

## Hauptgruppenelementverbindungen

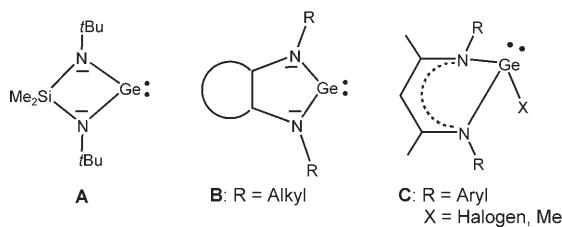
DOI: 10.1002/ange.200600237

## Ein Heterofulven-analoges Germyle mit Betain-Reaktivität

Matthias Driess,\* Shenglai Yao, Markus Brym und  
Christoph van Wüllen

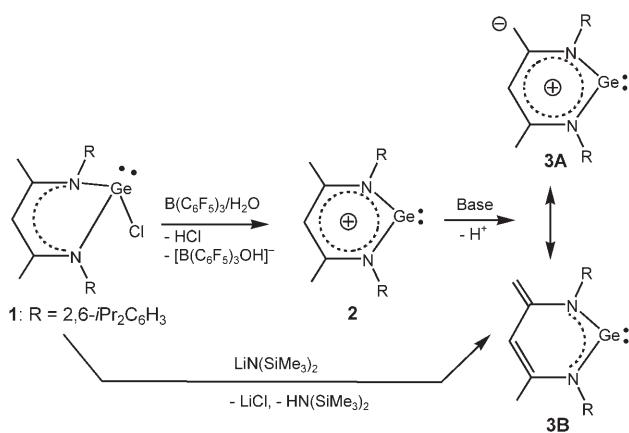
Professor Werner Kutzelnigg gewidmet

Seit den bahnbrechenden Arbeiten von Lappert et al.<sup>[1]</sup> über isolierbare Germylene ( $\text{R}_2\text{Ge}$ ) wurden bemerkenswerte Fortschritte bei der Einstellung der Reaktivität der niederkordinierten Germaniumatome durch das Anbringen von sperrigen und/oder  $\pi$ -Donor-Substituenten R erzielt.<sup>[2]</sup> Sterisch anspruchsvolle Amido- oder Alkoxosubstituenten am zweifach koordinierten Germaniumatom führen zu Derivaten, die in Koordinationsverbindungen als Liganden mit unterschiedlichen Donor-Acceptor-Eigenschaften binden.<sup>[3]</sup> Unter den amidosubstituierten Germyleen verdienen die N-heterocyclischen Germylene **A**,<sup>[4]</sup> **B**<sup>[5]</sup> und **C**<sup>[6]</sup> wegen ihrer



vielseitigen Anwendung in der Synthese von Germaniumverbindungen mit bemerkenswerten elektronischen Eigenschaften besondere Beachtung. Zu den jüngsten Höhepunkten zählen die Synthese von  $\text{X}-\text{Ge}=\text{Y}$  ( $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{OH}; \text{Y}=\text{S},^{[7]} \text{Se},^{[8]} \text{NR}^{[9]}$ ) mit resonanzstabilisierten funktionellen Gruppen und die Herstellung des kationischen N-heterocyclischen Germylens **2**,<sup>[10]</sup> ausgehend vom sterisch gehinderten  $\beta$ -Diketiminato-substituierten Chlorogermylen **1** (Schema 1).<sup>[6c]</sup>

Der verblüffend einfache Zugang zu dem planaren  $\text{GeN}_2\text{C}_3$ -Kation **2** ausgehend von **1** und  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  in Gegenwart von Wasser lässt vermuten, dass eine  $\pi$ -Elektronen-Resonanzstabilisierung auftritt.<sup>[10]</sup> Die bereitwillige Bildung des  $\text{GeN}_2\text{C}_3$ -Kations **2** veranlasste uns zu untersuchen, ob die



**Schema 1.** Synthese von **2** und **3** aus dem cyclischen Chlorogermylen **1**.

$\pi$ -Resonanzstabilisierung und die Planarität erhalten bleiben, wenn einer der Methylsubstituenten des Rings deprotoniert wird. Dadurch entstünde das neuartige Cyclogermylen **3**, das als dipolares Resonanzhybrid existieren könnte (**3A** und **3B** in Schema 1).

