

Konformationsanalyse durch Photoelektronen-Spektroskopie

Von Martin Klessinger und Paul Rademacher^[*]

Professor Wolfgang Lüttke zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Konformation organischer Moleküle läßt sich durch Photoelektronen-(PE-)Spektroskopie bestimmen, wenn vom Diederwinkel abhängige Orbitalwechselwirkungen vorliegen. Die Anwendung des Verfahrens setzt voraus, daß sich die entscheidenden Ionisationsbanden eindeutig zuordnen lassen und induktive Effekte sowie sekundäre Orbitalwechselwirkungen ausgeschlossen oder berücksichtigt werden können. In vielen Fällen ist das Verfahren komplementär zu den konventionellen Methoden. Die PE-spektroskopische Konformationsanalyse eignet sich insbesondere für Verbindungen mit benachbarten freien Elektronenpaaren oder π -Systemen.

1. Einleitung

Um die Struktur eines organischen Moleküls zu beschreiben, ist es erforderlich, neben der *Konstitution* und der *Konfiguration* auch seine *Konformation* anzugeben. Während die Konstitution nur festlegt, welche Atome miteinander verknüpft sind, bilden unterschiedliche räumliche Anordnungen der Bindungen bezüglich einzelner Atome oder Atomgruppen (z. B. C=C-Doppelbindungen, Ringe) verschiedene Konfigurationen; zur Umwandlung einer Konfiguration in eine andere müssen Bindungen gelöst und neu geschlossen werden.

Unter den Konformationen eines Moleküls definierter Konstitution und Konfiguration versteht man nach *Barton*^[1] „diejenigen räumlichen Anordnungen des Moleküls, die sich nicht zur Deckung bringen lassen“. Sämtliche Moleküle können demnach durch Änderung der Bindungslängen und/oder -winkel beliebig viele Konformationen einnehmen. Meistens unterscheidet man jedoch nur die durch Rotation um Einfachbindungen erhaltenen verschiedenen Atomanordnungen als Konformationen. Diese Konformationen sind ihrem Energieinhalt entsprechend populiert. Den wenigen „stabilen“ Konformeren kommt naturgemäß das größte Interesse zu, doch sind insbesondere für chemische Reaktionen auch energiereichere Formen von Bedeutung.

Da die stabilen Konformere einer Verbindung durch relativ energiearme Prozesse (Rotation um Einfachbindungen, Inversion nichtebener Gruppierungen) ineinander übergehen können, lassen sie sich nur in Ausnahmefällen bei Raumtemperatur isolieren. Die Grenze zwischen Konformations- und Konfigurationsisomerie ist fließend; als Orientierungswert werden 80 kJ/mol angesehen.

Die *Konformationsanalyse* untersucht als Teilgebiet der Stereochemie die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Konformere eines Moleküls. Über die Prinzipien^[2,3], die geschichtliche Entwicklung^[3,4] sowie die experimentellen^[3] und theoretischen^[3,5] Methoden der Konforma-

tionsanalyse wurde in zahlreichen Monographien und Zusammenfassungen ausführlich berichtet.

Die Geometrie oder Symmetrie der stabilen Konformationen eines Moleküls erhält man mit statischen Methoden; das sind vor allem Beugungsmethoden und spektroskopische Methoden wie etwa IR/Raman- und NMR-Spektroskopie, aber auch Dipolmomentmessungen. Zur Bestimmung der Aktivierungsenergien von Umwandlungsprozessen eignen sich dynamische Methoden wie Kalorimetrie, akustische Relaxation sowie Mikrowellenspektroskopie für Barrieren von 2–20 kJ/mol und vor allem die dynamische NMR-Spektroskopie für Barrieren von 20–100 kJ/mol. Insbesondere die letztgenannte Methode ermöglichte die Aufklärung einer Fülle interessanter Konformationsprobleme der organischen Chemie.

Wegen der Komplexität der inneren Bewegungen mehratomiger Moleküle kann häufig ein genaues Bild der konformativen Eigenschaften einer Verbindung erst durch Kombination mehrerer Methoden gewonnen werden; vollständige Diagramme der potentiellen Energie für innere Rotationen und Ringinversionen sowie „Konformationskarten“ von Molekülen mit mehreren Möglichkeiten der inneren Umwandlung sind nur mit theoretischen Methoden zugänglich.

2. Theoretische Grundlagen der Konformationsanalyse durch PE-Spektroskopie

2.1. Die Koopmans-Näherung

Die Photoelektronen-(PE-)Spektroskopie^[6] ermöglicht die Bestimmung von vertikalen Ionisationspotentialen $IP(i)$, die nach dem Koopmans-Theorem^[7]

$$IP(i) = -\varepsilon_i \quad (1)$$

den negativen Orbitalenergien $-\varepsilon_i$ gleichgesetzt werden können. Die PE-Spektroskopie eignet sich daher zur Untersuchung von Orbitalwechselwirkungen^[8]. Schon früh erkannte man, daß Orbitalwechselwirkungen und damit PE-Spektren konformationsabhängig sein können^[9].

Voraussetzung für die Konformationsanalyse durch PE-Spektroskopie ist also einerseits die Gültigkeit des Koop-

[*] Prof. Dr. M. Klessinger
Organisch-chemisches Institut der Universität
Orléansring 23, D-4400 Münster
Prof. Dr. P. Rademacher
Fachbereich Chemie der Universität
Universitätsstraße 5–7, D-4300 Essen

mans-Theorems oder der Koopmans-Näherung^[10] und andererseits die Zuordnung der beobachteten Ionisationsbanden zu bestimmten Orbitalen. Eine solche Zuordnung ist bei größeren organischen Molekülen im allgemeinen nur für wenige, deutlich voneinander abgesetzte Banden im Bereich niedriger Ionisationspotentiale möglich.

In diesem Energiebereich ist die Gültigkeit des Koopmans-Theorems in guter Näherung gesichert: Jedem Ionisationspotential entspricht eine Orbitalenergie und umgekehrt, da die Wellenfunktion des Systems sich mit hinreichender Genauigkeit durch ein Produkt von Orbitalen darstellen läßt; erst bei höheren Energien können zur Beschreibung eines Zustandes auch Orbitalprodukte erforderlich werden, welche im einfachen MO-Modell angeregten Konfigurationen des Ions entsprechen. Durch diese Konfigurationswechselwirkung können mehr Zustände auftreten als aufgrund der Orbitalenergien zu erwarten wären, so daß die Intensität einer Ionisation sich wie in Abbildung 1 durch „shake-up“- oder „shake-off“-Prozesse auf mehr oder weniger viele Banden verteilt^[13].

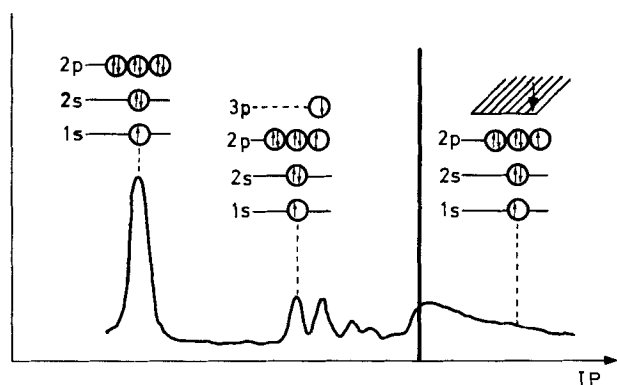


Abb. 1. Schematische Darstellung eines PE-Spektrums mit „shake-up“- und „shake-off“-Prozessen am Beispiel der Ionisation eines 1s-Elektrons aus einem Ne-Atom. Die durchgezogene senkrechte Linie kennzeichnet die Ionisationsgrenze.

Weiterhin heben sich bei Valenzelektronen die in der Koopmans-Näherung vernachlässigten Korrelations- und Reorganisationseffekte nahezu weg, die von einer Änderung der Anzahl der Elektronenpaare bzw. von einer Änderung des effektiven Feldes für die einzelnen Elektronen bei der Ionisation herrühren^[11, 12]. Abweichungen treten vor allem infolge der Elektronenumordnung bei Ionisationen aus stark lokalisierten Orbitalen auf^[14], aber auch solche Abweichungen können vernachlässigt werden, wenn nur die relative Lage der Ionisationspotentiale in den verschiedenen Konformationen interessiert und der Charakter des entsprechenden Orbitals beim Übergang einer Konformation in eine andere sich nicht ändert. Im folgenden wird daher angenommen, daß die Voraussetzung für die Deutung der PE-Spektren auf der Grundlage des Koopmans-Theorems erfüllt sind.

2.2. Orbitalwechselwirkungen

2.2.1. Berechnungen von Orbitalenergien in Abhängigkeit vom Diederwinkel

Im Prinzip lassen sich die Orbitalenergien für die Konformationen eines Moleküls durch Variation eines (oder mehrerer) Diederwinkels unter gleichzeitiger Relaxation der restlichen Geometrie des Moleküls berechnen. Auf diese Weise

erhält man die Orbitalenergien als Funktionen des Diederwinkels ϕ ; das ist in Abbildung 2 für das Beispiel von Methyl-vinyl-ether (1)^[15] dargestellt. Durch solche Rechnungen läßt sich leicht entscheiden, welche Ionisationspotentiale für eine Konformationsanalyse in Frage kommen. Soll jedoch durch einen Vergleich der beobachteten Differenz ΔIP von Ionisationspotentialen mit den berechneten Orbitalenergie-differenzen $\Delta \epsilon$ der Diederwinkel ermittelt werden, so ist eine außerordentlich hohe Rechengenauigkeit erforderlich. In diesem Fall ist eine Parametrisierung des theoretisch ermittelten Zusammenhanges zwischen ΔIP und Diederwinkel ϕ günstiger^[16] (vgl. Abschnitt 3.2).

