

- [1] D. Voet, J. G. Voet, *Biochemistry*, 2. Aufl., Wiley, New York, **1995**, S. 251–276.
- [2] F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates*, Springer, New York, **1985**, S. 4.
- [3] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley, New York, **1988**, S. 164–169.
- [4] G. A. Heller, *Top. Curr. Chem.* **1986**, *131*, 39–98.
- [5] J. Donohue, *The Structures of the Elements*, Wiley, New York, **1974**, S. 48–82.
- [6] H. Hubert, B. Devouard, L. A. J. Garvie, M. O'Keeffe, P. R. Buseck, W. T. Petuskey, P. F. McMillan, *Nature* **1998**, *391*, 376–378.
- [7] J. A. Wunderlich, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4427–4428.
- [8] M. F. Hawthorne, *Advances in Boron Chemistry*, Special Publication No. 201, Royal Society of Chemistry, London, **1997**, S. 261–272.
- [9] R. N. Grimes, *Carboranes*, Academic Press, New York, **1970**, S. 8.
- [10] W. H. Knoth, H. C. Miller, J. C. Sauer, J. H. Balthis, Y. T. Chia, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 159–167.
- [11] B. T. King, Z. Janousek, B. Grüner, M. Trammell, B. C. Noll, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3313–3314.
- [12] W. Jiang, C. B. Knobler, M. D. Mortimer, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1470–1473; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1332–1334.
- [13] a)  $5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 15.960(13)$ ,  $b = 7.812(6)$ ,  $c = 11.867(10)$  Å,  $\beta = 118.28(2)^\circ$ ,  $V = 1303(2)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho = 1.73$  g cm<sup>-3</sup>,  $2\theta_{\text{max}} = 60^\circ$ ,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71069$  Å,  $\theta$ - $2\theta$ -Scan, 298 K. Von den 1902 unabhängigen Reflexen wurden 1013 als beobachtet eingestuft [ $I > 2\sigma(I)$ ]. Lorentz- und Polarisationskorrektur, aber keine Absorptionskorrektur,  $\mu = 1.5$  cm<sup>-1</sup>. Die Atome wurden mit Hilfe statistischer Methoden (SHELX86) lokalisiert, 115 Parameter wurden verfeinert. Wasserstoffatome von Wassermolekülen wurden an den ermittelten Positionen einbezogen. Alle anderen Wasserstoffatome wurden nach ihrer Lokalisierung auf berechneten Lagen einbezogen.  $R = 0.067$ ,  $wR = 0.193$ , Verfeinerung gegen  $|F^2|$ . b) 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-410414 (**5**) und CSD-410413 (**3**) angefordert werden.
- [14] R. K. Bohn, M. D. Bohn, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 350–355.
- [15]  $\text{Cs}_2 \cdot 3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : monoklin, Raumgruppe  $P2_1/a$ ,  $a = 13.135(9)$ ,  $b = 7.342(6)$ ,  $c = 8.304(6)$  Å,  $\beta = 97.39(2)^\circ$ ,  $V = 794(1)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho = 2.66$  g cm<sup>-3</sup>,  $2\theta_{\text{max}} = 115^\circ$ ,  $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.5418$  Å,  $\theta$ - $2\theta$ -Scan, 298 K. Von den 1079 unabhängigen Reflexen wurden 1015 als beobachtet eingestuft [ $I > 2\sigma(I)$ ]. Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrektur,  $\mu = 3.6$  cm<sup>-1</sup>. Die Atome wurden mit Hilfe statistischer Methoden (SHELXS90) lokalisiert, 98 Parameter wurden verfeinert. Die Wasserstoffatome von Wassermolekülen wurden nicht lokalisiert. Alle anderen Wasserstoffatome wurden an den ermittelten Positionen einbezogen.  $R = 0.045$ ,  $wR = 0.124$ , Verfeinerung gegen  $|F^2|$ .<sup>[13b]</sup>
- [16] J. Küper, O. Conrad, B. Krebs, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1995–1996; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1903–1904.
- [17] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules*, VCH, New York, **1996**.

## Das Gleichgewicht zwischen lokalisierten und delokalisierten Zuständen thermochromer Semibullvalene und Barbaralane – direkte Beobachtung von Übergangszuständen entarteter Cope-Umlagerungen

Helmut Quast\* und Maximilian Seefelder

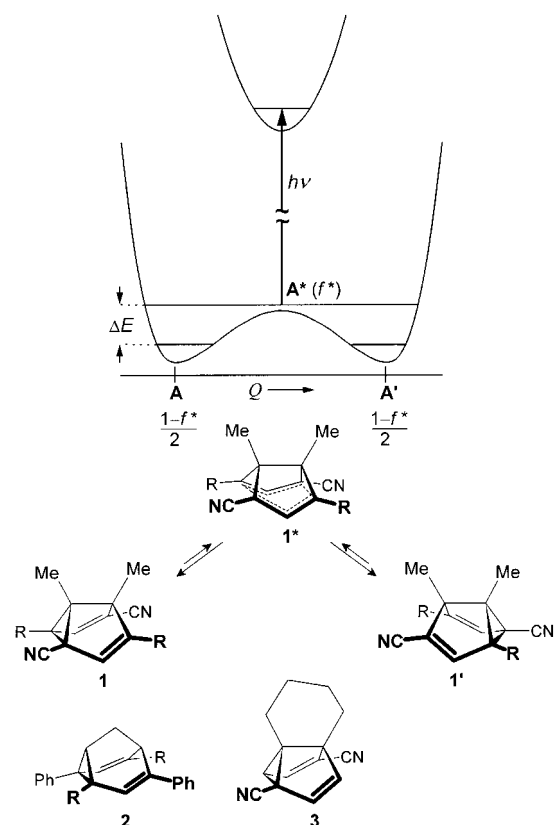
Professor William von Eggers Doering  
zum 80. Geburtstag gewidmet