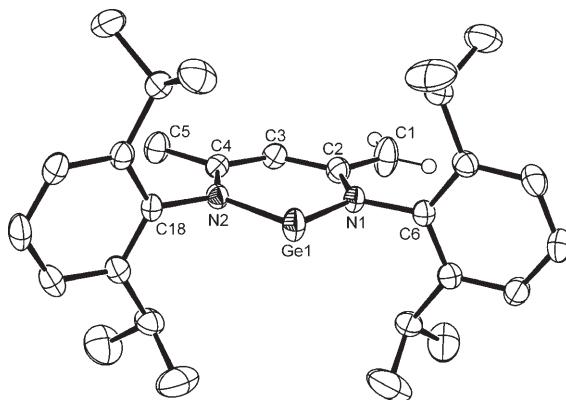
Wir berichten hier über die Synthese des neuartigen N-heterocyclischen Germylens **3** mit einer unerwarteten Molekülstruktur und Reaktivität. Bei der Deprotonierung des Germylen-Kations **2** mit starken Basen wie Lithiumdiisopropylamid oder  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$  kann das gewünschte Germylen **3** zwar nur in geringer Ausbeute (< 10%) isoliert werden, aber die direkte Umsetzung des Chlorogermylens **1** mit  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$  im Molverhältnis von 1:1 lieferte **3** in 79% Ausbeute.

Die Bildung von **3** aus **1** gelingt wegen der sterisch anspruchsvollen Substituenten in der Umgebung des Germaniumatoms, die dazu führen, dass eine basenvermittelte Dehydrochlorierung unter Deprotonierung einer Methylgruppe am Rückgrat des  $\beta$ -Diketiminato-Liganden gegenüber einer nucleophilen  $\text{Cl}(\text{SiMe}_3)_2$ -Substitution am Germanium bevorzugt ist. Wird allerdings ein analoges Chlorogermylen eingesetzt, das an den Stickstoffatomen die weniger sperrigen Phenylgruppen trägt ( $\text{R}=\text{Ph}$ ), so wird der Chloroligand wie oben beschrieben substituiert, und es entsteht ausschließlich das  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -koordinierte Germylen.<sup>[6b]</sup> Eine ähnliche Deprotonierung am Ligandrückgrat wurde für die Tautomerisierung eines Iminogermans mit dem  $\beta$ -Diketiminato-Ligand,<sup>[7b]</sup> für ein Cyclodiazaboran-Analogon<sup>[11]</sup> und für verwandte Calciumkomplexe<sup>[12]</sup> beobachtet. Die braunroten Kristalle von **3** wurden durch EI-MS, Elementaranalyse, NMR-Spektroskopie und Einkristallstrukturanalyse zweifelsfrei charakterisiert (siehe Hintergrundinformationen). Letztere beweist, dass der sechsgliedrige  $\text{GeN}_2\text{C}_3$ -Ring planar ist (Abbildung 1).<sup>[13]</sup>

Interessanterweise sind die beinahe identischen Ge-N-Abstände in **3** sogar etwas kürzer (um 3 pm) als diejenigen im Germylen-Kation **2**, wohingegen die endocyclischen C-N-Abstände (N1-C2 und N2-C4) deutlich länger sind (um 5 pm). Gleichzeitig weisen die endocyclischen C-C-Abstände mit 140.2(3) (C2-C3) und 139.2(3) pm (C3-C4) und auch der exocyclische C2-C1-Abstand (141.3(3) pm) auf konjugierte

[\*] Prof. Dr. M. Driess, Dr. S. Yao, Dr. M. Brym, Prof. Dr. C. van Wüllen  
Institut für Chemie: Metallorganik und Anorganische Materialien  
Technische Universität Berlin  
Straße des 17. Juni 135, Sekr. C2, 10623 Berlin (Deutschland)  
Fax: (+49) 30-314-22168  
E-mail: matthias.driess@tu-berlin.de