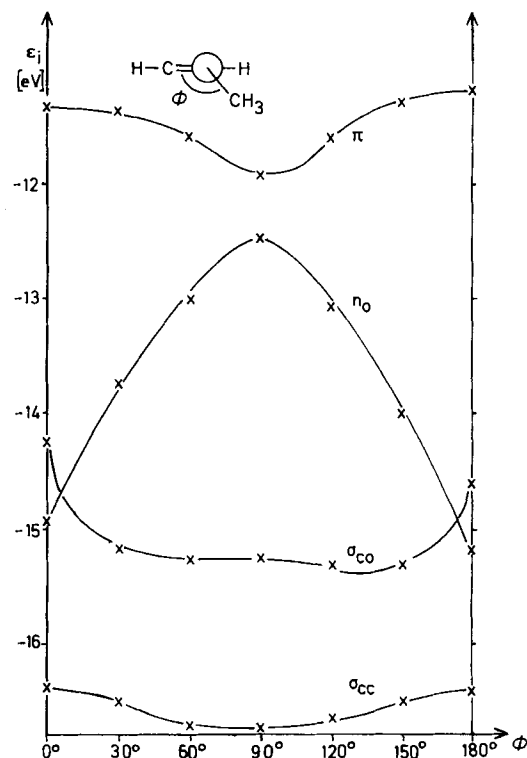
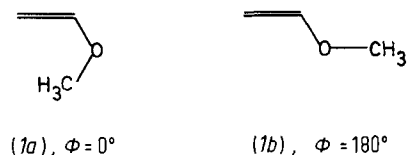


Abb. 2. Berechnete Energien (CNDO/S) der vier höchsten besetzten Orbitale von Methyl-vinyl-ether (1) in Abhängigkeit vom Diederwinkel ϕ . (1a), $\phi = 0^\circ$; (1b), $\phi = 180^\circ$.

2.2.2. Orbitalwechselwirkungen zwischen Molekülfragmenten

Ein wesentlicher Nachteil der direkten Berechnung von Orbitalenergien liegt darin, daß das Verfahren trotz der Voraussagen nicht notwendigerweise auch das Verständnis der Wechselwirkungen ermöglicht, auf denen die Konformationsabhängigkeit der Orbitalenergien beruht. So ist beispielsweise die aus den berechneten Orbitalenergien in Abbildung 2 ersichtliche unterschiedliche Aufspaltung $\Delta \epsilon$ der π -Orbitale der *syn*- (1a) und *anti*-Konformation (1b) des Methyl-vinyl-ethers nicht ohne weiteres zu verstehen.



Detaillierte Informationen über die konformationsabhängige Orbitalwechselwirkung erhält man, wenn man den Be-

trachtungen Orbitale zugrunde legt, die in den Teilsystemen oder Molekülfragmenten lokalisiert sind, wie etwa bei Methyl-vinyl-ether die Orbitale der Vinylgruppe sowie diejenigen der einsamen Elektronenpaare am Sauerstoff und der Methylgruppe. Eine SCF-Rechnung auf der Grundlage solcher lokalisierten Orbitale führt zu den gleichen Ergebnissen wie eine konventionelle Rechnung mit einer Basis von AOs, doch läßt sich bei Verwendung von Fragmentorbitalen leicht erkennen, welche Orbitale in welchem Ausmaß miteinander in Wechselwirkung getreten sind.

Noch aufschlußreicher ist es, wenn man diese Orbitalwechselwirkungen in zwei Anteile zerlegt, die als „induktive“ und „konjugative“ Wechselwirkungen bezeichnet werden können. Sie ergeben sich dadurch, daß man zunächst die Orbitale eines Fragmentes im Feld der übrigen Fragmente betrachtet und erst im zweiten Schritt die bindenden Wechselwirkungen zwischen den Fragmenten berücksichtigt. In dem speziell für die Interpretation von PE-Spektren entwickelten und als LCFO-SCF-MO-Methode (LCFO=Linear-kombination von Fragmentorbitalen) bezeichneten Rechenverfahren^[17] lassen sich auf der Grundlage des verallgemeinerten Produktansatzes^[18] und der starken Orthogonalitätsforderung^[19], die für semiempirische Rechenverfahren bei Anwendung der ZDO-Näherung automatisch erfüllt ist, die induktiven Effekte für den ersten Schritt quantitativ berechnen. Dadurch wird es möglich, bei der Bestimmung der konjugativen Wechselwirkungen für die Orbitalenergien der Fragmente experimentelle Ionisationspotentiale und Elektronenaffinitäten sowie die berechneten induktiven Korrekturen zu verwenden. Auf diese Weise läßt sich die Wechselwirkung der Fragmentorbitale direkt und in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten berechnen. Die Methode wurde zunächst innerhalb der π -Elektronen-Näherung entwickelt und auf die Wechselwirkung von π -Systemen angewendet^[20] und anschließend auf σ -Systeme ausgedehnt^[21], wobei z. B. bei der Verknüpfung zweier Methanfragmente zu einem Ethanmolekül die veränderte Zahl der Kerne und Elektronen zu berücksichtigen ist.

Die Rechnungen nach dem LCFO-Verfahren zeigen, daß in der Regel nur wenige antibindende Orbitale der Fragmente für eine korrekte Beschreibung des kombinierten Systems erforderlich sind. Bei unpolaren Systemen, wie etwa bei der Wechselwirkung der π -Systeme zweier ungesättigter alternierender Kohlenwasserstoffe oder bei der Wechselwirkung zweier Alkylgruppen, können die antibindenden Orbitale ganz vernachlässigt werden. In diesem Fall reduziert sich das LCFO-Modell auf die Wechselwirkung bindender (oder besetzter) Orbitale, d. h. das LCFO-Modell geht in das LCBO-Modell in der HMO-Näherung über, das von Hall eingeführt wurde^[22] und bei der Interpretation der Photoelektronenspektren sehr vielseitige Anwendungen gefunden hat^[23].

2.2.3. Zusammenfassung und Beispiele

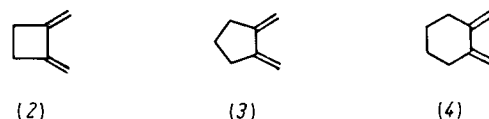
Die Untersuchungen mit dem LCFO-Verfahren können als Rechtfertigung für die Anwendung des LCBO-Verfahrens dienen, deuten aber zugleich auch die Grenzen der Methode an. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen kann man wie folgt zusammenfassen:

Der Einfluß der Konformation auf das PE-Spektrum läßt sich mit dem LCBO-Modell anhand der Winkelabhängigkeit der Orbitalwechselwirkungen erfassen, vorausgesetzt daß

- a) induktive Störungen der Ausgangsorbitale
- b) sekundäre Orbitalwechselwirkungen und
- c) Wechselwirkungen mit unbesetzten Orbitalen

entweder ausgeschlossen oder in angemessener Weise berücksichtigt werden können. Die Punkte b) und c) sind vor allem deshalb von entscheidender Bedeutung, weil diese Wechselwirkungen ebenfalls winkelabhängig sein können.

Einige Beispiele mögen diese drei Punkte erläutern: Für 1,2-Dimethylen-cyclobutan (2)^[24] und 1,2-Dimethylen-cyclopentan (3)^[25] ist die Differenz $\Delta IP_{1,2}$ der ersten beiden Ionisationspotentiale, die den π -Orbitalen zugeordnet werden können, vergleichbar mit derjenigen von 1,3-Cyclohexadien^[26]; es liegt ein ebenes Diensystem vor.



Für 1,2-Dimethylen-cyclohexan (4)^[27] dagegen ist $\Delta IP_{1,2}$ nur etwa halb so groß, da die Sesselkonformation des Cyclohexanringes zu einem Diederwinkel $\phi \approx 55^\circ$ zwischen den C=C-Bindungen und damit zu einer verminderten konjugativen Wechselwirkung führt. Hier ist das einfache LCBO-Modell anwendbar. Es ergibt eine Aufspaltung $\Delta IP_{1,2} = 2\beta = 2\beta_0 \cos \phi$, wenn $\beta = \beta_0 \cos \phi$ das winkelabhängige Resonanzintegral für die π - π -Wechselwirkung ist; der induktive Effekt läßt sich durch Vergleich des Schwerpunktes der π -Banden in 1,2-Dimethylen-cyclohexan (4) mit dem ersten Ionisationspotential von Methylen-cyclohexan^[28] zu ≈ 0.3 eV abschätzen.

Bei Methyl-vinyl-ether (1) kann der Unterschied zwischen der Aufspaltung $\Delta IP_{1,2}$ in der *syn*- (1a) und der *anti*-Form (1b) nach Abbildung 3 durch sekundäre Wechselwirkungen mit den Orbitalen der Methylgruppe erklärt werden: Wechselwirkungen durch den Raum zwischen dem π_{CH_3} -Orbital und dem π_{CC} -Orbital destabilisieren das zweite MO, das im wesentlichen dem n_O -Orbital des Sauerstoffs entspricht, und stabilisieren das höchste MO, das vorwiegend π_{CC} -Charakter besitzt. Da diese Wechselwirkung in der *syn*-Form aus geometrischen Gründen größer ist als in der *anti*-Form, ist die

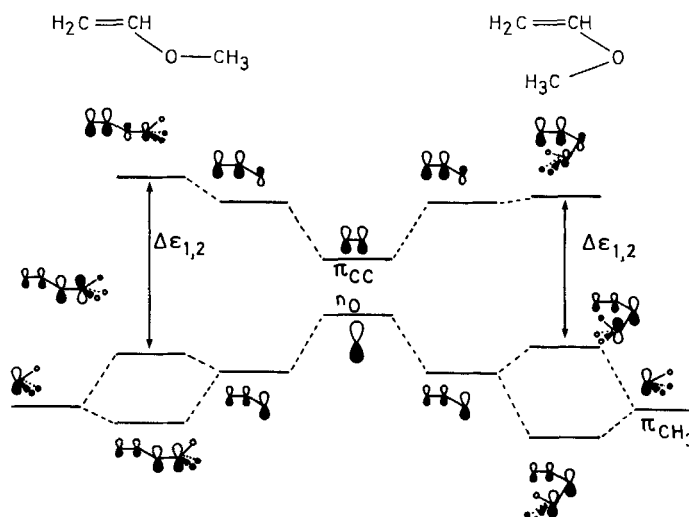


Abb. 3. Orbitalkorrelationsdiagramm von Methyl-vinyl-ether (1) in der LCBO-Näherung. Mitte: Energien des π_{CC} - und n_O -Orbitals ohne ($\phi = 90^\circ$) und mit Wechselwirkung ($\phi = 0^\circ$ und $\phi = 180^\circ$); links: Einfluß des π_{CH_3} -Orbitals in der *anti*-Form (1b) ($\phi = 180^\circ$) und rechts mit den zusätzlichen π_{CC}/π_{CH_3} -Wechselwirkungen durch den Raum in der *syn*-Form (1a) ($\phi = 0^\circ$).

