

Ba₃Ge₄: Polymerisation von Zintl-Anionen im Festkörper und Bindungsdehnungsisomerie**

Fabio Zürcher und Reinhard Nesper*

In memoriam Jean Rouxel

In der schnell wachsenden Familie der Zintl-Phasen treten immer wieder völlig neue Bindungsmuster von Hauptgruppenelementclustern auf, den Zintl-Anionen. Häufig tragen diese Oligo- oder Polyanionen relativ hohe Formalladungen, die nach dem Zintl-Klemm-Konzept ermittelt werden.^[1] Im Festkörper gelingt die Stabilisierung durch eine große Zahl umgebender Kationen. Die Überführung in Lösung ist bisher nur in einigen Fällen gelungen, meist bei formal eher niedrig geladenen Zintl-Anionen.^[2] Die kleineren, hochgeladenen, oligomeren Anionen von Elementen der vierten Hauptgruppe wie E₄⁴⁻,^[3] E₄⁶⁻,^[4] E₈⁶⁻ [5–7] und E₁₂²⁻ [6–8] konnten bisher nicht direkt aus den Zintl-Phasen in Lösung gebracht werden und sind bis auf E₄ als Tetraederanion^[9] oder als Schmetterlingsanion überhaupt noch nicht in Form von Molekülverbindungen synthetisiert worden.

In Reihenversuchen haben wir die unterschiedliche Wirkung von Kationen auf die Zintl-Anionen untersucht und dabei eine starke Abhängigkeit der gebildeten Polyanionen E_n^{m-} von der Art der Kationen festgestellt. So favorisieren kleine polarisierende Kationen, besonders Mg²⁺, und komplexe Kationen wie M₆X¹⁰⁺ (M = Ca, Sr, Ba; X = O), die Bildung hochgeladener Endgruppen bzw. isolierter E⁴⁻-Ionen. Große einkernige Kationen stabilisieren hingegen eher E-E-Bindungen, bei denen die E-Atome weniger hoch geladen sind.^[7] Nach dem Zintl-Klemm-Konzept können nur Halbleiterstrukturen gebildet werden, in denen die Polyanionen E_n^{m-} der (8-N)-Regel oder den Clusterabzählregeln folgen. Häufig gibt es aber mehrere strukturelle Lösungen für eine gegebene Zusammensetzung und Valenzelektronenzahl, und dann entscheiden die oben genannten Faktoren mit über die Form des gebildeten Zintl-Anions. Wenig untersucht ist bisher der strukturdirigierende Einfluß der Kationengröße auf den Polyanionentyp bei gegebener Elektronenzahl. In Ba₃Ge₄ haben wir nun einen Grenzfall gefunden, an dem sich gerade dieser Effekt sehr deutlich zeigen läßt.

Von den binären Ba/Ge-Phasen^[10] sind bisher die Verbindungen Ba₂Ge,^[11] BaGe^[12] und BaGe₂^[13] charakterisiert worden. Trotz einiger Hinweise auf eine Phase der Zusammensetzung Ba₃Ge₄^[14] ist diese bisher nicht näher beschrieben worden. Wir haben Ba₃Ge₄ jetzt im Widerspruch zum publizierten Phasendiagramm^[10] aus einem stöchiometrischen Ansatz der Elemente zwischen 1120 und 1360 K erhalten.^[15]

Ba₃Ge₄^[16] tritt in zwei Modifikationen auf: Oberhalb von 630 K ist eine zu Ba₃Si₄ isotype Phase (β-Ba₃Ge₄) stabil,

während die Raumtemperaturphase (α-Ba₃Ge₄) in einem neuen Strukturtyp kristallisiert,^[16, 17] der zwar nicht isotyp zu Ba₃Si₄, aber doch mit diesem verwandt ist. Obwohl die Phasenumwandlung der beobachteten abrupten Änderungen von Volumen und Enthalpie zufolge nicht von zweiter Ordnung sein kann und damit diskontinuierlich sein muß, wurden durch vorsichtiges Erhitzen auf dem Röntgendiffraktometer Einkristalle von α-Ba₃Ge₄ in solche von β-Ba₃Ge₄ umgewandelt und vermessen. Bei langsamem Abkühlen wird die α-Form wieder zurückgebildet, wobei allerdings die Einkristalle komplett zerstört werden. Während Ba₃Si₄ ausschließlich isolierte Si₄⁶⁻-Schmetterlingsanionen enthält (Abb. 1a) tritt in α-Ba₃Ge₄ neben dem Monomer auch das kettenförmig vernetzte Polymer des Schmetterlingsanions