Das Möbius-Hückel-Konzept verknüpft *theoretisch* pericyclische Übergangszustände mit normalen Molekülen.<sup>[1]</sup> Ein *experimentelles* Bindeglied existiert bisher nicht. Von E. Doerings wegweisendem Entwurf und ersten Beispielen von Molekülen, die aufgrund sehr schneller entarteter Cope-Umlagerungen „fluktuierend“ sind,<sup>[2]</sup> folgte Zimmermans Entdeckung des Semibullvalens<sup>[3]</sup> und der Nachweis, daß dessen Grundzustand und der Übergangszustand seiner Cope-Umlagerung sich lediglich um einige kcal mol<sup>-1</sup> unterscheiden.<sup>[4]</sup> Hoffmann<sup>[5]</sup> und Dewar<sup>[6]</sup> sagten für Semibullvalene Substitutionsmuster voraus, die diese Energielücke verkleinern und schließlich ganz zum Verschwinden bringen sollten, wodurch stabile delokalisierte, bishomoaromatische Semibullvalene resultieren würden.<sup>[7]</sup> Eine ähnliche formale Mutation flacher entarteter Doppelminimum-Potentiale in Einfachminimum-Systeme kennt man von der pyramidalen Inversion von Ammoniak und seinen Derivaten.<sup>[8]</sup>

Die Entdeckung, daß das Semibullvalendicarbonitril **1a** thermochrom ist, sprach für ein Gleichgewicht zwischen der klassischen, lokalisierten Struktur **1a** und dem delokalisierten, bishomoaromatischen Isomer **1a\***, dessen Energie um 11 kJ mol<sup>-1</sup> höher abgeschätzt wurde (Schema 1).<sup>[9]</sup> In der Folgezeit wurde anhand der Semibullvalene **1b**<sup>[10]</sup> und **3**<sup>[11]</sup> sowie der Barbaralane **2b**<sup>[12]</sup> und **2c**<sup>[13]</sup> deutlich, daß Thermochromie bei entarteten Systemen mit extrem niedrigen Cope-Barrieren üblich ist.<sup>[14]</sup> Wir teilen hier die quantitative Analyse dieses Phänomens mit. Enthalpiedifferenzen von nicht mehr als 1 kJ mol<sup>-1</sup> wurden erhalten, die das Gleichgewicht zwischen den beiden entarteten Grundzuständen **A**, **A'** und den langwellig absorbierenden Spezies **A\*** bestimmen. Diese werden als höherliegende, delokalisierte Zustände interpretiert, die sich gerade oberhalb der flachen Potentialbarriere zwischen den beiden Grundzuständen befinden, wo vibronische Wechselwirkung stark ist.

UV/Vis-Spektren von entgasten Lösungen von **1–3** in Butyronitril wurden bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Dieses Lösungsmittel wurde gewählt, weil es im Nahen UV genügend transparent und in einem weiten Temperaturbereich flüssig ist. Besondere Sorgfalt galt der Reversibilität der temperaturbedingten Änderungen der Spektren. Der Einfluß der thermischen Ausdehnung des Lösungsmittels auf die Extinktion wurde mit Hilfe von Dichtedaten<sup>[15]</sup> berücksichtigt; die Bezugstemperatur beträgt 298 K.

[\*] Prof. Dr. H. Quast, M. Seefelder  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-97074 Würzburg  
Fax: (+49) 931-888-4606  
E-mail: seefelde@chemie.uni-wuerzburg.de



Schema 1.

Um die Enthalpiedifferenz  $\Delta H^0$  zwischen den verschiedenen absorbierenden Spezies anhand der temperaturabhängigen langwelligen Banden zu bestimmen, betrachten wir ihre integrierte Extinktion  $A_{\text{int}}$  als Maß für den Anteil  $f^*$ , der sich im höheren Zustand  $A^*$  befindet. Die integrierte Extinktion  $A_{\text{int}}$  erhält man durch Bandenanalyse der UV/Vis-Spektren mit Gauß-Kurven<sup>[16]</sup> (Abbildung 1–3). Dazu wurden Gauß-Kurven mit festgelegten Maxima an die langwelligen Enden

