs 5.89, Mn 3.65, Re 49.54, Se 28.01, H_2O 5.99; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2129 \text{ cm}^{-1}(\text{C}\equiv\text{N})$; $\mu_{\text{eff}}(298 \text{ K}) = 5.97 \mu_\text{B}$; Pulverdiffraktometrie: $a = 19.223(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 89.50(1)^\circ$.^[20] Für die Strukturbestimmung geeignete Kristalle wurden durch langsames Abkühlen einer heißen wäßrigen Lösung von **1** erhalten.

$(\text{H}_3\text{O})_2\text{Co}_3[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]_2 \cdot 14.5 \text{ H}_2\text{O}$ **2**: Zu einer Lösung von $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ (0.531 g, 0.24 mmol) in 10 mL Acetatpuffer (pH 4) wurde eine Lösung von $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (0.119 g, 0.5 mmol) in 10 mL H_2O gegeben. Das Produkt **2** wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute: 0.509 g (95%). Elementaranalyse (%): gef.: Re 52.15, Se 29.32, H_2O 7.05; ber. für $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Co}_3[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]_2 \cdot 14.5 \text{ H}_2\text{O}$: Re 52.13, Se 29.28, H_2O 6.98; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2139 \text{ cm}^{-1}(\text{C}\equiv\text{N})$; $\mu_{\text{eff}}(298 \text{ K}) = 4.88 \mu_\text{B}$; Pulverdiffraktometrie: $a = 18.968(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 89.33(2)^\circ$.^[20] Eine Lösung von 10 mL kommerziell erhältlichem Wasserglas in 100 mL Wasser wurde mit 0.5 M Essigsäure auf pH 4 titriert. Anschließend wurde das Gemisch in ein U-Rohr überführt, und man ließ das Gel über zwei Tage absetzen. Die Diffusion wäßriger Lösungen von $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$ ^[11] (0.1 mol L⁻¹) und CoCl_2 (0.5 mol L⁻¹) durch Silicagel über vier Wochen ergab für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **2**. Die würfelförmigen Kristalle können leicht vom Silicagel abgetrennt werden. Röntgen-Pulverdiffraktometrie (Philips APD 1700), IR (Bruker IFS-85) und TGA-Messungen (Sinku-Riku TA-7000) belegen die Identität der Kristalle mit der Pulverprobe.

Röntgenstrukturanalysen: Die Daten für **1** und **2** wurden unter Anwendung von Standardtechniken bei Raumtemperatur auf einem Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer gesammelt ($\theta_{\text{max}} = 25^\circ$, Mo_{Ka} -Strahlung ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$), $\theta/2\theta$ -Scan). Die Daten wurden für die Absorption durch Azimutal-Scans korrigiert. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden

gelöst und nach dem Volle-Matrix-Kleinste-Quadrat-Verfahren verfeinert (SHELX-97).^[21] Die Besetzungsfaktoren der Cs-Atome in **1** wurden unter der Annahme verfeinert, daß die Gesamtanzahl der Cs-Atome entsprechend chemischen Analysen und dem Ladungsausgleich in der Zelle 8 beträgt. Die Restelektronendichtesignale entsprechen keiner chemisch vernünftigen Position.

$\text{Cs}_2\text{Mn}_3[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ **1**: rote Prismen der Größe $0.24 \times 0.54 \times 0.60$ mm, trigonal, Raumgruppe $R\bar{3}c$, $Z=4$, $a=19.226(2)$ Å, $\alpha=89.52(1)^\circ$, $V=7106(1)$ Å³, $\rho_{ber}=4.216$ g cm⁻³, $\mu=30.108$ mm⁻¹, 6076 gemessene Reflexe, 3550 davon unabhängig, min./max. Transmission 0.579/1.421, 237 Parameter, $R(F)=0.0399$ und $R_w(F^2)=0.0608$ für 1840 Reflexe mit $F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$, Restelektronendichte 1.73 e Å⁻³.