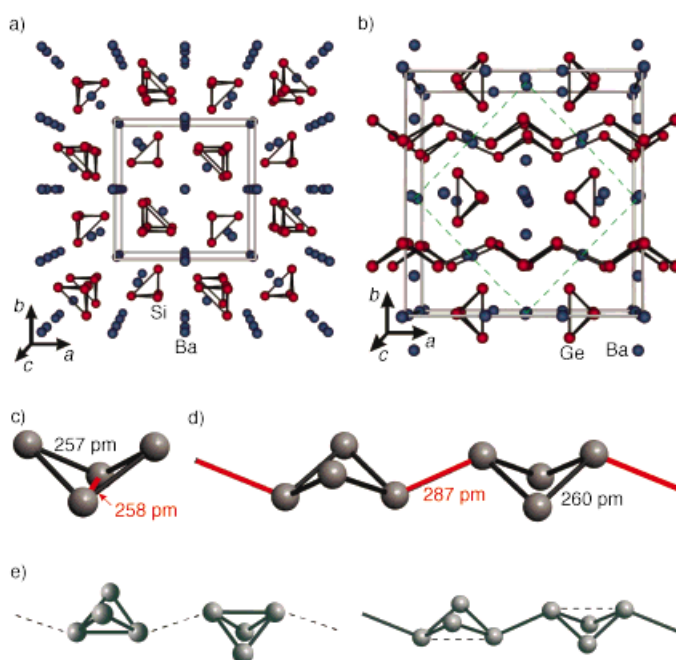


Abb. 1. Strukturen von a) Ba₃Si₄ und b) α-Ba₃Ge₄. Die Lage der Elementarzelle von (a) ist in (b) durch grüne Linien angedeutet. c) Isolierte Schmetterlingseinheit. d) Polymere Kette aus Schmetterlingsanionen. e) Geometrischer Zusammenhang zwischen der Anordnung von monomeren und polymeren Schmetterlingsanionen.

Ge₄⁶⁻ auf (Abb. 1b). Wir führen dies darauf zurück, daß die Größe der Ba²⁺-Ionen nicht ausreicht, um die Anionen weit genug voneinander zu trennen und so die Monomere zu stabilisieren. Es treten Annäherungen der Anionen auf, die für die Hälfte dieser Gruppen zu einer Polymerisation führen, bei gleichzeitig deutlicher anisotroper Volumenreduktion der Elementarzelle. Dabei entsteht eine orthorhombische Verzerrung der Elementarzelle, bei der nur die Zintl-Anionen in der kristallographischen *a*-Richtung verknüpft werden (Abb. 1b). Die zugehörige Kürzung beträgt ca. 3%, während die anderen beiden Richtungen fast unverändert bleiben.

Das Zintl-Klemm-Konzept wird von beiden Modifikationen in unterschiedlicher Weise erfüllt: (Ba²⁺)₆[Ge₄⁶⁻]₁[Ge₄⁶⁻]_∞ genügt der (8-N)-Regel ebenso wie die komplett aus Monomeren bestehende Modifikation (Ba²⁺)₃[Ge₄⁶⁻]. Die isolierten Schmetterlingsanionen E₄⁶⁻ enthalten zwei- und dreibindige

[*] Prof. Dr. R. Nesper, Dr. F. Zürcher
Laboratorium für Anorganische Chemie, ETH Zürich
Universitätsstrasse 6, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Fax: + (41) 1-632-1149
E-mail: nesper@inorg.chem.ethz.ch

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt (Projekt Nr. 20-43228.95).

Spezies $(2b)E^{2-}$ bzw. $(3b)E^-$ mit zwei bzw. einem freien Elektronenpaar. Im Polymer ersetzt die intermolekulare Verknüpfung ($d(\text{Ge-Ge})_{\text{inter}} = 287.4(2) \text{ pm}$) die zentrale intramolekulare Bindung im Schmetterlingsanion ($d(\text{Ge-Ge})_{\text{intra}} = 327.4(3) \text{ pm}$) (Abb. 1c und 1d). Dadurch ändert sich weder die Zahl der Bindungen noch die der Ladungen; die zwei- und dreibindigen Germaniumspezies $(2b)\text{Ge}^{2-}$ und $(3b)\text{Ge}^-$ werden bei der Polymerisation nicht vertauscht (Abb. 1e).