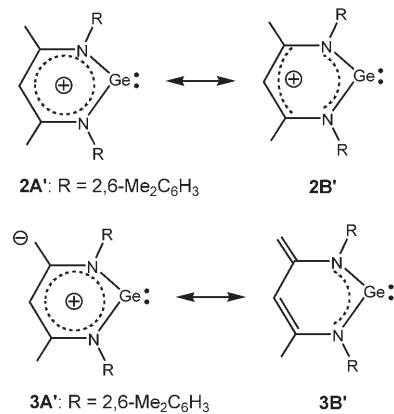
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



**Abbildung 1.** Molekülstruktur von **3** im Kristall. Mit Ausnahme der H-Atome an C1 sind keine Wasserstoffatome gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ]: Ge1-N1 186.58(17), Ge1-N2 186.50(18), N1-C2 140.4(3), N1-C6 144.4(3), C1-C2 141.3(3), C2-C3 140.2(3), C3-C4 139.2(3), C4-C5 145.0(3), N2-C4 140.0(3), N2-C18 144.8(3); N1-Ge1-N2 95.84(8), Ge1-N1-C2 127.12(14), C2-C3-C4 129.9(2), N2-C4-C3 120.06(19), C1-C2-C3 120.2(2). Summe der Bindungswinkel an N1, N2, C2 und C4: 360°.

Doppelbindungen hin. Dies führt zu der Annahme, dass die Resonanzstruktur **3B'** (Schema 1) stärker zum elektronischen Grundzustand von **3** beiträgt. Zusätzlich zeigt die Röntgenstrukturanalyse von **3**, dass die terminale C4-C5-Bindung ungewöhnlich kurz ist (145.0(3) pm). Ursächlich hierfür sind eine Lagefehlordnung und/oder Packungseffekte, die zu kleineren C4-C5- und größeren C1-C2-Abständen führen. Das Vorliegen alternierender C-C-Bindungen wird durch die Ergebnisse von Dichtefunktional(DFT)-Rechnungen an der Modellverbindung **3'** gestützt, in der die 2,6-Diisopropylphenyl-Gruppen an den Stickstoffatomen durch 2,6-Dimethylphenyl-Substituenten ersetzt wurden.<sup>[14]</sup> Wie für substituierte Buta-1,3-dien-Derivate zu erwarten, ergaben diese Rechnungen alternierende endo- und exocyclische C-C-Abstände (C1-C2 135, C2-C3 146, C3-C4 135 und C4-C5 151 pm). Bemerkenswerterweise können die C-C-Abstände durch relativ flache Potentiale beschrieben werden: So werden nur 10–15 kJ mol<sup>-1</sup> benötigt, um die endocyclischen C-C-Abstände (C2-C3, C3-C4) und den exocyclischen C1-C2-Abstand auf 140 pm anzugleichen. Die Rechnungen zeigen zusätzlich, dass die Grenzstruktur **3B'** gegenüber **3A'** bevorzugt ist (Schema 2). Dies bestätigen vergleichende quantenchemische Rechnungen zu den magnetischen Eigenschaften von **3'** (beschrieben als **3A'** und **3B'**) und dem analogen Modellkation **2'** (beschrieben durch die Resonanzstrukturen **2A'** und **2B'**; Schema 2). Eine cyclische Delokalisierung der sechs  $\pi$ -Elektronen – wie in den Resonanzstrukturen **3A'** und **2A'** – sollte einen Ringstrom hervorrufen, wenn die Moleküle in ein äußeres Magnetfeld gebracht werden, das senkrecht zur Ebene des sechsgliedrigen Ringses ausgerichtet ist. Dieser Ringstrom verursacht eine Abschirmung des Magnetfeldes im Ringzentrum, die quantenchemisch berechnet und als NICS-Wert (nucleus-independent chemical shift, kernunabhängige chemische Verschiebung) ausgedrückt werden kann.<sup>[15]</sup>