Energiedifferenz $\Delta\varepsilon$ bzw. ΔIP zwischen den entsprechenden Orbitalen bzw. Ionisationspotentialen in der *syn*-Form kleiner als in der *anti*-Form^[29].

Die α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen^[30] schließlich bilden ein Beispiel dafür, daß Wechselwirkungen mit antibindenden Orbitalen zum Versagen des LCBO-Modells führen können. Das erkennt man leicht daran, daß entgegen den Erwartungen aufgrund des LCBO-Modells etwa das erste Ionisationspotential für Acrolein größer ist als für Ethylen, entsprechend einer Stabilisierung des π_{CC} -MOs durch die Wechselwirkung mit dem tieferliegenden π_{CO} -MO.

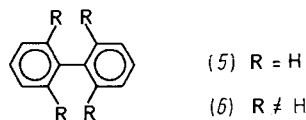
3. Konformationsanalyse durch PE-Spektroskopie

Konformationsabhängige Wechselwirkungen treten in erster Linie zwischen Orbitalen an benachbarten Atomen auf. Je nachdem, ob diese Orbitale einsame Elektronenpaare oder aber p-Orbitale eines π -Systems sind, kann man daher durch PE-Spektroskopie Konformationsprobleme untersuchen, die über

- n/n-Wechselwirkungen
 - π/π -Wechselwirkungen und
 - n/ π -Wechselwirkungen
- interpretiert werden können.

3.1. Biphenyle

Das erste Beispiel für eine systematische Konformationsanalyse durch PE-Spektroskopie bilden die von Maier und Turner untersuchten Biphenyle^[9]. In kristallinem Biphenyl (5) sind die beiden Benzolringe mit optimaler Delokalisierung der π -Elektronen coplanar angeordnet, in der Gasphase dagegen ist Biphenyl nicht eben, sondern um die zentrale



CC-Bindung um ca. 45° verdreht. Das Ausmaß der Verdrehung wird durch Substituenten beeinflusst; bei *ortho*-Substitution wie in (6) kann die Barriere der inneren Rotation so groß werden (\geq ca. 80 kJ/mol), daß sich Konformere isolieren lassen (Atropisomerie)^[31].

Abbildung 4 zeigt, daß sich die paarweise Aufspaltung der besetzten π -MOs π_1 bis π_6 von (5), die sich schematisch von den π -MOs des Benzols ableiten, in unterschiedlichem Maß mit dem Torsionswinkel ϕ ändert. Die größten Effekte zeigen erwartungsgemäß π_3 und π_6 , deren Aufspaltung sich aufgrund der LCBO-Beziehung zu

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon(\pi_3) - \varepsilon(\pi_6) = 2B \cos \phi \quad (2)$$

ergibt; $2B$ entspricht dem Maximalwert bei coplanarer Anordnung der beiden Benzolringe ($\phi = 0^\circ$).

Maier und Turner überprüften die Gültigkeit dieser Beziehung anhand einiger Biphenyle mit bekannter Struktur und erhielten Wertepaare $\Delta\text{IP} = \text{IP}(\pi_6) - \text{IP}(\pi_3)$ und $\cos \phi$, welche die lineare Beziehung gemäß Gl. (2) eindeutig bestätigen (Abb. 5). Mit der so erhaltenen Eichgeraden konnten die

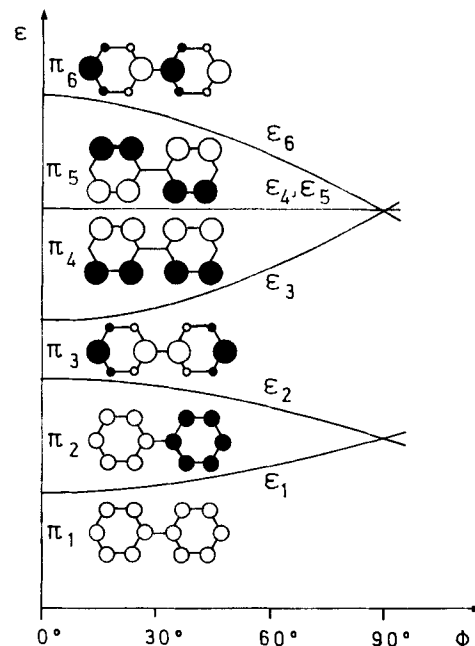


Abb. 4. Schematische Darstellung der besetzten π -MOs π_1 bis π_6 von Biphenyl (5) und der Variation der Orbitalenergien ε_1 bis ε_6 mit dem Torsionswinkel ϕ .

Torsionswinkel ϕ zahlreicher Biphenyle aus ihren PE-Spektren ermittelt werden.

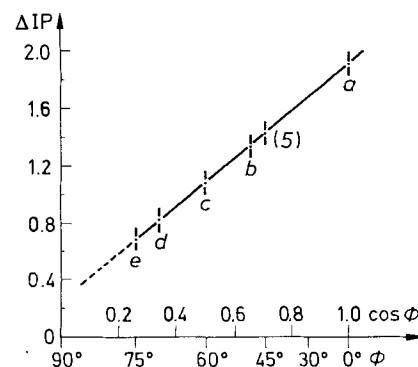


Abb. 5. Aufspaltung $\Delta\text{IP} = \text{IP}(\pi_6) - \text{IP}(\pi_3)$ der den π -MOs π_3 und π_6 entsprechenden Ionisationspotentiale von Biphenylen bekannter Konformation in Abhängigkeit von $\cos \phi$. (5): Biphenyl; a: Fluoren; b: 2-Fluor-, c: 2,2'-Difluor-, d: Perfluor-, e: 2,2'-Dibrombiphenyl.

Die auf diesem Wege erhaltenen Torsionswinkel stimmen mit experimentell ermittelten Vergleichsdaten (soweit vorhanden) ausgezeichnet überein.

Die Gerade in Abbildung 5 folgt der Beziehung

$$\Delta\text{IP} = 1.65 \cos \phi + 0.35 \text{ [eV]} \quad (3)$$

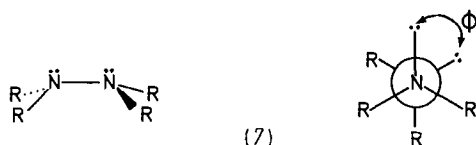
Im Gegensatz zu Gl. (2) entspricht Gl. (3) also einer Geraden, die nicht durch den Koordinatenursprung verläuft. Dieser Befund ist auf die insbesondere bei großen Torsionswinkeln nicht mehr zu vernachlässigende sekundäre Wechselwirkung der π -Orbitale mit σ -Orbitalen zurückzuführen.

Das Verfahren wurde analog auch zur Konformationsanalyse verwandter Systeme wie Bipyridyle^[9], Bithienyle^[32] und Bipyrröyle^[33] verwendet.

3.2. Systeme mit n/n-Wechselwirkungen

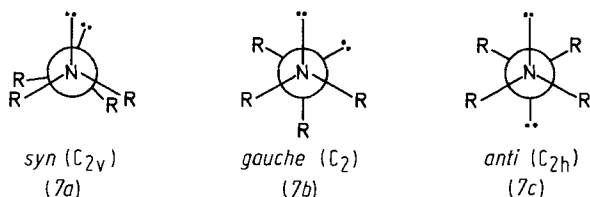
3.2.1. Hydrazine

Hydrazine (7) sind die einfachsten Verbindungen mit vicinalen einsamen Elektronenpaaren. Die ungewöhnlichen



konformativen Eigenschaften solcher Systeme waren Gegenstand zahlreicher theoretischer und experimenteller Untersuchungen^[34–38]. Insbesondere die Bevorzugung der *gauche*-Konformation ($\phi \approx 90^\circ$) durch die Stammverbindung N_2H_4 und nahezu sämtliche offenkettigen Derivate (7) konnte lange Zeit nicht erklärt werden^[35]. Diese Eigenschaft beruht keineswegs auf einer spezifischen „Abstoßung“ oder „Anziehung“ der einsamen Elektronenpaare, sondern ist eine Folge der Wechselwirkung mit vicinalen antbindenden Orbitalen (n/σ^* - oder n/π^* -Wechselwirkung)^[36].

Der interessanteste Aspekt der Konformation von Hydrazinen ist zweifellos die Größe des Torsionswinkels ϕ . Dabei lassen sich nach ihrer Symmetrie die Konformere (7a), (7b) und (7c) unterscheiden. Nach experimentellen^[34] und theo-



retischen^[36] Befunden für Hydrazin und Methylhydrazin entspricht (7b) dem Minimum des Torsionspotentials, während zu (7a) und (7c) Maxima mit etwa 50 bzw. 15 kJ/mol gehören. Die Torsionspotentialkurve wird durch Substituenten offensichtlich nur wenig beeinflusst; so ergaben Strukturbestimmungen und spektroskopische Untersuchungen an (7) mit $\text{R} = \text{H}$, CH_3 , CF_3 und SiH_3 stets *gauche*-Formen als stabile Konformere^[34,39]. Die einzige Ausnahme ist Tetrafluorhydrazin, das als *anti/gauche*-Gemisch vorliegt^[34].

Die zuverlässige experimentelle Bestimmung von ϕ für (7) ist überaus mühsam und erfordert im allgemeinen eine vollständige Strukturanalyse, da Verfahren wie IR- und NMR-Spektroskopie allenfalls die Symmetrie von (7), nicht aber den Wert von ϕ ergeben.

Wesentliche Fortschritte auf diesem Gebiet brachte erst die PE-Spektroskopie, durch die zahlreiche interessante Konformationsprobleme von Hydrazinen auf elegante Weise gelöst werden konnten^[16,40–51]. Das Verfahren gründet sich auf eine Korrelation der Aufspaltung ΔIP der Ionisationspotentiale der einsamen Elektronenpaare mit dem Torsionswinkel ϕ . Die beiden n -MOs von (7) (n_+ und n_-) ergeben sich gemäß Gl. (4) als Linearkombinationen der an den Stickstoffatomen lokalisierten n -Orbitale (näherungsweise sp^3 -Hybridorbitale) n_1 und n_2 :

$$\begin{aligned} n_+ &= (n_1 + n_2)/\sqrt{2} \\ n_- &= (n_1 - n_2)/\sqrt{2} \end{aligned} \quad (4)$$

Die Orbitalenergien $\varepsilon(n_+)$ und $\varepsilon(n_-)$ zeigen bei der inneren Rotation nach quantenchemischen Berechnungen den in Abbildung 6 schematisch dargestellten Verlauf.