Nach experimentellen und theoretischen Untersuchungen an den neutralen Bicyclo[1.1.0]-Systemen Si_4R_6 und $\text{E}_2\text{C}_2\text{R}_6$ hat diese intramolekulare Bindung schon im freien Monomer ungewöhnliche Eigenschaften. So sind aus Strukturuntersuchungen sowohl Spezies mit normaler Einfachbindungs-länge ($d(\text{Si-Si}) = 237 \text{ pm}$) als auch solche mit sehr langer zentraler Bindung ($d(\text{C-C}) = 178 \text{ pm}$) bekannt.^[18–20] Für Si_4H_6 liegen Ergebnisse quantenmechanischer Rechnungen unterschiedlicher Güte vor, die aber übereinstimmend ein Doppelminimumpotential mit $d_1(\text{Si-Si}) = 234$ und $d_2(\text{Si-Si}) = 273 \text{ pm}$ belegen.^[18–20] Dieser Fall wird als etwas stabiler angegeben und entspricht einem Singulett-Diradikal, wobei die zugehörige intramolekulare Wechselwirkung deutlichen π -Charakter hat. Wegen der energetisch nahe benachbarten Minima auf der Potentialhyperfläche wurde dieses System als Beispiel für eine Bindungsdehnungsisomerie bezeichnet.^[20, 21]

Bei den Monomeren in α - Ba_3Ge_4 und in Ba_3Si_4 sind alle E-E-Abstände etwa gleich groß und entsprechen Einfachbindungen ($\bar{d}(\text{Si-Si}) = 242$, $\bar{d}(\text{Ge-Ge}) \approx 259 \text{ pm}$). In beiden Modifikationen von Ba_3Ge_4 treten aber auch längere Bindungen auf: in der β -Form die zentrale Bindung im Monomer ($d(\text{Ge-Ge}) = 271.2(7) \text{ pm}$) und in der α -Phase die verknüpfende Bindung im Polymer ($d(\text{Ge-Ge}) = 287.4(2) \text{ pm}$). Diese Bindung ist zwar deutlich länger als eine Einfachbindung, aber nur wenig verschieden von der langen Bindung in der α -Form. Auch aus anderen Untersuchungen an den etwas kürzeren Si-Si-Einfachbindungen weiß man, daß Verlängerungen der Abstände auf bis zu 280 pm auftreten.^[22] Sollte für die hier beschriebenen Ge-Ge-Bindungen ähnliches zutreffen, wie für die Si-

Si-Bindungen im Schmetterlingsmolekül berechnet wurde, dann wären diese langen Abstände durchaus im Erwartungsbereich.

Wir haben die Elektronenstrukturen mit der Extended-Hückel(EH)-^[23] sowie der LMTO-Methode^[24] ermittelt und die Elektronenlokalisierungsfunktion ELF^[25] berechnet. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 2 und 3 dargestellt. Beide Methoden liefern recht ähnliche Zustandsdichten mit einer kleinen (EH, Abb. 2a) oder fast nicht vorhandenen Bandlücke (LMTO, Abb. 2b). Dies ist mit der experimentellen Bestimmung nach der van-der-Pauw-Methode im Einklang (Abb. 2c), wobei wir nicht zwischen in- und extrinsischem Leitungsverhalten unterscheiden können. Der Vergleich der Überlappungspopulationen (COOP^[26]) für die Monomere in der α - und der β -Phase sowie für das Polymer ergibt, daß die