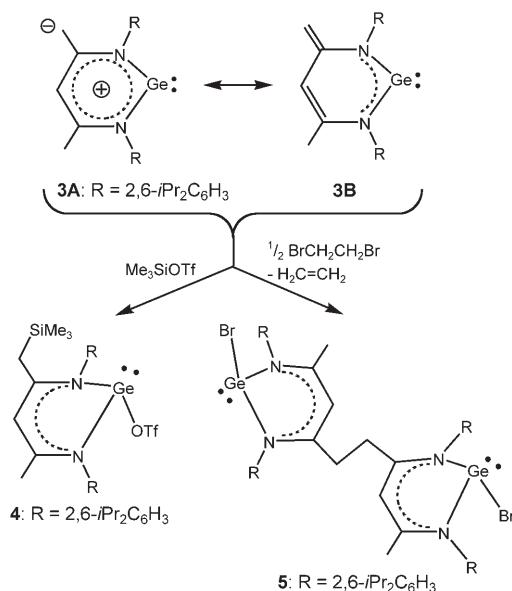
Ringe mit negativen NICS-Werten sind per definitionem aromatisch. Für Benzol, den Prototyp eines 6 $\pi$ -aromatischen



**Schema 2.** Resonanzstrukturen von **2'** und **3'**.

Moleküls, wurde ein isotroper NICS-Wert von –10.0 ppm im Ringzentrum ermittelt (NICS(0)), der 100 pm oberhalb dieses Punktes auf –11.3 ppm abnimmt (NICS(1)). Dies ist in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen aus Rechnungen mit einem kleineren Basissatz.<sup>[15]</sup> NICS-Werte oberhalb des Ringzentrums bieten ein strengeres Kriterium für die Aromatizität anorganischer Ringsysteme, da in diesem Fall der Einfluss der  $\sigma$ -Bindungen deutlich geringer ist.<sup>[15b]</sup> Energie minimiertes **2'** und **3'** weisen unterschiedliche NICS(0)- und NICS(1)-Werte von –0.2 bzw. –2.4 ppm (für **2'**) und +3.0 bzw. +1.3 ppm (für **3'**) auf. Diese Daten stützen die Annahme, dass **2'** leicht aromatisch ist, während dies für **3'** nicht der Fall ist. Es ist offensichtlich, dass die cyclische Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen in **3A'** aufgrund der Ladungstrennung nicht bevorzugt ist.

Die elektronische Situation in **3** erinnert an diejenige in Fulvenen, besonders im Heptafulven. Für letzteres Molekül ist die berechnete Gewichtung der zwitterionischen, aromatischen Resonanzstruktur eher klein (von 5%<sup>[16]</sup> bis 8%<sup>[17]</sup>), aber groß genug, um seine Eigenschaften zu beeinflussen (siehe die Hintergrundinformationen). So zeigte die milde Umsetzung von **3** mit  $\text{Me}_3\text{SiOTf}$  ( $\text{OTf} = \text{OSO}_2\text{CF}_3$ ) bei –20°C unter Bildung des *exo*- $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ -substituierten (Trifluormethylsulfonato)germylens **4**, dass **3** als Betain reagiert (Schema 3, 85% Ausbeute). Die Ergebnisse von EI-MS, Elementaranalyse und NMR-Spektroskopie bestätigen die Zusammensetzung von **4** (siehe die Hintergrundinformationen). Eine Einkristallstrukturanalyse von **4**<sup>[13]</sup> ergab, dass eine nichtplanare  $\text{Ge}_2\text{C}_3$ -Anordnung vorliegt (siehe die Hintergrundinformationen); die Abstände und Winkel sind ähnlich wie im analogen cyclischen Chlorogermylen **1**.<sup>[6c]</sup> Auch das unerwartete Bis(bromogermylen) **5** entsteht als Ergebnis der ungewöhnlichen betainartigen Reaktivität von **3** durch Umsetzung mit 1,2-Dibromethan in Hexan bei Raumtemperatur (Schema 3). Verbindung **5** repräsentiert das C-C-Kupplungsprodukt zweier Germylen-Einheiten unter Addition eines Bromoliganden an jedes Germaniumatom. **5** konnte in Form von gelben Kristallen in 71% Ausbeute isoliert werden. Durch  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie wurde gesichert, dass ein Diastereomerengemisch vorliegt (*RR*, *SS* und *meso*-*RS*; siehe die Hintergrundinformationen).