$(\text{H}_3\text{O})_2\text{Co}_3[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]_2 \cdot 14.5\text{H}_2\text{O}$ **2**: rote Prismen der Größe $0.15 \times 0.22 \times 0.24$ mm, trigonal, Raumgruppe $R\bar{3}c$, $Z=4$, $a=18.969(4)$ Å, $\alpha=89.35(2)^\circ$, $V=6824(2)$ Å³, $\rho_{ber}=4.172$ g cm⁻³, $\mu=30.475$ mm⁻¹, 4727 gemessene Reflexe, 3250 davon unabhängig, min./max. Transmission 0.776/1.225, 217 Parameter, $R(F)=0.0336$ und $R_w(F^2)=0.0546$ für 1600 Reflexe mit $F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$, Restelektronendichte 1.62 e Å⁻³.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-407788 und -407787 angefordert werden.

Eingegangen am 4. November 1997 [Z11120]

Stichwörter: Cluster · Cyanide · Festkörperstrukturen · Rhenium

- [1] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon Press, Oxford, **1986**, S. 941–943.
- [2] K. R. Dunbar, R. A. Heintz, *Prog. Inorg. Chem.* **1997**, *45*, 283–391.
- [3] J. F. Kegg, F. D. Miles, *Nature* **1936**, *137*, 577–578.
- [4] H. J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter, A. Ludi, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2704–2710.
- [5] D. F. Mullica, E. L. Sappenfield, D. B. Tippin, D. H. Leschnitzer, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *164*, 99–103.
- [6] K. A. Hofmann, F. Höchtl, *Chem. Ber.* **1903**, *36*, 1149–1151.
- [7] K. A. Hofmann, H. Arnoldi, *Chem. Ber.* **1906**, *39*, 339–344.
- [8] J. H. Rayner, H. M. Powell, *J. Chem. Soc.* **1958**, 3412–3418.
- [9] T. Iwamoto, T. Miyoshi, Y. Sasaki, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, *30*, 292–295.
- [10] Yu. V. Mironov, A. V. Virovets, V. E. Fedorov, N. V. Podberezhskaya, O. V. Shishkin, Yu. T. Struchkov, *Polyhedron* **1995**, *14*, 3171–3173.
- [11] N. G. Naumov, A. V. Virovets, N. V. Podberezhskaya, V. E. Fedorov, *Zh. Strukt. Khim.* **1997**, *38*, 1020–1026.
- [12] H. Imoto, N. G. Naumov, A. V. Virovets, T. Saito, V. E. Fedorov, *Zh. Strukt. Khim.* **1998**, im Druck.
- [13] M. Laing, P. M. Kiernan, W. P. Griffith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 221–222.
- [14] Y. V. Mironov, T. E. Albrecht-Schmitt, J. A. Ibers, *Z. Krist. New Crystal Structures* **1997**, *212*, 308.
- [15] V. P. Fedin, M. R. G. Elsegood, W. Clegg, A. G. Sykes, *Polyhedron* **1996**, *15*, 485–488.
- [16] Das Anion $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ ist kinetisch sehr stabil und unterliegt keiner Inversion oder Eliminierung von CN-Liganden. Alle bekannten $[\text{Re}_6\text{X}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ -Salze ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) enthalten CN-Liganden, die über ihre Kohlenstoffatome an Re-Zentren gebunden sind. Die Re-C-Abstände in **1** und **2** ähneln dem in $K_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$. Auch die M-N-Abstände stimmen mit denen überein, die in Übergangsmetallcyaniden mit N-gebundener M²⁺-Ion auftreten (2.19–2.21 Å für M=Mn und 2.03–2.15 Å für M=Co). Der M-C-Abstand ist durchweg kürzer (1.85–1.90 Å). Die IR-Spektren zeigten scharfe Einzelsignale für die CN-Streckschwingung, wobei im Fall von Bindungsisomerie mindestens zwei Signale beobachtet werden sollten.
- [17] H. Henkel, D. Babel, *Z. Naturforsch. Teil B* **1984**, *39*, 880–885.
- [18] G. W. Beall, W. O. Milligan, J. Korp, I. Bernal, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2715–2718.
- [19] S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, R. Liminga, E. T. Eisenmann, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 4585–4590.