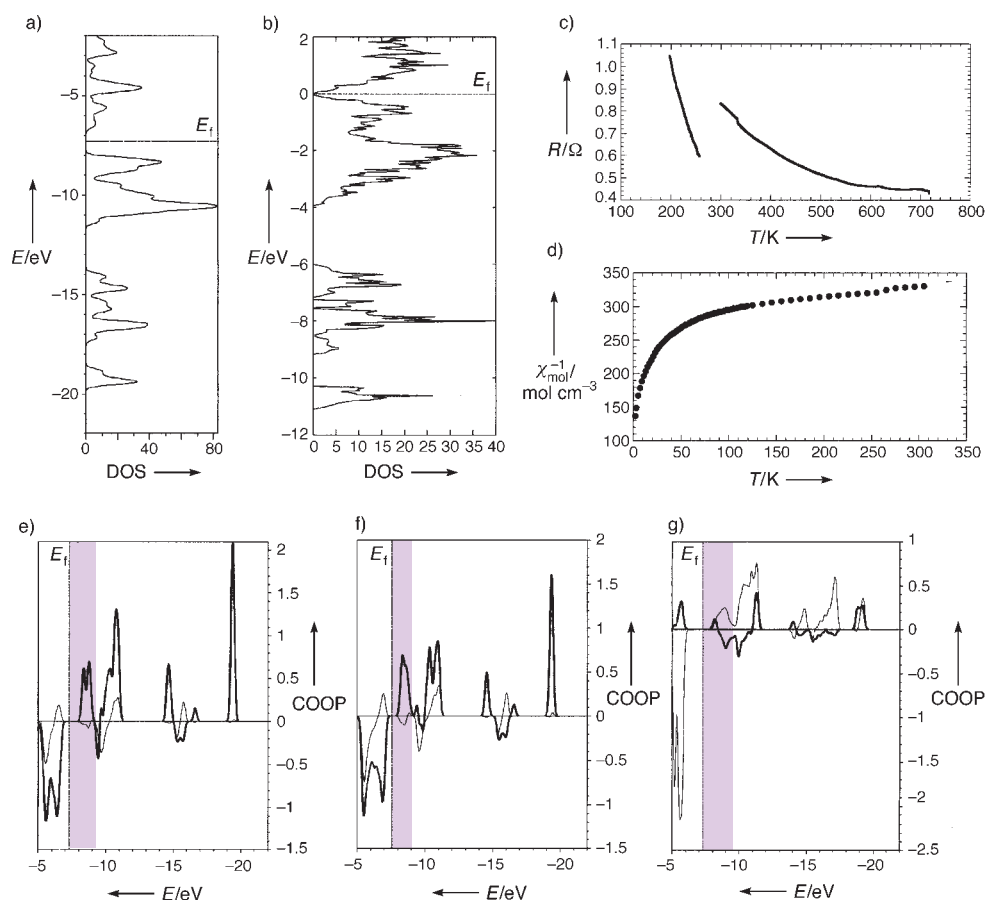


Abb. 2. Elektronenstruktur und physikalische Eigenschaften von Ba_3Ge_4 : a, b) Berechnete Zustandsdichten (DOS); EH (a) und LMTO (b). Die DOSs sind sehr ähnlich; bei der durch die EH-Rechnung erhaltenen tritt erwartungsgemäß eine etwas größere Bandlücke auf. c) Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit nach der Vierpunkt-van-der-Pauw-Methode; die „Bandlücke“ wird danach zu ca. 0.08 eV berechnet. Die beiden Kurven entsprechen Messungen für zwei verschiedene Proben. d) Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität; es liegt keine einfache Curie-Weiss-Abhängigkeit vor. (e–g) Überlappungspopulationen (COOP) jeweils für die intra- (dicke Linien) und die intermolekularen Bindungen (dünne Linien), berechnet nach der EH-Methode: e) für die isolierten Anionen in α - Ba_3Ge_4 mit der relativ kurzen intramolekularen Ge-Ge-Bindung (der starke Ge(4s)-Orbitalanteil (Population bei ca. -20 eV) ist typisch für normale σ -Bindungen, die intermolekulare Wechselwirkung ist nichtbindend); f) für die isolierten Anionen in β - Ba_3Ge_4 mit der relativ langen intramolekularen Ge-Ge-Bindung (auch hier ist der Ge(4s)-Orbitalanteil im für σ -Bindungen normalen Bereich (Population bei ca. -20 eV), die intermolekulare Wechselwirkung ist ebenfalls nichtbindend); g) für die polymeren Anionen in α - Ba_3Ge_4 mit der relativ langen intermolekularen Ge-Ge-Bindung (der Ge(4s)-Orbitalanteil ist erstaunlich gering für σ -Bindungen (Population bei ca. -19 eV), hier ist die intramolekulare Wechselwirkung eindeutig nichtbindend). Zustände in den schattierten Bereichen wurden zur Berechnung von PDEN in Abbildung 3 verwendet.

fraglichen Bindungen in dieser Reihenfolge einen starken, einen schwächeren und einen sehr schwachen Ge(4s)-Anteil aufweisen (Abb. 2 e–g).