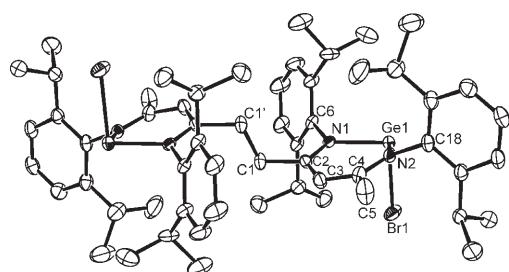


**Schema 3.** Synthesen von 4 und 5

1,2-Dibromethan wirkt in dieser Reaktion offenbar als chemisches Äquivalent für elementares Brom unter Freisetzung von Ethen (nachgewiesen durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie). Folgerichtig ist **5** auch über die Reaktion von **3** mit  $\text{Br}_2$  im Molverhältnis 1:1 zugänglich, jedoch ist die Ausbeute hier deutlich geringer (ca. 30%), und die Abtrennung von Nebenprodukten gestaltet sich schwierig.

Eine Einkristallstrukturanalyse<sup>[13]</sup> bestätigt, dass **5** in der Mesoform (*RS*) mit einem Symmetriezentrum und zwei nichtplanaren, über eine C-C-Bindung verbrückten  $\text{GeN}_2\text{C}_3$ -Ringen vorliegt (Abbildung 2). Die Abstände und Winkel der  $\text{GeN}_2\text{C}_3$ -Ringe in **5** sind ähnlich zu denjenigen von **1**, und der C1-C1'-Abstand deutet auf eine  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-C}(\text{sp}^3)$ -Einfachbindung hin.

Zusammenfassend konnten wir zeigen, dass das N-heterocyclische Germyle **3** durch Dehydrochlorierung von **1**



**Abbildung 2.** Molekülstruktur von 5 im Kristall. H-Atome wurden der Übersicht halber weggelassen. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [ $^{\circ}$ ]: Ge1-Br1 247.16(5), Ge1-N1 200.1(2), Ge1-N2 198.1(3), N1-C2 132.8(4), N1-C6 145.9(4), C1-C2 152.4(4), C1-C1' 152.5(6), C2-C3 138.2(5), C3-C4 141.0(4), C4-C5 149.9(5), N2-C4 132.8(4), N2-C18 145.6(4); N1-Ge1-Br1 93.68(7), N2-Ge1-Br1 95.35(7), N1-Ge-N2 91.17(10), C2-N1-Ge1 122.9(2), C3-C2-N1 124.1(3), C4-C3-C2 127.6(3), N2-C4-C3 121.7(3), N1-C2-C1 120.2(3), C1-C2-C3 115.4(3), C5-C4-C3 117.2(3), C5-C4-N2 121.0(3), C2-C1-C1' 109.9(3). Summe der Bindungswinkel an Ge1: 280.3 $^{\circ}$ .

leicht zugänglich ist. Die Verbindung liegt in einer planaren  $\text{GeN}_2\text{C}_3$ -Anordnung vor. Obwohl die weniger polare Resonanzstruktur **3B** im Grundzustand bevorzugt ist, zeigt Verbindung **3** infolge der Beteiligung der dipolaren Resonanzstruktur **3A**, die derjenigen von Fulvenen analog ist, eine betainartige Reaktivität. Gegenwärtig untersuchen wir, ob **3** als dipolarer Donor-Acceptor-Ligand zur Stabilisierung von  $\sigma, \pi$ -Sandwichkomplexen mit Übergangsmetallzentren in ungewöhnlichen Oxidationsstufen eingesetzt werden kann.