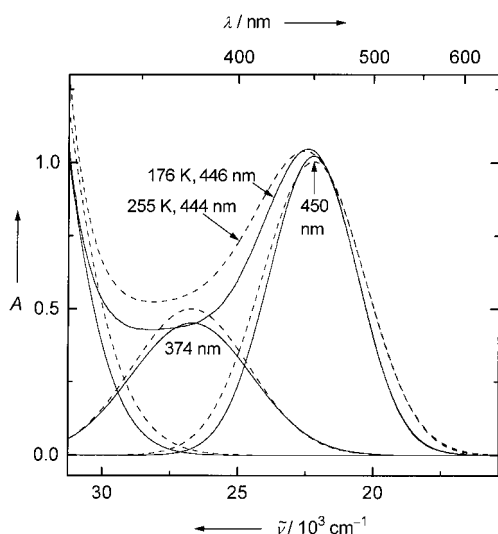


Abbildung 1. UV/Vis-Spektren einer entgasteten Lösung von  $1b \rightleftharpoons 1b^* \rightleftharpoons 1b'$  in Butyronitril ( $c = 7.69 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) und die berechneten Gauß-Kurven bei der höchsten (gestrichelte Kurven) und der niedrigsten Temperatur (durchgezogene Kurven).

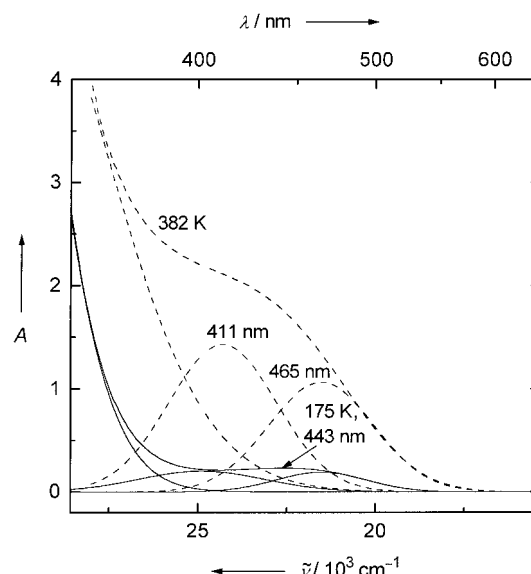


Abbildung 2. UV/Vis-Spektren einer entgasteten Lösung von  $2b \rightleftharpoons 2b^* \rightleftharpoons 2b'$  in Butyronitril ( $c = 2.84 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) und die berechneten Gauß-Kurven bei der höchsten (gestrichelte Kurven) und der niedrigsten Temperatur (durchgezogene Kurven).

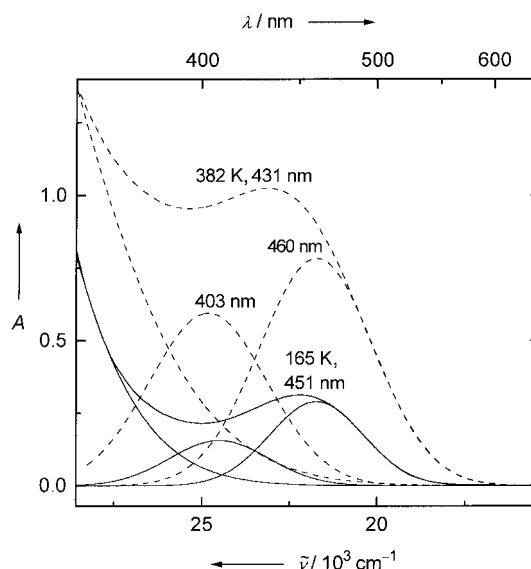


Abbildung 3. UV/Vis-Spektren einer entgasteten Lösung von  $2c \rightleftharpoons 2c^* \rightleftharpoons 2c'$  in Butyronitril ( $c = 1.25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) und die berechneten Gauß-Kurven bei der höchsten (gestrichelte Kurven) und der niedrigsten Temperatur (durchgezogene Kurven).

der Spektren angepaßt. Die Wellenlängen der Maxima wurden aus den Spektren bestimmt, die bei der tiefsten Temperatur aufgenommen wurden, wo die störende Doppler-Verbreiterung der kurzwelligen Absorptionen am kleinsten ist. Die beste Anpassung, die man durch Variation der Wellenlänge des Maximums erhielt, lieferte den Wert für  $\lambda_{\text{max}}^*$ , der auch bei höheren Temperaturen verwendet wurde. Wir betonen, daß die  $\Delta H^0$ -Werte nur wenig von der präzisen Position dieser Maxima abhängen: Die willkürliche Variation von  $\lambda_{\text{max}}^*$  um  $\pm 10 \text{ nm}$  führte nur zu den in Tabelle 1 angegebenen kleinen Fehlern. Ebenso ergab die Wahl kleinerer oder größerer ( $\pm 10 \text{ nm}$ ) langwelliger Abschnitte der UV/Vis-Spektren für die Anpassung der Gauß-Kurven nur Abweichungen von weniger als  $0.05 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Tabelle 1. Enthalpiedifferenzen ( $\Delta H^0$ ) zwischen den Grundzuständen **A**, **A'** und den höheren Zuständen **A\*** sowie integrierte Extinktionskoeffizienten ( $\epsilon_{\text{int}}^*$ ), berechnet durch Anpassung von Gleichung (4) an die  $A_{\text{int}}-T$ -Daten. Der Fehler in  $\Delta H^0$  resultiert aus einer willkürlichen Variation von  $\lambda_{\text{max}}^*$  um  $\pm 10$  nm; der statistische Fehler ist ca.  $0.05 \text{ kJ mol}^{-1}$  kleiner. Die Quadrate der Korrelationskoeffizienten ( $r^2$ ), die abgeschätzten Maxima ( $\lambda_{\text{max}}^*$ ) und die berechneten Extinktionskoeffizienten ( $\epsilon_{\text{max}}^*$ ) für die langwellige Bande von **A\*** sind ebenfalls aufgeführt.