In den Abbildungen 3 a und 3 b sind Isoflächen der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF = 0.8) für die monomeren Ge_4^{6-} -Ionen in α - und in β - Ba_3Ge_4 mit einer kurzen bzw. einer langen intramolekularen Bindung gezeigt. Die ausgedehnten Bereiche der freien Elektronenpaare an den (2b)Ge-Atomen fallen mit ihren hufeisenförmigen Verteilungen auf, die beinahe den Eindruck einer gestreckten Anordnung erwecken. Aus vergleichenden Untersuchungen solcher hochgela-

dener Anionen wissen wir, daß eine deutliche Tendenz zur sp^2 -Hybridisierung auftritt, deren Resultat ein p-artiges und ein sp -artiges freies Elektronenpaar ist. Solche Situationen sind bisher nicht in den Nyholm-Gillespie-Regeln enthalten und können zu einer Erweiterung der VSEPR-Theorie führen.^[27] Dies wird besonders deutlich bei der partiellen Elektronendichte (PDEN), die aus den in Abbildung 2 e–g markierten Zuständen nahe am Fermi-Niveau berechnet wird und in den Abbildungen 3 d–f dargestellt ist. ELF-Schnitte durch die intermolekulare Bindung im Polymer lassen eine schwache Wechselwirkung erkennen, die für die EH-Rechnungen ein Doppelmaximum (Abb. 3 c)

ergibt. Die ELF-Werte der LMTO-Rechnung sind deutlich schwächer und weniger ausgedehnt, zum Teil, weil die großen Rumpfbereiche besser nachgebildet werden; hier ist nur ein Maximum zu erkennen (Abb. 3 h). In jedem Fall handelt es sich um eine Wechselwirkung, die wegen ihres Abstandes und des starken p-Orbitalanteils die Vermutung nahelegt, daß ein Singulett-Diradikal vorliegt. Berechnet man die ELF nach der LMTO-Methode mit einer willkürlich verlängerten Ge-Ge-Bindung von 300 pm, so erhält man auch für diese Methode ein Doppelmaximum auf der Kern-Kern-Verbindungsline (Abb. 3 i). In der PDEN in Abbildung 3 f ist die räumliche Verteilung dieser beiden Maxima gut zu sehen.

Wir haben daraufhin Rechnungen auf LMTO-Basis unter Annahme von Spinpolarisation durchgeführt, bei denen neben der Singulett-Diradikal- auch andere Radikalsituationen vorgelegt wurden. Überraschenderweise konvergierten alle Rechnungen für 0 K in einem diamagnetischen Grundzustand. Da die magnetischen Messungen einen deutlichen temperaturabhängigen Paramagnetismus ergeben (Abb. 2 d), bleibt die Frage zunächst offen, ob bei höherer Temperatur auch Triplettzustände auftreten können oder ob paramagnetische Verunreinigungen (Defekte, Nb-Metall aus der Wand der Synthesampulle) vorliegen. Wir glauben jedenfalls, daß die Doppelmaxima in den langen Bindungen auf eine ungewöhnliche Form der chemischen Bindung und auf einen Übergang zur diradikalischen Form hinweisen.

Eingegangen am 3. Juli 1998 [Z12089]

Stichwörter: Elektronenlokalisierungsfunktion • Elektronenstruktur • Festkörperchemie • Zintl-Anionen