Eingegangen am 19. Januar 2006  
Online veröffentlicht am 7. Juni 2006

**Stichwörter:** Betaine · C-C-Kupplungen · Fulvene · Germylene · Heteroarene

- [1] a) D. H. Harris, M. F. Lappert, J. B. Pedley, G. J. Sharp, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 945; P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton* **1976**, 2268.

[2] Übersichten: a) J. Barrau, J. Escudié, J. Satgé, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 283; b) M. Weidenbruch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 373–381; c) „Recent Advances in structural chemistry of organic germanium, tin and lead compounds“: K. W. Klinkhammer in *The Chemistry of Organic Germanium, Tin and Lead Compounds*, Bd. 2 (Hrsg.: Z. Rappoport), Wiley, New York, **2002**, Kap. 4, S. 284–332; d) O. Kühl, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 411–427; e) P. Jutzi, S. Keitemeyer, B. Neumann, H.-G. Stammle, *Organometallics* **1999**, 18, 4778–4784; f) M. Driess, N. Dona, K. Merz, *Dalton Trans.* **2004**, 3176.

[3] a) A. Castel, P. Riviere, J. Satgé, M. Ahbala, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 331, 11–21; b) J. E. Bender IV, A. J. Shusterman, M. M. Banaszak Holl, J. W. Kampf, *Organometallics* **1999**, 18, 1547–1552; c) J. Barrau, G. Rima, T. El Amraoui, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 570, 163–174; d) M. Knorr, E. Hallauer, V. Huch, M. Veith, P. Braunstein, *Organometallics* **1996**, 15, 3868–3875; e) W. A. Herrmann, H. J. Kneuper, E. Herdtweck, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 433–436.

[4] a) M. Veith, M. Grosser, *Z. Naturforsch. B* **1982**, 37, 1375; b) Aufsatz: M. Veith, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1.

[5] a) A. Meller, C.-P. Gräbe, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 2020; b) J. Pfeiffer, W. Maringele, M. Noltemeyer, A. Meller, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 245; c) W. A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F.-R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1489; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1485; d) C. Heinemann, W. A. Herrmann, W. Thiel, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 474, 73; e) A. Schäfer, W. Saak, M. Weidenbruch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1405–1408, zit. Lit.; siehe auch Lit. [2c].

[6] a) A. E. Ayers, T. Klapötke, H. V. R. Dias, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 1000; b) A. Akkari, J. J. Byrne, I. Saur, G. Rima, H. Gornitzka, J. Barreau, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 622, 190; c) Y. Ding, H. Hao, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Organometallics* **2001**, 20, 4806.

[7] a) L. W. Pineda, V. Jancik, H. W. Roesky, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 5650–5652; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5534–5536; b) Y. Ding, Q. Ma, H. W. Roesky, R. Herbst-Irmer, I. Uson, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Organometallics* **2002**, 21, 5216–5220.

[8] a) Y. Ding, Q. Ma, H. W. Roesky, I. Uson, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Dalton Trans.* **2003**, 1094–1098; b) I. Saur, G. Rima, H. Gornitzka, K. Miqueu, J. Barreau, *Organometallics* **2003**, 22, 1106–1109.