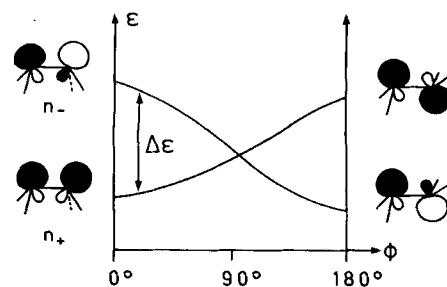


Abb. 6. Änderung der Orbitalenergien $\varepsilon(n_+)$ und $\varepsilon(n_-)$ von Hydrazinen (7) in Abhängigkeit vom Torsionswinkel ϕ .

Für ΔIP sind demnach bei $\phi \approx 90^\circ$, der gekreuzten Anordnung von n_1 und n_2 mit minimaler Überlappung, der Wert 0 und bei 0° bzw. 180° Maximalwerte zu erwarten. Obwohl der funktionale Zusammenhang zwischen $\Delta\text{IP} = -\Delta\varepsilon = \varepsilon(n_+) - \varepsilon(n_-)$ und ϕ zweifellos durch die Substituenten R und andere Bindungsparameter beeinflusst wird, ist es in guter Näherung gerechtfertigt, eine einheitliche Beziehung ähnlich Gl. (3) zu verwenden^[16]; mit den Daten für Hydrazine bekannter Struktur ergab sich

$$\Delta\text{IP} = 2.20 \cos \phi - 0.25 \text{ [eV]} \quad (5)$$

Bei unsymmetrischen Hydrazinen führt die Nichtäquivalenz von n_1 und n_2 dazu, daß n_+ und n_- sich auch bei völlig verschwindender Wechselwirkung um einen Energiebetrag $\Delta\varepsilon_0$ unterscheiden (Abb. 7), der vor Anwendung von Gl. (5) vom gemessenen ΔIP -Wert zu subtrahieren ist^[16,42–44].

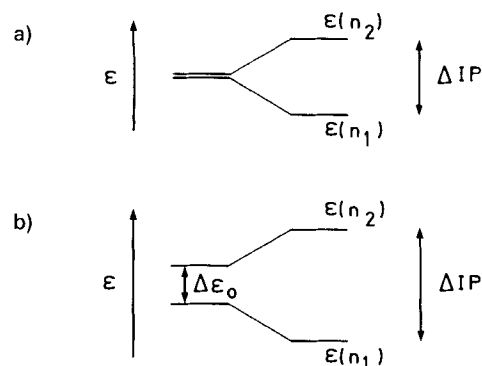
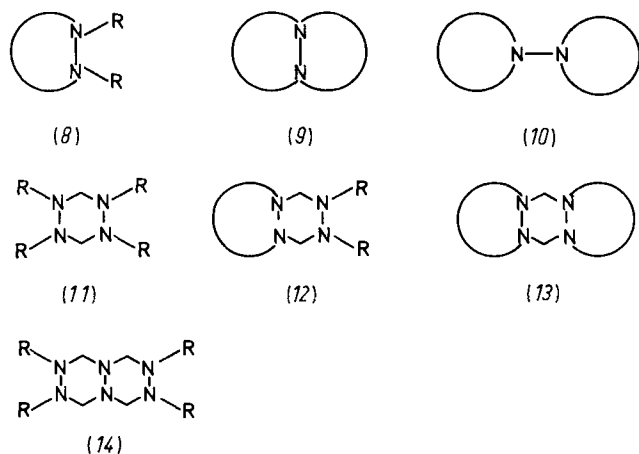


Abb. 7. Aufspaltung $\Delta\varepsilon$ der n -Orbitale bei a) symmetrisch und b) unsymmetrisch substituierten Hydrazinen (7).

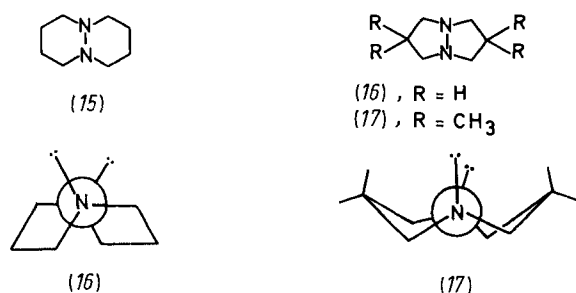
Mit den entsprechend korrigierten ΔIP -Werten ergeben sich für acyclische Hydrazine in allen Fällen Werte von ϕ zwischen ca. 90 und ca. 100° , welche die *gauche*-Konformation dieser Verbindungen eindeutig beweisen.

Gl. (5) wurde außer auf acyclische Hydrazine (7) auch auf cyclische (8) und bicyclische (9) Verbindungen und N,N' -verknüpfte Bi(cycloamine) (10) sowie auf Moleküle mit zwei oder drei Hydrazingruppen angewendet (11)–(14). Auf diese Weise konnte eine Vielfalt von Konformationsproblemen gelöst werden. In diesem Aufsatz sollen nur wenige typische Beispiele behandelt werden.

Bei cyclischen und bicyclischen Hydrazinen (8) bzw. (9) wurden ΔIP -Werte bis zu 2.4 eV gefunden^[40,41,43,45,47,48], wodurch größere Abweichungen von 90° angezeigt werden: 1,6–

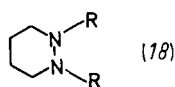


Diazabicyclo[4.4.0]decan (15) sowie das zentrale Hydrazinfragment in 1,3,4,6,8,9-Hexaazabicyclo[4.4.0]decan (14), $R=H$, besitzen entsprechend ihrer auch durch die Schwingungsspektren^[52] belegten Zentrosymmetrie ($\phi=180^\circ$) mit



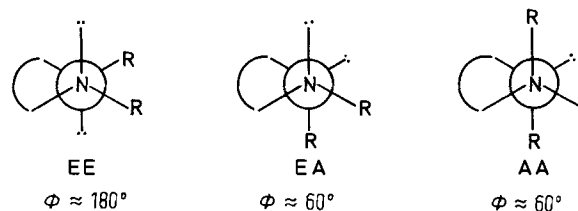
$\Delta\epsilon = -2.35$ bzw. -2.40 eV eine maximale Aufspaltung der n-Orbitale^[48]. Ähnlich große Werte können nur *syn*-fixierte ($\phi \sim 0^\circ$) Hydrazine haben. Für die 1,5-Diazabicyclo[3.3.0]octane (16) und (17) wurden ΔIP -Werte von 1.57 bzw. 2.21 eV gefunden^[40,48]. Die *syn*-Konformation beider Verbindungen wurde durch NMR-Untersuchungen bekannt^[53]; für (16) ergab eine Elektronenbeugungs-Strukturanalyse $\phi = 38^\circ$ ^[54]. Dem größeren ΔIP -Wert entsprechend dürfte (17) demnach einen Torsionswinkel von ca. 0° besitzen, der offensichtlich durch die Abstoßung der *endo*-Methylgruppen erzwungen wird. Nach Gl. (5) resultiert für $\phi = 0^\circ$ ein $\Delta\epsilon$ -Wert von 2.05 eV. Daß dieser Wert überschritten wird, dürfte bei (17) auf die weitgehende Einebnung der Stickstoffvalenzen zurückzuführen sein, die eine Vergrößerung der Überlappung von n_1 und n_2 gegenüber der sp^3 -Hybridisierung bedingt. Jedoch sind bei $\phi = 0^\circ$ auch größere n/ σ -Wechselwirkungen zu erwarten.

Eingehend untersucht wurden cyclische Verbindungen vom Typ (8)^[40,41,43,45,47,48]. Hier interessiert neben der Ringfaltung insbesondere die Lage der Substituenten, der Einfluß von Doppelbindungen sowie das Auftreten von Konformengemischen. Für diese Verbindungen liegt zudem umfangreiches Material aus NMR-Untersuchungen vor. Über Hexahydropyridazine (18) berichtete Nelsen kürzlich in einer Übersicht^[55].



Bei Verbindungen vom Typ (8) sind stets drei Konformationen zu betrachten (EE, EA und AA)^[56]. Während die EE-

Form mit diäquatorialen Substituenten an der großen Aufspaltung der n-Ionisationsbanden stets leicht zu erkennen ist,



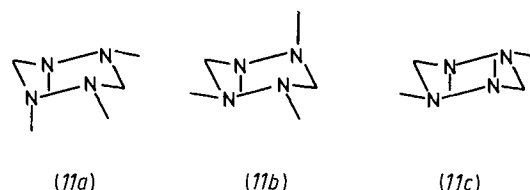
lassen sich die beiden übrigen Formen wegen ähnlicher ϕ -Werte insbesondere bei Sechsringen nur schwierig unterscheiden. Bei diesen Untersuchungen sind offensichtlich PE- und NMR-Spektroskopie komplementär: Mit letzterer Methode kann die EA-Form leicht erkannt, nicht aber zwischen EE- und AA-Form unterschieden werden. In Tabelle 1 sind einige Ergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 1. Konformation cyclischer Hydrazine vom Typ (8).

m	R	$\Delta\epsilon$ [eV]	EE	EA	AA	Lit.
3	CH ₃	-0.59		100% <i>trans</i>		[48]
4	CH ₃	-2.12	100%			[45, 48]
	<i>i</i> -C ₃ H ₇	-2.02, 0.6	viel		wenig	[48]
5	H	0.44, -1.45	wenig		viel	[40, 48]
	CH ₃	-2.22, 0.70	viel		wenig	[40, 48]
	C ₂ H ₅	0.88			100%	[40]
	<i>i</i> -C ₃ H ₇	0.99			100%	[40]
6	H	0.70			100%	[40]
	CH ₃	-2.32, 0.77	viel	wenig [a]		[40, 48]
	C ₂ H ₅	0.67		100% [a]		[43]
7	CH ₃	0.54		100% [a]		[43]

[a] Entscheidung zwischen EA und AA aufgrund der PE-Spektren nicht möglich (siehe Text).