[20] Die Zusammensetzung und Struktur der Feststoffe hängt von den experimentellen Bedingungen wie pH, M²⁺/[Re₆Se₈(CN)₆]⁴⁻-Verhältnis sowie Art und Konzentration der Alkyllimetall- und der Übergangsmetallkationen ab. Es wurden mehrere Phasen mit verwandten und unterschiedlichen Strukturen isoliert und von uns durch Einheits- und Pulverdiffraktometrie sowie durch chemische Analysen charakterisiert, z. B. $\text{Co}_2\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Raumgruppe $P2_1/n$, $Z=2$, $a=9.926$, $b=16.465$, $c=12.196$ Å, $\beta=96.00^\circ$) und $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Mn}_3[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ (Raumgruppe $I\bar{m}\bar{3}m$, $Z=8$, $a=19.857$ Å).

[21] G. M. Sheldrick, *SHELX-97*, Universität Göttingen, **1997**.

Konsequenzen der Triplett-Aromatizität in $4n\pi$ -Elektronen-Annulenen – die Berechnung magnetischer Abschirmungen für offenketige Moleküle**

Valentin Gogonea, Paul von Raguer Schleyer* und Peter R. Schreiner

Professor Andrew Streitwieser zum 70. Geburtstag gewidmet

Im folgenden soll dargelegt werden, daß Triplettzustände von $4n\pi$ -Elektronen-Annulenen eher als aromatisch^[1] denn als antiaromatisch anzusehen sind. Nicht nur die geometrischen und energetischen, sondern auch die magnetischen Eigenschaften von Molekülen im Open-shell-Zustand, die im allgemeinen experimentell nicht messbar sind,^[2] aber berechnet werden können,^[3] sollen dazu dienen, den aromatischen und antiaromatischen Charakter einiger $4n\pi$ -Elektronen-Annulene im Singulett- und Triplettzustand zu bestimmen: C_4H_4 **1**, C_5H_5^+ **2**, $\text{C}_6\text{H}_6^{2+}$ **3**, C_7H_7^- **4**, C_8H_8 **5** und C_9H_9^+ **6**.

Entsprechend der einfachen Hückel-MO-Theorie sollten $4n\pi$ -Elektronen-Annulene in D_{nh} -Symmetrie degenerierte Grundzustände haben^[4] und nichtaromatisch^[5] sein. Breslow fand experimentelle Hinweise darauf, daß das Cyclopropenylanion, **1**, **2** und **4**^[6] (oder deren Derivate) destabilisiert und deshalb als „antiaromatisch“ zu klassifizieren sind.^[6a] Schon 1959 haben Berthier und Mitarbeiter festgestellt, daß die Pariser-Parr-Berechnungen den D_{7h} -Triplet-Zustand als Grundzustand von **4** begünstigen.^[7] Borden^[8] veranschaulichte, warum die Grundzustände von **2**^[9] und **4**^[7] Triplets, die von **1**^[10] und **5**^[11] hingegen Jahn-Teller-verzerrte Singulets sein sollten.

[*] Prof. P. von R. Schleyer, Dr. V. Gogonea

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

Henkestraße 42, D-91054 Erlangen

Fax: (+49) 9131-859132

E-mail: pvsr@organik.uni-erlangen.de

Dr. P. R. Schreiner

Institut für Organische Chemie der Universität

Tammannstraße 2, D-37077 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fond der Chemischen Industrie (Liebig-Stipendium für P.R.S.) und von der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (Stipendium für V.G.) gefördert. Wir danken Prof. W. Kutzelnigg, Prof. P. Pulay, Prof. J. Michl, Dr. V. Malkin und M. Mauksch für hilfreiche Diskussionen. P.R.S. dankt Prof. A. de Meijere für seine Unterstützung.