Verb.	$\Delta H^0$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\epsilon_{\text{int}}^* 10^{-3}$ [L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> ]	$r^2$	$\lambda_{\text{max}}^*$ [nm]	$\epsilon_{\text{max}}^* 10^{-3} (T [\text{K}])$ [L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]
<b>1a</b> $\rightleftharpoons$ <b>1a*</b> $\rightleftharpoons$ <b>1a'</b>	$11.06 \pm 0.44$	50.6	1.0000	360	9.2 (255)
<b>1b</b> $\rightleftharpoons$ <b>1b*</b> $\rightleftharpoons$ <b>1b'</b>	$0.82 \pm 0.14$	24.5	0.9997	450	5.1 (255)
<b>2b</b> $\rightleftharpoons$ <b>2b*</b> $\rightleftharpoons$ <b>2b'</b>	$5.51 \pm 0.18$	17.3	0.9989	465	5.0 (259)
<b>2c</b> $\rightleftharpoons$ <b>2c*</b> $\rightleftharpoons$ <b>2c'</b>	$3.30 \pm 0.23$	17.0	0.9991	460	4.7 (253)
<b>3</b> $\rightleftharpoons$ <b>3*</b> $\rightleftharpoons$ <b>3'</b>	$8.58 \pm 0.23$	38.3	0.9999	360	5.3 (259)

Während einzelne Gauß-Kurven für die Spektren der Semibullvalendicarbonitrile **1a**<sup>[9]</sup> und **3**<sup>[11]</sup> im Nahen UV genügen, ließen sich die Spektren der höher substituierten Systeme **1b**, **2b** und **c** im Nahen UV und im Sichtbaren auf diese Weise *nicht* reproduzieren. In überraschender Weise führte die Subtraktion der berechneten langwelligeren Gauß-Kurve vom Gesamtspektrum zu einer ausgeprägten Schulter am steilen Anstieg zu kürzeren Wellenlängen, die eine zweite temperaturabhängige Bande ähnlicher Intensität anzeigte (Abbildung 1–3). Die starke Überlappung mit den intensiveren Absorptionen bei kürzeren Wellenlängen machte es unmöglich, die integrierte Extinktion dieser Bande mit einer für eine quantitative Analyse hinreichenden Genauigkeit zu berechnen.<sup>[17]</sup>

Der Ausdruck der Gleichgewichtskonstanten  $K$  für die beiden entarteten Zustände **A**, **A'** und den höheren Zustand **A\*** [Gl. (1)] wird nach  $f^*$  aufgelöst. Ersatz von  $f^*$  im Lambert-Beer-Gesetz [Gl. (2); darin ist  $\epsilon_{\text{int}}^*$  [L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>] der integrierte Extinktionskoeffizient der temperaturabhängigen langwelligeren Bande,  $c$  [mol L<sup>-1</sup>] die Gesamtkonzentration und  $d$  [cm] die Schichtdicke,<sup>[18]</sup> dessen Gültigkeit für **1a**<sup>[9]</sup> und **2c** bewiesen ist, ergibt die Beziehung zwischen  $A_{\text{int}}$  und den thermodynamischen Parametern des Gleichgewichts [Gl. (3)]. Die gesamte Entropiedifferenz,  $\Delta S^0$ , ist die Summe aus der Entropiedifferenz, die allein auf den Unterschieden in den Symmetriezahlen  $\sigma$  von **A**, **A'** und **A\*** beruht,  $R \ln(\sigma_{\text{A,A'}/\sigma_{\text{A*}}})$ , und einem zweiten Term, der alle anderen Beiträge zu  $\Delta S^0$  enthält.<sup>[19]</sup> Nimmt man an, daß diese für **A**, **A'** und **A\*** den gleichen Wert haben und **A\*** eine Struktur mit zweifacher Rotationssymmetrie hat, d. h.  $\sigma_{\text{A*}} = 2$  (siehe unten), so erhält man die vereinfachte, angenäherte Gleichung (4).<sup>[20]</sup> Gleichung (4) erhält man auch, wenn man von der symmetriekorrigierten Gleichgewichtskonstanten  $K_{\text{kor}} = [\text{A*}]/[\text{A}] = 2g^*/(1-g^*)$  anstelle von  $K = [\text{A*}]/([\text{A}] + [\text{A'}])$  [Gl. (1)] ausgeht und annimmt, daß die Entropiedifferenz zwischen **A** und **A\*** null ist. Die Anpassung von Gleichung (4) an die  $A_{\text{int}}-T$ -Daten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergab die beiden Parameter  $\epsilon_{\text{int}}^*$  und  $\Delta H^0$ . Die Brauchbarkeit der Näherung wird deutlich durch eine zufriedenstellende

$$K = \frac{f^*}{1-f^*} = \exp\left(-\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}\right) \quad (1)$$

$$A_{\text{int}} = \epsilon_{\text{int}}^* (f^* c) d \quad (2)$$

$$A_{\text{int}} = \epsilon_{\text{int}}^* c d \left(1 + \exp\left(-\frac{\Delta S^0}{R} \exp\left(\frac{\Delta H^0}{RT}\right)\right)\right)^{-1} \quad (3)$$

$$A_{\text{int}} \approx \epsilon_{\text{int}}^* c d \left(1 + 2 \exp\left(\frac{\Delta H^0}{RT}\right)\right)^{-1} \quad (4)$$