Ein sehr eindrucksvolles Beispiel für die Leistungsfähigkeit der PE-spektroskopischen Konformationsanalyse bietet 1,2,4,5-Tetramethylhexahydro-1,2,4,5-tetrazin (11), $R=CH_3$ ^[48]. ¹H-NMR-Untersuchungen von Anderson und Roberts^[57] zeigten, daß diese Verbindung in einer Konformation mit zwei axialen und zwei äquatorialen Methylgruppen vorliegt. Die Entscheidung zwischen den Möglichkeiten



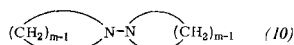
(11a)-(11c) folgt unmittelbar aus dem PE-Spektrum: Die vier etwa gleich intensiven n-Ionisationsbanden lassen sich paarweise mit $\Delta\epsilon = -2.47$ eV ($\phi \approx 180^\circ$) bzw. 0.55 eV ($\phi = 70^\circ$) dem diäquatorialen bzw. dem diaxialen *N,N'*-Dimethylhydrazin-Fragment von (11b) zuordnen^[48].

Eine eingehende Analyse der PE-Spektren von (11) sowie bi- und tricyclischer Derivate mit anellierten Fünf- und Sechsringen vom Typ (12) und (13) berücksichtigt auch die 1,3- und 1,4-Wechselwirkung von n-Orbitalen^[50]. Während bei den Bicyclen (12) wie bei (11) diäquatorial-diaxiale For-

men bevorzugt werden, liegen die Tricyclen (13) überwiegend in tetraäquatorialen Konformationen vor^[50,51].

Die *N,N'*-verknüpften Bi(cycloamine) vom Typ (10) zeigen einen interessanten Konformationswechsel mit zunehmender Ringgröße (Tabelle 2)^[40,43,45,48,49]. Die kleinste Verbindung, 1,1'-Biaziridinyl (*m* = 3), besitzt nach schwingungsspektroskopischen und Elektronenbeugungs-Untersuchungen^[58] die zentrosymmetrische *anti*-Form und unterscheidet sich damit vom isoelektronischen Bicyclopropyl, das ein Gemisch aus *gauche*- und *anti*-Form bildet^[59]. Ab *m* = 6 liegen diese Verbindungen in der den offenkettigen Hydrazinen (7) analogen *gauche*-Form vor. Bei der Vierring- und der Fünfring-Verbindung sind *anti*- und *gauche*-Form offensichtlich vergleichbar stabil, so daß sie als Gemische auftreten.

Tabelle 2. Population von *anti*- und *gauche*-Konformation bei *N,N'*-Bi(cycloaminen) vom Typ (10).

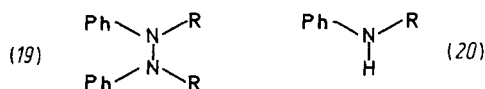


<i>m</i>	<i>anti</i> [%]	<i>gauche</i> [%]	ϕ (<i>gauche</i>)
3	100		
4	40	60	64°
5	50	50	99°
6		100	94°

Dieses Verhalten wird verständlich, wenn man die Abstoßung der α -Methylen-Wasserstoffatome zwischen den beiden Ringen in der *gauche*-Form berücksichtigt, die erst ab *m* = 6 durch die größere Flexibilität (Faltung) der Ringe aufgehoben wird.

3.2.2. Hydrazobenzole

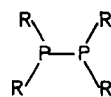
Der Erfolg der PE-spektroskopischen Konformationsanalyse von Hydrazinen regte auch die Analyse von Hydrazobenzolen (19) an^[60]. Wegen der Konjugation zwischen *n*- und π -Elektronen war dabei auch die Orientierung der Phenylgruppen zu berücksichtigen. Ein Vergleich der Spektren von (19) mit denen entsprechender Aniline (20) sowie MINDO/2-Rechnungen und Modellstudien ergaben einen systematischen Zusammenhang zwischen den Aufspaltungen der beiden ersten sowie der vierten und fünften Ionisationsbanden und dem Torsionswinkel ϕ . Als bevorzugte Konformation der Hydrazobenzole in der Gasphase wurden Formen mit *anti*-ständigen Phenylgruppen gefunden, die nur dann nicht auftreten, wenn die Geometrie eines Ringsystems eine andere Anordnung erzwingt.



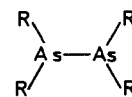
nylgruppen zu berücksichtigen. Ein Vergleich der Spektren von (19) mit denen entsprechender Aniline (20) sowie MINDO/2-Rechnungen und Modellstudien ergaben einen systematischen Zusammenhang zwischen den Aufspaltungen der beiden ersten sowie der vierten und fünften Ionisationsbanden und dem Torsionswinkel ϕ . Als bevorzugte Konformation der Hydrazobenzole in der Gasphase wurden Formen mit *anti*-ständigen Phenylgruppen gefunden, die nur dann nicht auftreten, wenn die Geometrie eines Ringsystems eine andere Anordnung erzwingt.

3.2.3. Andere Verbindungen mit vicinalen einsamen Elektronenpaaren

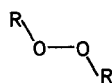
Außer den Hydrazinen (7) wurden auch andere Verbindungen mit vicinalen einsamen Elektronenpaaren wie Diphosphane (21)^[61–65], Diarsane (22)^[61], Peroxide (23)^[66–70], Disulfide (24)^[71,74] und Hydroxylamine (25)^[75] untersucht, jedoch sind hauptsächlich wegen der geringeren Strukturvielfalt längst nicht so viele Beispiele bekannt. Die Verhält-



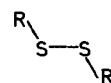
(21)



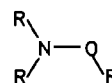
(22)



(23)



(24)

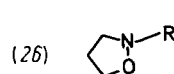


(25)

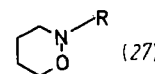
nisse werden bei (23) und (24) durch die beiden einsamen Elektronenpaare jedes Sauerstoff- bzw. Schwefelatoms und bei (25) durch die Nichtäquivalenz der miteinander wechselwirkenden *n*-Orbitale kompliziert.

Die bisherigen Untersuchungen an offenkettigen und cyclischen Peroxiden sowie an Ozoniden legen jedoch auch eine Gl. (5) analoge Beziehung zwischen der Aufspaltung der beiden ersten *n*-Ionisationsbanden und der Verdrillung bezüglich der O–O-Bindung nahe^[70]. Auch bei Disulfiden besitzen die beiden obersten besetzten MOs offensichtlich eine für die Konformationsanalyse ausreichende systematische Abhängigkeit vom Torsionswinkel^[71–74].

Bei den Hydroxylaminen konnte z. B. die Lage der *N*-Substituenten von Isoxazolidinen (26) und Tetrahydro-1,2-oxazinen (27) aus den PE-Spektren ermittelt werden^[75].



(26)



(27)

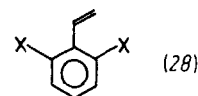
3.3. Systeme mit π/π -Wechselwirkungen

3.3.1. Diene und Styrole

Die Biphenyle wurden als historisch erste Verbindungsklasse, für welche die konformationsabhängigen Orbitalwechselwirkungen untersucht wurden, in einem gesonderten Abschnitt besprochen.

Die einfachsten Systeme mit π/π -Wechselwirkungen sind die 1,3-Diene, die meist coplanar vorliegen^[76]. Die Differenz der Ionisationspotentiale der beiden π -Banden beträgt unabhängig von der *s-cis*- oder *s-trans*-Konformation für ebene Systeme wie 1,3-Butadien^[77] oder 1,3-Cyclohexadien^[26,78] etwa 2.5 eV; durch Substitution in 2,3-Stellung, vor allem aber durch sekundäre Orbitalwechselwirkungen durch den Raum mit π_{CH_2} -Orbitalen, wird dieser Wert im 1,2-Dimethylen-cyclobutan (2)^[24] und ähnlichen Verbindungen auf etwa 1.9 eV reduziert. In 1,2-Dimethylen-cyclohexan (4) dagegen liegt eine Sesselstruktur mit einem Diederwinkel von etwa 55° vor^[79] (vgl. Abschnitt 2.2.3).

Die Wechselwirkung zwischen einer Phenyl- und einer Vinylgruppe behandelten Maier und Turner^[81] eingehend am

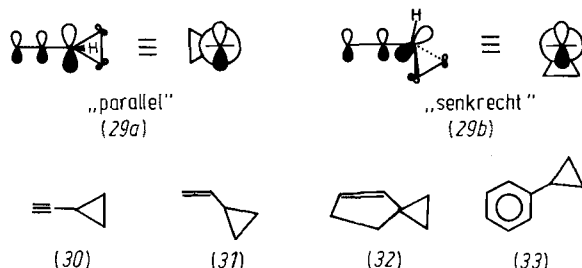


(28)

Beispiel der Styrolerivate (28). Zwischen $\cos \phi$ (ϕ = Torsionswinkel) und der etwa durch die van-der-Waals-Radien repräsentierten Größe der Substituenten X in *o,o'*-Stellung, welche die coplanare Einstellung der Vinyl- und der Phenylgruppe verhindern, besteht eine annähernd lineare Korrelation.

3.3.2. Cyclopropylverbindungen

Die Fähigkeit des Cyclopropanringes zur Konjugation mit benachbarten π -Zentren rechtfertigt die Behandlung von Vinyl- (31) und Phenylcyclopropan (33) als System mit π/π -Wechselwirkung, wobei eine parallele (29a) und eine senkrechte Konformation (29b)^[82] durch maximale und minimale Wechselwirkung ausgezeichnet sind. Die beiden Anordnungen, die diesen Konformationen entsprechen, lassen sich gleichzeitig im Spektrum von Ethinylcyclopropan (30) beobachten^[83]; für die parallele Anordnung beträgt $\Delta IP = 2.60$ eV



(vergleichbar mit dem Wert für Butadien), für die senkrechte Anordnung wird $\Delta IP = 1.50$ eV gefunden. Für Vinylcyclopropan (31) wird ebenso wie für das sterisch fixierte Derivat Spiro[2.4]hept-4-en (32) $\Delta IP = 2.55$ bzw. $\Delta IP = 2.57$ eV gemessen^[84]. Eine zweite Konformation kann für (31) bei Raumtemperatur nicht beobachtet werden; bei Phenylcyclopropan (33) ergaben sich auch bei höheren Temperaturen keine Hinweise auf eine zweite Konformation.

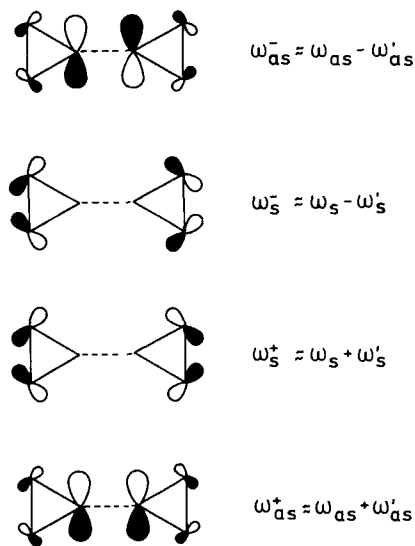
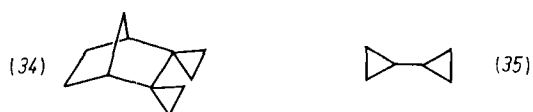


Abb. 8. Walsh-Orbitale von Bicyclopentyl (35).