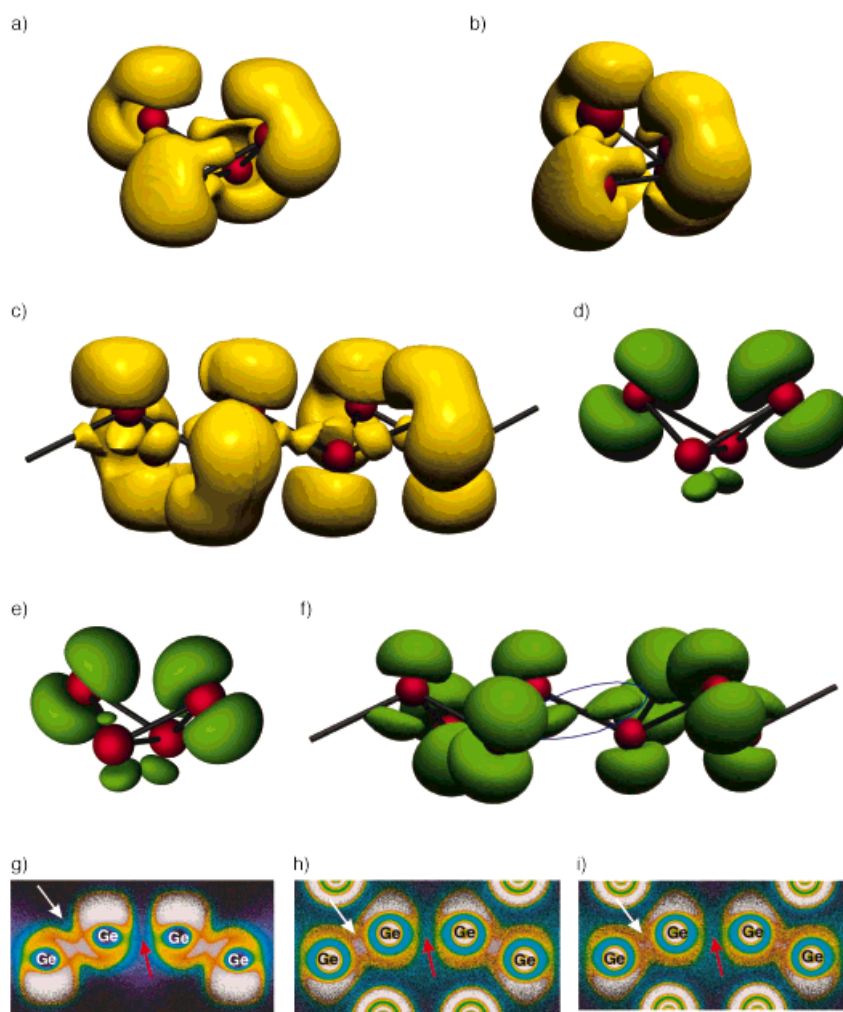


Abb. 3. Darstellungen der Elektronenlokalisierungsfunktion ELF für Ba_3Ge_4 : Dreidimensionale ELF-Isoflächen (EH; ELF = 0.8) a) für das isolierte Ge_4^{6-} in α - Ba_3Ge_4 ; auffällig ist der Raumbedarf der freien Elektronenpaare, die an den zweibindigen Ge-Atomen deutlichen p-Orbitalcharakter haben. Die zentrale Bindung ist als Steg zwischen den freien Elektronenpaaren der dreibindigen Ge-Atome zu erkennen. b) Für das isolierte Ge_4^{6-} in β - Ba_3Ge_4 ; die generelle ELF-Verteilung ist ähnlich, aber die lange intramolekulare Bindung ist in zwei keilförmige Stücke aufgeteilt, die an die freien Elektronenpaare der dreibindigen Ge-Atome angehängt sind. c) Für das polymere Ge_4^{6-} in α - Ba_3Ge_4 ; die generelle ELF-Verteilung ist wiederum ähnlich, aber statt der langen intramolekularen Bindung tritt nun eine Lokalisierung mit zwei Maxima zwischen den dreibindigen Ge-Atomen auf. d–f) Die zugehörigen partiellen Dichten (PDEN^[28]) für Zustände nahe am Fermi-Niveau für die Strukturteile in (a–c) lassen von (d) nach (f) zunehmende p-Orbitalanteile an den (3b)Ge-Atomen erkennen. g–i) Vergleich der ELF für EH- und LMTO-Rechnungen in zweidimensionalen Schnitten durch die intra- (roter Pfeil) und die intermolekulare Bindung (weißer Pfeil) in der polymeren Kette von β - Ba_3Ge_4 . In allen Fällen tritt keine Bindungsllokalisierung im entsprechenden intramolekularen Bereich auf. Während die EH-Rechnung (g) für die intermolekulare Bindung deutlich zwei helle Lokalisierungsbereiche liefert, ist für die LMTO-Rechnung bei 287 pm (h) noch keine Auftrennung sichtbar; diese tritt jedoch deutlich für einen erweiterten Abstand von 300 pm hervor (i).