Übereinstimmung zwischen den experimentellen Daten und den berechneten Kurven sowie durch ausgezeichnete Korrelationskoeffizienten. Ihre Quadrate sind zusammen mit den so berechneten Parametern  $\epsilon_{\text{int}}^*$  und  $\Delta H^0$  in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Zuverlässigkeit des analytischen Verfahrens prüften wir durch Anwendung auf die Thermochromie, die Okazaki et al. am fluktuierenden System **4**  $\rightleftharpoons$  **5** beobachtet hatten.<sup>[21]</sup> Die Berechnung von  $A_{\text{int}}$  ( $\lambda_{\text{max}}^* = 350$  nm) aus den fünf publizierten UV/Vis-Spektren und die Anpassung einer Gleichung, die (abgesehen vom Fehlen des präexponentiellen Faktors 2) identisch ist mit Gleichung (4), an die  $A_{\text{int}}-T$ -Daten ergaben  $\Delta H^0 = 3.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Dieser Wert liegt nahe der Differenz der Freien Enthalpien  $\Delta G^0(303 \text{ K}) = 4.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ , die auf der Basis chemischer Verschiebungen in <sup>13</sup>C-NMR-Spektren abgeschätzt wurde.<sup>[21]</sup>

Die Temperaturabhängigkeit der Anteile  $f^*$ , die im höheren Zustand **A\*** vorliegen, wurde mit den Gleichungen (2) und (4) berechnet und ist in Abbildung 4 dargestellt. Die  $f^*-T$ -Kurven werden nur durch die Enthalpiedifferenz zwischen den beiden Zuständen festgelegt. Abbildung 4 liefert eine Erklärung früherer, sonderbarer Beobachtungen: Die gelben Semibullvalendicarbonitrile **1a** und **3** verblassen vollständig unterhalb 200 K, während im Falle von **1b**

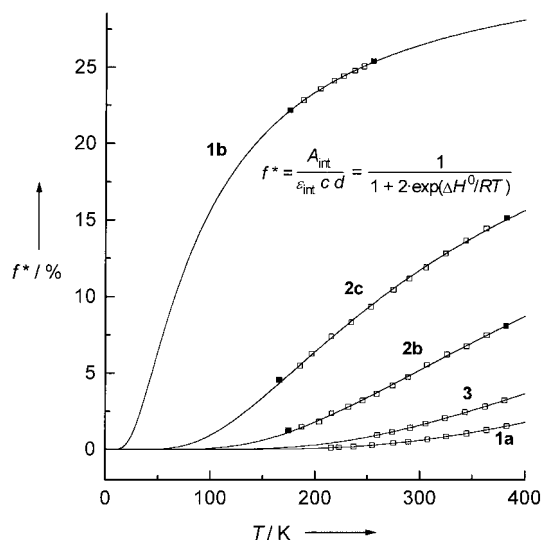


Abbildung 4. Temperaturabhängigkeit der Anteile  $f^*$ , die sich im höheren Zustand **A\*** der thermochromen Semibullvalene **1** und **3** sowie der Barbaralane **2** befinden. Gefüllte Quadrate beziehen sich auf die UV/Vis-Spektren in Abbildung 1–3.

beträchtliche Mengen der orangeroten Spezies selbst Kühlen mit flüssigem Stickstoff überdauern.

Die Enthalpiedifferenzen  $\Delta H^0$ , die aus temperaturabhängigen UV/Vis-Spektren von Butyronitril-Lösungen abgeleitet wurden (Tabelle 1), setzen sich aus den Enthalpiedifferenzen in der Gasphase  $\Delta H_{A/A^*}^0$  und den Solvatationstermen  $(\Delta H_A)_{BN}$  und  $(\Delta H_{A^*})_{BN}$  zusammen, die vom Transfer von **A**, **A'** bzw. **A\*** aus der Gasphase in das Lösungsmittel Butyronitril stammen [Gl. (5)].

$$\Delta H^0 = \Delta H_{A/A^*}^0 + (\Delta H_{A^*})_{BN} - (\Delta H_A)_{BN} \quad (5)$$