Für zwei benachbarte Cyclopropanringe werden die Verhältnisse durch die größere Zahl der in Wechselwirkung tretenden Orbitale komplizierter, doch können bei sterisch fixierten Bicyclopentilen wie (34) die ersten vier PE-Banden



den in Abbildung 8 angegebenen Kombinationen ω_{as}^- , ω_s^- , ω_s^+ und ω_{as}^+ der Walsh-Orbitale zugeordnet werden^[85]. Bicyclopentyl (35) liegt im Gaszustand in einer *trans*-

($\phi = 180^\circ$) und in einer *gauche*-Konformation ($\phi = 30-40^\circ$) (40:60) vor^[59], so daß im Bereich von 9–11 eV acht Ionisierungen zu erwarten sind. Damit ist praktisch die Grenze der Konformationsanalyse durch PE-Spektroskopie erreicht: Die Spektren werden zu kompliziert und zu unübersichtlich. Das aufgrund von MINDO/2-Ergebnissen unter Annahme von Lorentz-Kurven der Halbwertsbreite 0.5 eV für ein Konformergemisch der angegebenen Zusammensetzung berechnete PE-Spektrum (Abb. 9) stimmt jedoch gut mit dem gemessenen Spektrum überein^[86].

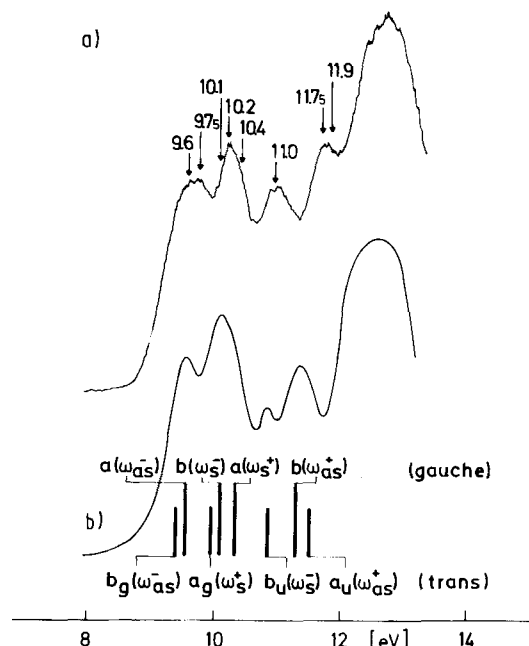
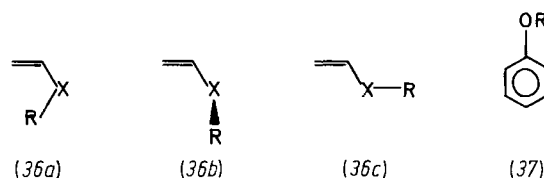


Abb. 9. PE-Spektrum von Bicyclopentyl (35); a) gemessen und b) für ein *gauche*/*trans*-Gemisch (60:40) unter der Annahme von Lorentz-Kurven berechnet.

3.4. Systeme mit n/π -Wechselwirkung

Die wichtigsten Systeme mit n/π -Wechselwirkungen sind Vinylether (36), $X = O$, und Vinylsulfide (36), $X = S$, sowie die entsprechenden Arylverbindungen. Die Konformation dieser Systeme ist intensiv mit vielen Methoden untersucht worden, wobei sehr unterschiedliche Ergebnisse erhalten wurden. So wird mit allen Methoden bei den Alkyl-vinylethern und -sulfiden neben der stabilen *syn*-Konformation (36a) eine zweite Konformation beobachtet, doch ist bei den Alkyl-vinylethern nicht klar, ob es sich hier um eine nicht-planare *gauche*-Form (36b) handelt, wie aus Elektronenbeugungs-^[87,88] und Mikrowellenmessungen^[89] geschlossen wurde, oder um eine planare *anti*-Form (36c), wie aus den IR-Spektren^[90] gefolgert wurde, während bei den Alkyl-vinylsulfiden mehrere Elektronenbeugungsuntersuchungen^[88,91] einander widersprechende Daten für den Anteil der *s-cis*-(36a) und der *s-trans*-Konformation (36c) und damit für den Energieunterschied der beiden Formen ergaben.

Bei den Arylethern (37) schließlich lassen IR-^[90,92] und Mikrowellenspektren^[93] nur eine planare Form erkennen,

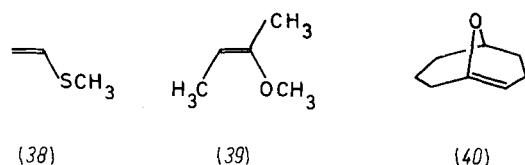


während Elektronenbeugungsuntersuchungen^[94] und Messungen des Dipolmoments sowie der Kerr-Konstante^[95] auf Anteile eines nichtplanaren Konformers schließen lassen.

Informationen über Gleichgewichte zwischen Konformeren sind durch Untersuchungen der PE-Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen zu gewinnen, wie Ames und Turner^[62] sowie Schweig et al.^[96] als erste fanden. Die folgenden Beispiele zeigen, daß diese Methode geeignet ist, auf einfache Weise die offenen Fragen zu klären und zwischen den widersprüchlichen Ergebnissen anderer Konformationsuntersuchungen zu entscheiden.

3.4.1. Alkyl-vinyl-ether und Alkyl-vinyl-sulfide

Das zwischen 20 und 600 °C von Schweig et al.^[96] untersuchte PE-Spektrum von Methyl-vinyl-sulfid (38) wurde durch ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen ei-



ner *syn*- und einer *gauche*-Konformation gedeutet, wobei der Energieunterschied der beiden Formen zu 9.6 ± 0.8 kJ/mol abgeschätzt wurde; das bedeutet, daß bei Raumtemperatur das Verhältnis von *cis*- zu *gauche*-Form 94:6 beträgt.

Sterisch gehinderte und ungehinderte Alkyl-vinyl-ether verhalten sich verschieden^[15]: In (Z)-2-Methoxy-2-buten (39) erscheinen bei höheren Temperaturen im PE-Spektrum zwei neue Banden bei 9.6 und 10.1 eV (Abb. 10), die ebenso wie die Banden bei 10.4 eV beim Isopropyl-vinyl-ether (36), X = O, R = *i*-C₃H₇, einer nicht ebenen *gauche*-Form (36b) zugeordnet werden. Beim Methyl-vinyl-ether (1) dagegen werden bei höheren Temperaturen zwischen 10 und 12 eV keine neuen Banden beobachtet, doch läßt die Änderung der Form der zweiten Bande eine neue Ionisation bei 12.35 eV entsprechend einer größeren Aufspaltung ΔIP für das weniger stabile Konformer erkennen. Im Zusammenhang mit dem Orbitalenergiediagramm der Abbildung 2 folgt daher, daß sterisch ungehinderte Alkyl-vinyl-ether vorwiegend in der *s-cis*-Konformation vorliegen, mit geringen Anteilen einer um etwa 9 ± 3 kJ/mol weniger stabilen *s-trans*-Konformation, während für die sterisch gehinderten Ether die *s-trans*-Konformation neben einer um 12 ± 1 kJ/mol weniger stabilen nichtebenen *gauche*-Form dominiert^[15]. Diese Verhältnisse lassen sich durch starke sterische Abstoßungen in der *s-cis*-Konformation für den Fall erklären, daß die Alkylgruppe

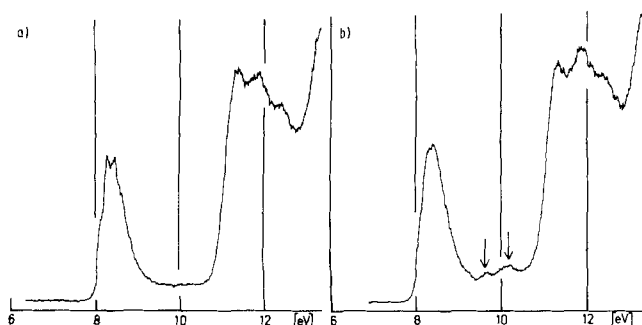


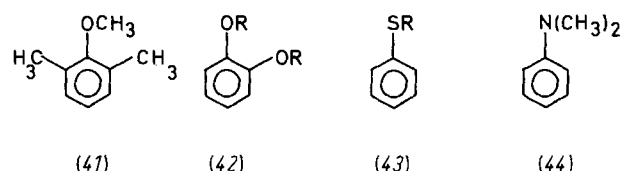
Abb. 10. PE-Spektrum von (Z)-2-Methoxy-2-buten (39) bei a) 293 und b) 508 K; die bei hohen Temperaturen zusätzlich auftretenden Banden der *gauche*-Konformation sind durch Pfeile markiert.

besonders raumerfüllend ist oder die Vinylgruppe einen Substituenten enthält.

Bei 9-Oxabicyclo[3.3.1]non-1-en (40) und der entsprechenden Schwefelverbindung haben Batich, Heilbronner et al.^[97] durch sorgfältige Anwendung des LCBO-Modells unter Annahme einer durch $B = B_0 \cos \phi$ gegebenen Winkelabhängigkeit des Wechselwirkungsterms für die Vinylether- bzw. Vinylsulfidgruppe Abweichungen von der Coplanarität von 70–75° bzw. 75–80° abgeleitet.