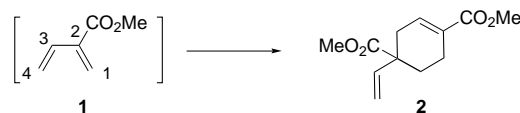
- [1] E. Zintl, *Angew. Chem.* **1939**, 52, 1; E. Zintl, J. Goubeau, W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem. A* **1931**, 154, 1; *Z. Phys. Chem. B* **1932**, 16, 183; W. Klemm, *Proc. Chem. Soc. London* **1958**, 329; H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 33; R. Nesper, *Prog. Solid State Chem.* **1990**, 20, 1.
- [2] H. G. von Schnering, *Rheinisch-Westfälische Akademie der Wissenschaften*, Vortrag N325, S. 7, Westdeutscher Verlag, Opladen 1984; J. D. Corbett, *Struct. Bonding* **1997**, 87, 157; H. G. von Schnering, W. Hönle, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 243; B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 937; T. F. Fässler, M. Hunziker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 837.
- [3] M. Schwarz, Dissertation, Universität Stuttgart, **1987**.
- [4] B. Eisenmann, K. H. Janzon, H. Schäfer, A. Weiss, *Z. Naturforsch. B* **1969**, 24, 457.
- [5] A. Currao, J. Curda, R. Nesper, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 85.
- [6] R. Nesper, A. Currao, S. Wengert in *Organosilicon Chemistry II*, From Molecules to Materials (Hrsg.: N. Auner, J. Weiss), VCH, Weinheim, **1995**.
- [7] S. Wengert, Dissertation Nr. 12070, ETH Zürich, **1996**.
- [8] S. Wengert, A. Currao, R. Nesper, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 2244.
- [9] N. Wiberg, C. M. Finger, K. Polborn, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1140; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1054.
- [10] T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2. Aufl., ASM International, **1992**.
- [11] K. Turban, H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B* **1973**, 28, 220.
- [12] W. Rieger, E. Parthé, *Acta Crystallogr.* **1967**, 22, 919.
- [13] A. Betz, H. Schäfer, A. Weiss, R. Wulf, *Z. Naturforsch. B* **1968**, 23, 878.
- [14] J. Evers, Dissertation, Universität München, **1974**.
- [15] Röntgenographisch einphasige α -Ba₃Ge₄-Proben werden in einer zweistufigen Synthese hergestellt: Zunächst erhitzt man ein stöchiometrisches Gemenge der reinen Elemente in einer unter Schutzgas verschweißten Nb-Ampulle 24 h auf 1120 K. Das so erhaltene Produkt wird unter Schutzgas fein gemahlen und weitere 24 h auf 1360 K erhitzt und mit 100 bis 500 Kh⁻¹ abgekühlt. Bei diesen Abkühlgeschwindigkeiten haben wir nie metastabiles β -Ba₃Ge₄ bei Raumtemperatur festgestellt. Die Verbindung fällt in Form grauer, plättchenförmiger, spröder Kristalle mit metallischem Glanz an, die außerordentlich empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit sind und sich an der Luft innerhalb weniger Sekunden zu einem orangefarbenen Pulver (vermutlich GeO) zersetzen. Dabei tritt ein stechender Geruch auf.
- [16] F. Zürcher, Dissertation, Nr. 12546, ETH Zürich, **1998**.
- [17] α -Ba₃Ge₄ kristallisiert in einem neuen Strukturtyp (*Cmmm*, $a = 1179.9(6)$, $b = 1221.0(6)$, $c = 1209.7(6)$ pm, $Z = 8$, $R(1083 F^2(F^2 \geq \sigma(F^2))) = 0.031$, $R_w(1083 F^2(F^2 \geq \sigma(F^2))) = 0.067$, oberhalb von 350 °C ist β -Ba₃Ge₄ mit Ba₃Si₄-Struktur stabil (*P4₃/mmm*, $a = 862.1(6)$, $b = 1203.1(8)$ pm, $Z = 4$, $R(310 F^2(F^2 \geq \sigma(F^2))) = 0.054$, $R_w(310 F^2(F^2 \geq \sigma(F^2))) = 0.134$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-66, E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de) unter den Hinterlegungsnummern CSD 391060 (α -Ba₃Ge₄) und CSD 391061 (β -Ba₃Ge₄) angefordert werden.
- [18] T. Dabisch, W. W. Schoeller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 896; W. W. Schoeller, T. Dabisch, T. Busch, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 4383.
- [19] S. Collins, R. Dutler, A. Rauk, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 2564.
- [20] P. von R. Schleyer, A. F. Sax, J. Kalcher, R. J. Janoschek, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 374; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 364.
- [21] W.-D. Stohrer, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 779.
- [22] H. Bock, T. Hauck, C. Näther, N. Rösch, M. Stauffer, O. D. Häberlen, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1353.
- [23] Das Programm EHMACC basiert auf einem Computerprogramm von Hoffmann und Lipscomb: R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1962**, 36, 2179; M.-H. Whangbo, R. Hoffmann, R. B. Woodward, *Proc. R. Soc. London A* **1979**, 366, 23; die Extended-Hückel-Rechnung wurde ohne vorhergehende Ladungsiterationen mit den folgenden Atomparametern auf der Basis der Strukturdaten durchgeführt: Ba: $H_i(6s) = -4.287$ eV, $\zeta(6s) = 1.236$; $H_i(6p) = -3.063$ eV, $\zeta(6p) = 1.071$; Ge: $H_i(4s) = -16.0$ eV, $\zeta(4s) = 2.16$; $H_i(3p) = -9.0$ eV, $\zeta(4p) = 1.85$.