Wir interpretieren<sup>[12]</sup> die Gasphasen-Enthalpiedifferenzen  $\Delta H_{A/A^*}^0$  auf der Basis des ubiquitären Systems adiabatischer Energiehyperflächen, das aus einem symmetrischen, flachen Doppelminimum-Grundzustandspotential und einem Einfachminimum-Potential für den angeregten Zustand besteht (Schema 1).<sup>[22]</sup> Kürzlich zeigten Zilberg et al., daß dieses System für Semibullvalen leicht mit der Valence-bond-configuration-mixing-Methode abgeleitet werden kann. Für die Energielücke zwischen den beiden Adiabaten bei der Geometrie der Übergangsstruktur auf der niedrigeren Potentialfläche errechneten sie einen Wert von 5.16 eV, der einem Franck-Condon-Übergang bei  $\lambda_{\max} = 240$  nm entspricht.<sup>[23]</sup> Berücksichtigt man die Effekte der Substituenten, so zeigt sich, daß die UV/Vis-Eigenschaften der höheren Zustände **A\*** der vorliegenden *substituierten* Semibullvalene und Barbaralane (Tabelle 1) mit Zilbergs Absorptionsmaximum der Übergangsstruktur des Semibullvalens und den UV-Absorptionen in Einklang stehen, die Borden, Schleyer et al. für  $C_{2v}$ -Semibullvalen vorhergesagt haben.<sup>[24]</sup>

Im Rahmen dieses einfachen Modells lassen sich die langwellig absorbierenden Spezies **A\*** als vibronische Zustände betrachten, die ein wenig oberhalb der niedrigen Potentialbarriere der entarteten Cope-Umlagerung  $A \rightleftharpoons A'$  liegen.  $\Delta H_{A/A^*}^0$  entspricht somit  $N_L \Delta E$  ( $N_L$  = Loschmidt-Zahl), wobei  $\Delta E$  die Energie eines Übergangs mit der besonderen Grundfrequenz ist, die mit der Schwingung längs der Reaktionskoordinate verknüpft ist.

Leider sind die Gasphasen-Enthalpiedifferenzen nicht direkt zu erhalten, und mögliche Zusammenhänge zwischen  $\Delta H^0$ -Werten, die für Lösungen bestimmt wurden, und den Strukturen der Verbindungen werden durch Solvenseffekte verwischt.<sup>[25]</sup> Die Werte von  $\Delta H^0$  sind in der Tat sehr klein und im Bereich von van-der-Waals- und anderen schwachen Wechselwirkungen zwischen Lösungsmitteln und Gelöstem.<sup>[26]</sup> Nur im Falle von **1a** kann die Enthalpiedifferenz  $\Delta H^0$  zwischen **A**, **A'** und **A\*** mit der Barriere der entarteten Cope-Umlagerung  $A \rightleftharpoons A'$ ,  $\Delta G^\ddagger(200 \text{ K}) = 14.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  (in Chlordifluormethan/ $[D_6]$ Dimethylether), verglichen werden.<sup>[27]</sup> Bei allen anderen Verbindungen sind diese Barrieren zu niedrig für eine  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Bestimmung, und bei Abschätzungen auf der Grundlage von Substituenteninkrementen<sup>[27]</sup> muß deren Additivität postuliert werden, was aber kaum zu rechtfertigen ist. Trotzdem ermöglicht eine qualitative Betrachtung kooperativer sterischer und elektronischer Substituenteneffekte bei Konstanz der Solvatationsterme den Schluß, daß die  $\Delta H^0$ -Werte und die Höhen der Cope-Barrieren ungefähr parallel gehen.

Faßt man alle experimentellen Befunde und theoretischen Argumente zusammen, so kommt man um den Schluß nicht herum, daß die langwellig absorbierenden Spezies **A\*** vibronische Zustände sind, die sich wenig oberhalb der Potentialmaxima zwischen den flachen Potentialmulden **A** und **A'** befinden, und folglich Übergangszuständen entsprechen. In konventioneller Strukturschreibweise sind sie delokalisierte, bishomoaromatische Semibullvalene und Barbaralane. Während bisher die experimentelle Untersuchung von Übergangszuständen in die Domäne der Femtosekunden-Chemie fiel<sup>[28]</sup> oder andere höchst raffinierte Experimente erforderte,<sup>[29]</sup> ist es bei thermochromen Semibullvalenen und Barbaralanen möglich, Übergangszustände mit bloßem Auge zu sehen.

Eingegangen am 26. Oktober 1998 [Z12565]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1064–1067