3.4.2. Alkyl-aryl-ether und Alkyl-aryl-sulfide

Die PE-Spektren der Alkyl-aryl-ether (37) zeigen, daß sterisch gehinderte Verbindungen wie 2,6-Dimethylanisol (41)^[98] oder auch *tert*-Butyl-phenyl-ether (37), R = *t*-Bu, in einer nichtebenen Konformation vorliegen, die bei sterisch ungehinderten Verbindungen wie etwa Anisol (37), R = CH₃, als zweite, weniger stabile Form erwartet wird. Qualitative Überlegungen zur Orbitalwechselwirkung^[29] sowie quantenchemische Rechnungen^[99] machen plausibel, daß im Gegensatz zu den Alkyl-vinyl-ethern hier auch die um 90° verdrehte Form einem Minimum der Potentialfläche entspricht. Daß die Alkyl-aryl-ether tatsächlich entweder in der planaren oder in der senkrechten Form auftreten und der Diederwinkel nicht in Abhängigkeit von der Größe der Alkylgruppe beliebige Werte annehmen kann, zeigt die Auftragung der den einsamen Elektronenpaaren am Sauerstoff entsprechenden Ionisationspotentiale IP(*n*_O) gegen die Ionisationspotentiale der analogen Alkylidide: Mit Ausnahme der *tert*-Butylgruppe liegen die Punkte auf einer Geraden, d. h. lediglich beim *tert*-Butylether existiert ein sterischer Effekt, in den anderen Fällen wird die Variation von IP(*n*_O) allein durch den induktiven Effekt der Alkylgruppe hervorgerufen^[29].



Während eine Methylgruppe in 2-Stellung die Verhältnisse gegenüber den unsubstituierten Alkyl-aryl-ethern nicht verändert, liegt *o*-Dimethoxybenzol (42), R = CH₃, nach den PE-Messungen im Gaszustand überwiegend in einer nichtebenen Konformation vor, während im Kristall die meisten *o*-Dimethoxybenzole planar sind^[100]. Bei den Alkyl-aryl-sulfiden (43) schließlich wird in den PE-Spektren immer neben der ebenen eine nichtebene Konformation beobachtet, deren Bedeutung mit der Größe der Alkylgruppe zunimmt^[98]. Bei *N,N*-Dimethylanilin (44) genügt bereits eine Methylgruppe in *o*-Stellung, damit das Molekül überwiegend eine verdrehte Konformation annimmt^[101], während in *N*-Methylanilin beide *o*-Stellungen substituiert sein müssen, um die Verdrillung zu erzwingen.

4. Grenzen der Methode

4.1. Zuordnung der PE-Spektren

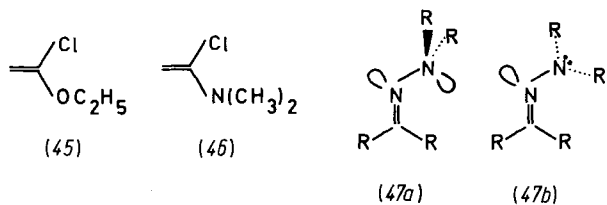
Die PE-Spektroskopie läßt sich nur dann erfolgreich auf Probleme der Konformationsanalyse anwenden, wenn das Spektrum im interessierenden Bereich hinreichend einfach ist, denn zuverlässige Schlüsse auf die Größe der Orbital-

wechselwirkungen und damit auf die Konformation des Moleküls können aus dem Spektrum nur dann gezogen werden, wenn sich die Ionisationsbanden den fraglichen Orbitalen eindeutig zuordnen lassen. Als Beispiel für eine Verbindung, deren PE-Spektrum bereits so komplex ist, daß die Grenzen der Methode erreicht sind, war Bicyclopropyl (35) (Abschnitt 3.3.2) erwähnt worden.

Meist wird auch in schwierigen Fällen durch mehr oder weniger aufwendige quantenchemische Rechnungen eine zuverlässige Deutung des PE-Spektrums möglich sein, doch können auch durch die Weiterentwicklung der experimentellen Techniken neue Zuordnungskriterien gewonnen werden. So war im Falle des als Gemisch zweier Konformere vorliegenden Tetramethyldiphosphans (21), $R = \text{CH}_3$, ursprünglich vorgeschlagen worden^[61], die Bande bei 8.75 eV beiden n-Orbitalen der energiereicheren Konformation zuzuordnen; dies entspricht einer minimalen Wechselwirkung, wenn die n-Orbitale senkrecht zueinander stehen ($\phi = 90^\circ$). Messungen bei erhöhten Temperaturen, aber auch die Winkelabhängigkeit des PE-Spektrums sowie eine Simulation des PE-Spektrums durch Gauß-Kurven zeigten jedoch, daß nicht die zweite, sondern die erste Bande des Spektrums von zwei verschiedenen Ionisationen herrührt^[65]; sie entspricht dem n_- -Orbital beider Konformere, so daß sich für die energiereichere Konformation $\Delta\text{IP} = 0.6$ eV entsprechend einer *gauche*-Form mit $\phi \approx 60^\circ$ ergibt.

4.2. Sekundäre Orbitalwechselwirkungen

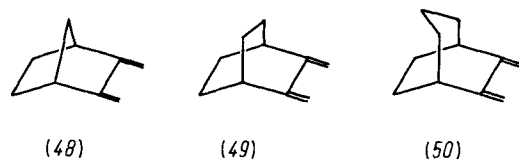
Auch durch sekundäre Orbitalwechselwirkungen kann die Konformationsanalyse durch PE-Spektroskopie sehr erschwert oder unmöglich gemacht werden. So blieb der Versuch erfolglos, die bei den Enolethern (36) gewonnenen Ergebnisse^[115] auf die α -Chlorderivate (45) und (46) zu übertragen; die gemessenen ΔIP -Werte sind mit den Daten der stabilen Konformere der unsubstituierten Verbindungen nicht vergleichbar^[102]. Einfache Rechnungen zeigen, daß ΔIP infolge der möglichen Wechselwirkungen des π_{CC} - und des n_{O} -Orbitals mit den Orbitalen der einsamen Elektronenpaare des Cl-Atoms einerseits erheblich kleiner als bei den unsubstituierten Verbindungen und andererseits nahezu konformationsunabhängig ist^[102].



Ähnliche Schwierigkeiten treten beispielsweise bei den Hydrazonen auf, für die zwei stabile Konformationen (47a) und (47b) zu erwarten sind, in denen das freie Elektronenpaar des Aminostickstoffs mit dem Elektronenpaar des Iminostickstoffs bzw. den π -Elektronen der $\text{C}=\text{N}$ -Bindung in Wechselwirkung treten kann. Als Folge dieser zwei möglichen Wechselwirkungen ist der energetische Abstand der ersten beiden Orbitale nahezu konformationsunabhängig; eine ausgeprägte Abhängigkeit vom Diederwinkel zeigt erst die Energie des dritten Orbitals, dessen Ionisationspotential in einem Bereich zu erwarten ist, wo die eindeutige Zuordnung der PE-Banden bereits schwierig wird^[103].

4.3. Andere geometrische Änderungen

Schließlich sei darauf hingewiesen, daß auch andere Änderungen der Molekülgeometrie die Orbitalenergien beeinflussen und so eine Änderung des Diederwinkels vortäuschen können. So wurde beispielsweise unter der Annahme, daß in Dimethylen-norbornan (48) das π -System coplanar ist, für Dimethylen-bicyclooctan (49) und -nonan (50) mit der Beziehung $\Delta\text{IP}_{1,2} = 2\beta^0 \cos \phi$ für die Diederwinkel $\phi = 10$ bzw. $\phi = 20^\circ$ ermittelt^[27], doch konnte die Nichtplanarität des π -Systems dieser Verbindungen mit anderen Methoden nicht nachgewiesen werden. Kraftfeldrechnungen zeigten schließlich, daß die π -Systeme von (48)–(50) planar sind, daß aber die gesamte Geometrie der Butadieneinheit durch das Ringsystem festgelegt wird^[80].



Die durch ab-initio-Rechnungen nachgewiesene Abhängigkeit der Orbitalenergien von der Geometrie der Butadieneinheit^[24] sowie die lineare Beziehung zwischen $\Delta\text{IP}_{1,2}$ und den nach den Kraftfeldrechnungen bestimmten Valenzwinkeln legen nahe, daß die Aufspaltung der ersten beiden IPs von (49) und (50) nicht deshalb kleiner als bei (48) ist, weil das π -System von der planaren Anordnung abweicht, sondern weil sich die CCC-Bindungswinkel unterscheiden^[80].

5. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Übersicht wurden lediglich Verbindungen mit benachbarten n- und π -Elektronen behandelt. Selbstverständlich können auch die Wechselwirkungen zwischen weiter voneinander entfernten Orbitalen (z. B. 1,3- und 1,4-Wechselwirkungen) konformationsabhängig sein. In diesen Fällen ist jedoch keine einfache Beziehung wie Gl. (2) und Gl. (3) zwischen Konformationswinkel und Ionisationspotentialen zu erwarten, da neben dem direkten through-space-Mechanismus stets auch through-bond-Wechselwirkungen über „Relais-Orbitale“ zu berücksichtigen sind^[81]. Die Arbeiten von *Swigart* und *Turner*^[104] an Di- und Trioxanen sowie Di- und Trithianen und von *Nelsen* und *Buschek*^[105] an cyclischen 1,3- und 1,4-Diaminen können hier als orientierende Untersuchungen genannt werden. Da z. B. bei nicht-aromatischen Heterocyclen häufig nur zwischen wenigen Konformationen zu entscheiden ist, sind auch hier von den PE-Spektren wertvolle Informationen zu erwarten.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sich die PE-Spektroskopie vor allem im Zusammenhang mit MO-Rechnungen oder qualitativen MO-Überlegungen als besonders einfache und schnelle Methode zur Konformationsanalyse erwiesen hat und auch in Zukunft noch weitere interessante Anwendungen finden wird.

Bei allen Anwendungen sollte man jedoch prüfen, ob und in wieweit sekundäre Orbitalwechselwirkungen einen eventuell zu erwartenden einfachen funktionellen Zusammenhang zwischen Ionisationspotentialen und Diederwinkel verfälschen können, und ob gegebenenfalls auch andere Geo-

metrieänderungen als die Rotation um eine Einfachbindung zu diskutieren sind.