- [24] Programm TB-LMTO: M. van Schilfgaarde, T. A. Paxton, O. Jepsen, O. K. Andersen, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, Version 4.6, **1994**.
- [25] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, 99, 5397; A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1892; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1808.
- [26] R. Hoffmann, *Solids and Surfaces, A Chemists View of Bonding in Extended Structures*, VCH, New York, **1988**.
- [27] R. J. Gillespie, *Molecular Geometry*, Van Nostrand Reinhold, London, **1972**.
- [28] T. F. Fässler, U. Häussermann, R. Nesper, *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 625.

Neues vom Diels-Alder-Übergangszustand**

Claude Spino,* Marc Pesant und Yves Dory*

Wegen der unerwartet hohen Reaktivität von 2-Carbomethoxy-1,3-butadien **1** in Diels-Alder-Reaktionen (Schema 1) haben wir einen starken Doppelbindungscharakter zwischen C2 und C3 im Übergangszustand (ÜZ) vorgeschlagen.^[1] Um



Schema 1. Dimerisierung von **1**. Die Reaktion ist bei oder unterhalb von Raumtemperatur schnell.

den Mechanismus der Diels-Alder-Reaktion besser zu verstehen, haben wir den gesamten Butadien-Ethylen-Reaktionsweg mit der Intrinsische-Reaktionskoordinaten(IRC)-Näherung rekonstruiert.^[2] Anschließend wurden die Orbitale, Geometrien und Energien ausgewählter Strukturen dieses Reaktionsweges bestimmt. Wir waren überrascht, daß die verschiedenen Orbitalwechselwirkungen während der Diels-Alder-Reaktion nicht gleichzeitig auftreten. Die Vier-Elektronen-Wechselwirkung zwischen symmetrischen Orbitalen (Abb. 1, grüne und rote Kurve) beginnt deutlich eher bei einem Abstand von über 3.0 Å zwischen dem Dien und dem Dienophil,^[3] die Zwei-Elektronen-Wechselwirkung zwischen den antisymmetrischen Orbitalen (blaue Kurve) dagegen erst in einem Abstand von etwa 2.4 Å! Der Grund für diese Abfolge ist noch nicht bekannt. Bemerkenswerterweise

[*] Prof. C. Spino, Prof. Y. Dory, M. Pesant
Université de Sherbrooke, Département de Chimie
Sherbrooke, Qc, J1K 2R1 (Kanada)
Fax: (819) 821-8017
E-mail: cspino@courrier.usherb.ca
ydory@aix1.si.usherb.ca

[**] Diese Arbeit wurde vom kanadischen Natural Sciences and Engineering Council gefördert. Wir danken Prof. Jean Lessard für hilfreiche Diskussionen und Brett Bode für das Programm MacMolPlt, mit dem die Orbitalzeichnungen in Abbildung 1 angefertigt wurden.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.