- [9] a) Y. Ding, Q. Ma, H. W. Roesky, R. Herbst-Irmer, I. Uson, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Organometallics* **2002**, *21*, 5216–5220; b) Y. Ding, H. Hao, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Organometallics* **2001**, *20*, 4806–4811.
- [10] M. Stender, A. D. Phillips, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5314–5315.
- [11] B. Qian, S. W. Baek, M. R. Smith III, *Polyhedron* **1999**, *18*, 2405.
- [12] S. Harder, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3553–3556; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3430–3434.
- [13] **3**: monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 12.5801(3)$ ,  $b = 16.2194(4)$ ,  $c = 13.8696(4)$  Å,  $\beta = 105.3620(10)^\circ$ ,  $V = 2728.86(12)$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.191$  Mg m $^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo}_\text{Ka}) = 1.14$  mm $^{-1}$ , 25012 gesammelte Reflexe, 8320 kristallographisch unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int.}} = 0.0523$ ), 5282 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ,  $\theta_{\text{max.}} = 30.53^\circ$ ,  $R(F_o) = 0.0469$  ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR(F_o^2) = 0.0901$  (gesamte Daten), 298 verfeinerte Parameter. **4**: monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 11.5855(4)$ ,  $b = 23.3854(7)$ ,  $c = 13.4704(4)$  Å,  $\beta = 96.0450(10)^\circ$ ,  $V = 3629.3(2)$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.302$  Mg m $^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo}_\text{Ka}) = 0.98$  mm $^{-1}$ , 34090 gesammelte Reflexe, 11087 kristallographisch unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int.}} = 0.0977$ ), 7812 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ,  $\theta_{\text{max.}} = 30.56^\circ$ ,  $R(F_o) = 0.0473$  ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR(F_o^2) = 0.0765$  (gesamte Daten), 417 verfeinerte Parameter. **5**: monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 9.6029(3)$ ,  $b = 13.4481(5)$ ,  $c = 22.5907(7)$  Å,  $\beta = 99.7560(10)^\circ$ ,  $V = 2875.19(17)$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.315$  Mg m $^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo}_\text{Ka}) = 2.47$  mm $^{-1}$ , 26898 gesammelte Reflexe, 8821 kristallographisch unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int.}} = 0.1391$ ), 4961 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ,  $\theta_{\text{max.}} = 30.60^\circ$ ,  $R(F_o) = 0.0549$  ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR(F_o^2) = 0.1180$  (gesamte Daten), 307 verfeinerte Parameter. Die Kristalle wurden auf einer Glaskapillare mit perfluoriertem Öl befestigt und im kalten N<sub>2</sub>-Strom vermessen. Die Daten von **3**, **4** und **5** wurden auf einem Bruker-AXS-SMART-CCD-Diffraktometer bei 173(2) K mit Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å) gesammelt. Die Strukturen wurden durch Direkte Methoden gelöst und mit dem SHELEX-97-Softwarepaket<sup>[23]</sup> anhand der  $F^2$ -Daten verfeinert. Die Positionen der H-Atome wurden isotrop behandelt und mit einem Reitermodell berechnet. Die Absorptionskorrektur wurde mit dem SADABS-Programm<sup>[24]</sup> durchgeführt. CCDC-294818 (**3**), -294819 (**4**) und -294820 (**5**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.
- [14] Energieminimierungen wurden mit Gaussian03<sup>[18]</sup> auf dem DFT-Niveau durchgeführt. Hierzu wurden das B3LYP-Hybrid-Austauschkorrelationsfunktional<sup>[20]</sup> und TZVP-Basissätze<sup>[19]</sup> verwendet. NICS-Werte<sup>[15]</sup> für die Ringzentren (NICS(0)-Wert) sowie für einen Punkt 100 pm oberhalb von diesen (NICS(1)-Wert) wurden durch die (Hartree-Fock)-IGLO<sup>[21]</sup>-Methode mit direktem Integralverfahren berechnet.<sup>[22]</sup>
- [15] a) P. von R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317; b) P. von R. Schleyer, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, V. G. Malkin, O. L. Malkina, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12669; c) Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. von R. Schleyer, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3842; d) P. von R. Schleyer, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3433.
- [16] A. P. Scott, I. Agranat, P. U. Biedermann, N. V. Riggs, L. Radom, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2026.
- [17] H. Möllerstedt, M. C. Piqueras, R. Crespo, H. Ottoson, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13938.
- [18] Gaussian03, Revision C.02, M. J. Frisch et al. Siehe die Hintergrundinformationen.
- [19] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829.
- [20] a) P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648; c) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098; d) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [21] W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler in *NMR Basic Principles and Progress*, Vol. 213, Springer, Berlin, **1991**, S. 165.
- [22] U. Meier, C. van Wüllen, M. Schindler, *J. Comput. Chem.* **1992**, *13*, 551.
- [23] G. M. Sheldrick, *SHELX-97, Program for Crystal Structure Determination*, Universität Göttingen, **1997**.
- [24] G. M. Sheldrick, *SADABS, Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data*, Universität Göttingen, **1996**.