**Stichwörter:** Cope-Umlagerungen • Homoaromatizität • Übergangszustände • UV/Vis-Spektroskopie • Valenzisomerisierung

- [1] H. E. Zimmerman, *Acc. Chem. Res.* **1971**, 4, 272–280.
- [2] W. von E. Doering, W. R. Roth, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 27–35; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, 2, 115–122.
- [3] H. E. Zimmerman, G. L. Grunewald, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 183–184.
- [4] 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.
- [5] R. Hoffmann, W.-D. Stohrer, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 6941–6953.
- [6] M. J. S. Dewar, D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 7201–7207.
- [7] Neuere Übersichtsartikel: a) R. V. Williams, H. A. Kurtz, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1994**, 29, 273–331; b) R. V. Williams, *Advances in Theoretically Interesting Molecules*, Vol. 4, JAI, Stamford, CT, **1998**, S. 157–201.
- [8] a) J. M. Lehn, *Top. Stereochem.* **1970**, 15, 312–377; b) E. A. V. Ebsworth, *Volatile Silicon Compounds*, 1. Aufl., Pergamon, Oxford, **1963**.
- [9] H. Quast, J. Christ, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 606–607; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 631–632.
- [10] H. Quast, T. Herkert, A. Witzel, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 921–932.
- [11] H. Quast, A. Mayer, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1291–1306.
- [12] H. Quast, K. Knoll, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1047–1060.
- [13] H. Quast, E. Geißler, T. Herkert, K. Knoll, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1465–1475.
- [14] Thermochromie anderer Semibullvalene: a) R. V. Williams, V. R. Gadgil, K. Chauhan, L. M. Jackman, E. Fernandes, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 3302–3309; b) H. Quast, A. Witzel, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2613–2623.
- [15] Eine lineare Regression der Dichte-Temperatur-Daten für Butyronitril aus der Beilstein Datenbank, BS9702PR (Beilstein Institut für Literatur der Organischen Chemie, lizenziert für Beilstein Chemiedaten und Software GmbH und Beilstein Informationssysteme GmbH), ergab den Ausdruck  $d [\text{g cm}^{-3}] = (0.80888 \pm 0.00052) - (0.00094 \pm 6.9 \times 10^{-6}) T [^\circ\text{C}]$  ( $r^2 = 0.9995$ ).
- [16] H. H. Perkampus, *UV/Vis-Spektroskopie und ihre Anwendungen*, 1. Aufl., Springer, Heidelberg, **1986**, S. 187–201.
- [17] Vielleicht stammt diese Bande von einem Übergang mit unterschiedlicher Polarisationsrichtung. Eine andere Interpretation wären Franck-Condon-Übergänge aus höheren Schwingungszuständen, die niedriger liegen als das Maximum der Potentialbarriere: M. Dohle, J. Manz, G. K. Paramonov, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1995**, 99, 478–484.
- [18] Gleichung (4) beinhaltet, daß die temperaturabhängige langwellige Absorption ausschließlich vom Zustand höherer Energie **A\*** stammt

- und demzufolge bei sehr tiefen Temperaturen nicht vorhanden sein sollte. Dies wurde für **1a**,<sup>[9]</sup> **2c**<sup>[12]</sup> und **3**<sup>[11]</sup> nachgewiesen.
- [19] W. F. Bailey, A. S. Monahan, *J. Chem. Educ.* **1978**, 55, 489–493, zit. Lit.
- [20] Wir betonen, daß ohne die zweite Annahme und damit ohne den präexponentiellen Faktor 2 in Gleichung (4) die Enthalpiedifferenzen  $\Delta H^0$  nur wenig größer (0.09 (**1a**) bis 0.26 kJ mol<sup>-1</sup> (**2c**)), die  $\epsilon_{\text{int}}^*$ - und  $\epsilon_{\text{max}}^*$ -Werte aber um den Faktor 0.5–0.7 kleiner werden.
- [21] R. Okazaki, T. Hasegawa, Y. Shishido, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 5271–5273.
- [22] a) F. K. Fong, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 7638–7646; b) A. H. Schroeder, S. Mazur, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 7339–7346; c) D. B. Brown, *Mixed-Valence Compounds*, 1. Aufl., Reidel, Dordrecht, **1979**; d) H. Köppel, L. S. Cederbaum, W. Domcke, S. S. Shaik, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 221–236; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 210–225; e) I. B. Bersuker, *The Jahn-Teller Effect and Vibronic Interactions in Modern Chemistry*, 1. Aufl., Plenum, New York, **1984**; f) W. Rettig, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 969–986; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 971–988; g) A. F. Voter, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2830–2837; h) K. A. Klingensmith, H. J. Dewey, E. Vogel, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1545–1546; i) „Electron Transfer in Inorganic, Organic and Biological Systems“: J. R. Bolton, N. Mataga, G. McLendon, *ACS Symp. Ser.* **1991**, 228.
- [23] S. Zilberg, Y. Haas, D. Danovich, S. Shaik, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1470–1473; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1394–1397.
- [24] H. Jiao, R. Nagelkerke, H. A. Kurtz, R. V. Williams, W. T. Borden, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5921–5929.
- [25] M. Seefelder, H. Quast, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1136; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1068.
- [26] a) C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, **1990**, S. 5–50; b) E. L. Eliel, S. H. Wilen, L. N. Mander, *Stereochemistry of Organic Compounds*, 1. Aufl., Wiley, New York, **1994**, S. 32–47.
- [27] L. M. Jackman, E. Fernandes, M. Heubes, H. Quast, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2209–2227.
- [28] J. C. Polanyi, A. H. Zewail, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 119–132.
- [29] a) P. G. Wenthold, D. A. Hrovat, W. T. Borden, W. C. Lineberger, *Science* **1996**, 272, 1456–1458; b) C. E. H. Dessent, M. A. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5067–5068.

## Lösungsmittelleffekte auf das Gleichgewicht zwischen lokalisierten und delokalisierten Zuständen thermochromer Semibullvalene und Barbaralane

Maximilian Seefelder und Helmut Quast\*

Professor Matthias Seefelder gewidmet

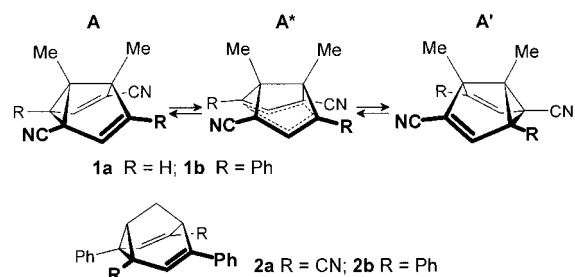
Thermochrome Semibullvalene **1** und Barbaralane **2** gehen extrem schnelle entartete Cope-Umlagerungen ein und ermöglichen es daher, Gleichgewichte zwischen zwei entarteten, lokalisierten Grundzuständen **A**, **A'** und delokalisierten höheren Zuständen **A\*** zu untersuchen, die den Übergangszuständen entsprechen. Die Analyse temperaturabhängiger UV/Vis-Spektren mit Hilfe von Gleichung (1) ergab, daß sich beträchtliche Anteile  $f^*$  in den höheren Zuständen **A\*** befinden, und ergab Enthalpiedifferenzen  $\Delta H^0$  von 1–11 kJ mol<sup>-1</sup> für Lösungen in Butyronitril ( $A_{\text{int}}$  und

$\epsilon_{\text{int}}^*$  = integrierte Extinktion und integrierter Extinktionskoeffizient [L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>] der temperaturabhängigen langwelligen Bande;  $c$  = Gesamtkonzentration [mol L<sup>-1</sup>];  $d$  = Schichtdicke [cm]). Diese Enthalpiedifferenzen  $\Delta H^0$  setzen sich zusammen aus den Gasphasen-Enthalpiedifferenzen  $\Delta H_{\text{A/A}^*}^0$  zwischen **A**, **A'** und **A\*** und den Solvatationstermen  $(\Delta H_{\text{A}})_{\text{L}}$  und  $(\Delta H_{\text{A}^*})_{\text{L}}$  für den Transfer aus der Gasphase in die Lösungen [Gl. (2)].<sup>[1]</sup>

$$A_{\text{int}} \approx \epsilon_{\text{int}}^* c d \left( 1 + 2 \exp \frac{\Delta H^0}{RT} \right)^{-1} \quad (1)$$

$$\Delta H^0 = \Delta H_{\text{A/A}^*}^0 + (\Delta H_{\text{A}^*})_{\text{L}} - (\Delta H_{\text{A}})_{\text{L}} \quad (2)$$

Wir berichten hier über den überraschenden Einfluß von Lösungsmitteln auf die relativen Stabilitäten. Tatsächlich haben wir Lösungsmittel gefunden, die die übliche Reihenfolge von **A**, **A'** und **A\*** umkehren: In solchen Lösungen sind die langwellig absorbierenden, delokalisierten Zustände **A\*** stabiler als die klassischen lokalisierten Strukturen **A**, **A'**!



UV/Vis-Spektren wurden bei verschiedenen Temperaturen von entgastem und anschließend mit Argon gesättigten Lösungen von **1** und **2** in unterschiedlichen Lösungsmitteln aufgenommen. Die temperaturbedingten Volumenänderungen wurden mit Hilfe von Dichtedaten berücksichtigt (Bezugstemperatur ist 298 K). Die verwendeten Temperaturbereiche wurden durch die begrenzte Stabilität der Semibullvalene **1**, insbesondere von **1b**, bei erhöhten Temperaturen bestimmt<sup>[2]</sup> und durch den Gefrierpunkt der Lösungsmittel.

Die UV/Vis-Spektren des Barbaralandicarbonitrils **2a** in verschiedenen Lösungsmitteln bei der höchsten und tiefsten Temperatur zeigt Abbildung 1. Die Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  der langwelligen Bande kann man als ungefähres Maß für die Konzentration der delokalisierten Spezies **2a\*** ansehen. Schon eine oberflächliche Betrachtung deutet auf den enormen Lösungsmittelinfluß. Ersatz von Cyclohexan durch *N,N'*-Dimethylpropylenharnstoff verschiebt nicht nur das Maximum der Bande im Sichtbaren zu längeren Wellenlängen, sondern erhöht  $\epsilon$  und somit die Konzentration von **2a\*** um eine Größenordnung. Die Bandenanalyse der Spektren von **1b**, **2a** und **b** (Lösungen in Butyronitril) im Nahen UV und im Sichtbaren mit Hilfe von Gauß-Kurven hat eine zweite temperaturabhängige Bande bei 374, 403 bzw. 411 nm zu Tage gefördert.<sup>[1]</sup> Das erklärt, weshalb bei diesen Verbindungen der Teil des Spektrums im Nahen UV nicht nur von der Doppler-Verbreiterung der starken UV-Banden, sondern auch durch die variable Extinktion dieser zweiten Bande beeinflusst wird.

Das zweite faszinierende Ergebnis der Variation des Lösungsmittels ist die Umkehrung der Temperaturabhängigkeit der Extinktionskoeffizienten. Während sie für Lösungen

[\*] Prof. Dr. H. Quast, M. Seefelder  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-97074 Würzburg  
Fax: (+49) 931-888-4606  
E-mail: seefelde@chemie.uni-wuerzburg.de