Unser Dank gilt den in den eigenen Beiträgen genannten Mitarbeitern. Das Interesse an Fragen der Molekülstruktur verdanken wir unserem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Lüttke. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Landesamt für Forschung in Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Eingegangen am 28. August 1979 [A 292]

- [1] D. H. R. Barton, R. C. Cookson, *Q. Rev. Chem. Soc.* 10, 44 (1956).
- [2] H. H. Lau, *Angew. Chem.* 73, 423 (1961); D. H. R. Barton, *Angew. Chem.* 82, 827 (1970).
- [3] E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal, G. A. Morrison: *Conformational Analysis*. Interscience, New York 1965; M. Hanack: *Conformation Theory*. Academic Press, New York 1965; J. McKenna: *Conformational Analysis of Organic Compounds*. Royal Institute of Chemistry, London 1966; G. Chiurdoglu: *Conformational Analysis: Scope and Present Limitations*. Academic Press, New York 1971; W. J. Orville-Thomas: *Internal Rotation in Molecules*. Wiley, London 1974; J. Dale: *Stereochemie und Konformationsanalyse*. Verlag Chemie, Weinheim 1978; *Stereochemistry and Conformational Analysis*, Universitetsforlaget, Oslo 1975; D. G. Lister, J. N. Macdonald, N. L. Owen: *Internal Rotation and Inversion*. Academic Press, London 1978.
- [4] O. B. Ramsay, *Chem.-Ztg.* 97, 573 (1973); E. L. Eliel, *ibid.* 97, 582 (1973); *J. Chem. Educ.* 52, 762 (1975).
- [5] A. Golebiewski, A. Parczewski, *Chem. Rev.* 74, 519 (1974); B. Pullman: *Quantum Mechanics of Molecular Conformations*. Wiley, London 1976.
- [6] Vgl. H. Bock, B. G. Ramsey, *Angew. Chem.* 85, 773 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 734 (1973).
- [7] T. Koopmans, *Physica (Utrecht)* 1, 104 (1934).
- [8] R. Hoffmann, *Acc. Chem. Res.* 4, 1 (1971).
- [9] J. P. Maier, D. W. Turner, *Discuss. Faraday Soc.* 54, 149 (1972).
- [10] Da das Koopmans-Theorem nur innerhalb der SCF-Näherung gilt (vgl. [11, 12]) und deshalb nur Näherungswerte für die Ionisationspotentiale liefert, spricht man auch von der Koopmans-Näherung.
- [11] K. Wittel, S. P. McGlynn, *Chem. Rev.* 77, 745 (1977).
- [12] E. Heilbronner in R. Daudel, B. Pullman: *The World of Quantum Chemistry*. Reidel, Dordrecht 1974, S. 211.
- [13] Vgl. z. B. W. v. Niessen, W. P. Kraemer, G. H. F. Dierksen, *Chem. Phys.* 41, 113 (1979).
- [14] F. Brogli, P. A. Clark, E. Heilbronner, M. Neuenschwander, *Angew. Chem.* 85, 414 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 422 (1973).
- [15] H. Friege, M. Klessinger, *J. Chem. Res. (S)* 1977, 208.
- [16] P. Rademacher, *Chem. Ber.* 108, 1548 (1975).
- [17] M. Klessinger, *Theor. Chim. Acta* 49, 77 (1978).
- [18] R. McWeeny, *Rev. Mod. Phys.* 32, 335 (1960); M. Klessinger, R. McWeeny, *J. Chem. Phys.* 42, 3343 (1965).
- [19] A. C. Hurley, J. E. Lennard-Jones, J. A. Pople, *Proc. R. Soc. (London)* A 220, 446 (1953). Die Orthogonalität ermöglicht die Aufteilung des Systems in Teilsysteme; die hier verwendete Trennung von induktiven und konjugativen Effekten basiert folglich auf der Orthogonalitätsforderung.
- [20] E. Gunkel, M. Klessinger, *Tetrahedron* 34, 3591 (1978).
- [21] M. Klessinger, H. Friege, noch unveröffentlicht.
- [22] G. G. Hall, *Proc. R. Soc. (London)* A 205, 541 (1951).
- [23] Vgl. z. B. E. Heilbronner, J. P. Maier in R. Brundle, A. P. Baker: *Electron Spectroscopy*. Vol. 1. Academic Press, London 1977, S. 227.
- [24] P. Hemmersbach, M. Klessinger, P. Bruckmann, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 6344 (1978).
- [25] Th. Sombeck, Staatsexamensarbeit, Universität Münster 1976.
- [26] P. Bischof, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* 53, 1677 (1970).
- [27] P. Asmus, M. Klessinger, *Tetrahedron* 30, 2477 (1974).
- [28] P. Asmus, Diplomarbeit, Universität Münster 1972.
- [29] H. Friege, M. Klessinger, *Chem. Ber.* 112, 1614 (1979).
- [30] G. Hentrich, E. Gunkel, M. Klessinger, *J. Mol. Struct.* 21, 231 (1974).
- [31] Siehe z. B. E. L. Eliel: *Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen*. Verlag Chemie, Weinheim 1966.
- [32] P. Meunier, M. Coustale, C. Guimon, G. Pfister-Guillouzo, *J. Mol. Struct.* 36, 233 (1977); P. Meunier, G. Pfister-Guillouzo, *Can. J. Chem.* 55, 2867 (1977).
- [33] W. Flitsch, H. Peeters, W. Schulten, P. Rademacher, *Tetrahedron* 34, 2301 (1978).
- [34] Übersicht siehe Y. Shvo in S. Patai: *The Chemistry of the Hydrazo, Azo and Azoxy Groups*. Wiley, London 1975, S. 1017.
- [35] S. Wolfe, *Acc. Chem. Res.* 5, 102 (1972), zit. Lit.
- [36] L. Radom, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 2371 (1972).
- [37] A. Veillard in B. Pullman: *Quantum Mechanics of Molecular Conformations*. Wiley, London 1976, S. 1.
- [38] N. D. Epitotis, W. R. Cherry, S. Shaik, R. L. Yates, F. Bernardi, *Top. Curr. Chem.* 70, 1 (1977).
- [39] L. S. Bartell, H. K. Higginbotham, *Inorg. Chem.* 4, 1346 (1965); C. Glidewell, D. W. H. Rankin, A. G. Robiette, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. A* 1970, 318.
- [40] S. F. Nelsen, J. M. Buscheck, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 2011 (1973); 96, 6982, 6987 (1974).
- [41] S. F. Nelsen, J. M. Buscheck, P. J. Hintz, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 2013 (1973).
- [42] S. F. Nelsen, J. M. Buscheck, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 2392 (1974).
- [43] S. F. Nelsen, V. Peacock, G. R. Weisman, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 5269 (1976).
- [44] S. F. Nelsen, V. E. Peacock, C. R. Kessel, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 7017 (1978).
- [45] S. F. Nelsen, V. E. Peacock, G. R. Weisman, M. E. Landis, J. A. Spencer, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 2806 (1978).
- [46] P. Rademacher, *Angew. Chem.* 85, 410 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 408 (1973).
- [47] P. Rademacher, *Tetrahedron Lett.* 1974, 83.
- [48] P. Rademacher, H. Koopmann, *Chem. Ber.* 108, 1557 (1975).
- [49] K. Kirste, W. Lüttke, P. Rademacher, *Angew. Chem.* 90, 726 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 680 (1978).
- [50] P. Rademacher, H. Breier, R. Poppek, *Chem. Ber.* 112, 853 (1979).
- [51] A. R. Katritzky, V. J. Baker, F. M. S. Brito-Palma, R. C. Patel, G. Pfister-Guillouzo, G. Guimon, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, im Druck.
- [52] H. Koopmann, P. Rademacher, *Spectrochim. Acta A* 32, 157 (1976).
- [53] J. M. Lehn, *Fortschr. Chem. Forsch.* 10, 311 (1970).
- [54] P. Rademacher, *J. Mol. Struct.* 28, 97 (1975).
- [55] S. F. Nelsen, *Acc. Chem. Res.* 11, 14 (1978).
- [56] Selbstverständlich wird ϕ auch durch Ringgröße und -faltung beeinflusst.
- [57] J. E. Anderson, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 4186 (1968).
- [58] P. Rademacher, W. Lüttke, *Angew. Chem.* 82, 258 (1970); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9, 245 (1970); P. Rademacher, *Spectrochim. Acta A* 28, 987 (1972); *Acta Chem. Scand.* 26, 1981 (1972).
- [59] O. Bastiansen, A. de Meijere, *Angew. Chem.* 78, 142 (1966); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5, 124 (1966).
- [60] P. Rademacher, V.-M. Bass, M. Wildemann, H. Weger, *Chem. Ber.* 110, 1939 (1979).
- [61] A. H. Cowley, M. J. S. Dewar, D. W. Goodman, M. C. Padolina, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 2648 (1974).
- [62] D. L. Ames, D. W. Turner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 179.
- [63] S. Elbel, H. tom Diek, G. Becker, W. Ensslin, *Inorg. Chem.* 15, 1235 (1976).
- [64] H. Goetz, G. Frenking, F. Marschner, *Phosphorus Sulfur* 4, 309 (1978).
- [65] A. Schweig, N. Thon, H. Vermeer, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 80 (1979).
- [66] C. Batich, W. Adam, *Tetrahedron Lett.* 1974, 1467.
- [67] K. Kimura, K. Osafune, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 48, 2421 (1975).
- [68] R. S. Brown, *Can. J. Chem.* 53, 3439 (1975).
- [69] D. J. Coughlin, R. S. Brown, R. G. Salomon, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 1533 (1979).
- [70] P. Rademacher, W. Elling, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, im Druck; W. Elling, Diplomarbeit, Universität Münster 1976.
- [71] G. Wagner, H. Bock, *Chem. Ber.* 107, 68 (1974).
- [72] A. D. Baker, M. Brisk, M. Gellender, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 3, 227 (1974).
- [73] M. F. Guimon, C. Guimon, G. Pfister-Guillouzo, *Tetrahedron Lett.* 1975, 441.
- [74] M. F. Guimon, C. Guimon, F. Metras, G. Pfister-Guillouzo, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 2078 (1976).
- [75] P. Rademacher, B. Freckmann, *Tetrahedron Lett.* 1978, 841; B. Freckmann, Diplomarbeit, Universität Münster 1976.
- [76] Vgl. jedoch C. R. Brundle, M. B. Robin, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 5550 (1970).
- [77] M. Beez, G. Bieri, H. Bock, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* 56, 1028 (1973).
- [78] P. Bischof, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* 53, 1677 (1970). Für cyclische Diene und Triene vgl. Ch. Batich, P. Bischof, E. Heilbronner, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 1, 333 (1972/73).
- [79] Kraftfeldrechnungen ergaben 53° [80].
- [80] H.-U. Pfeiffer, M. Klessinger, *Chem. Ber.* 112, 890 (1979).
- [81] J. P. Maier, D. W. Turner, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 69, 196 (1973).
- [82] R. Hoffmann, R. B. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 5699 (1971).
- [83] P. Bruckmann, M. Klessinger, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 2, 341 (1973).
- [84] P. Bruckmann, M. Klessinger, *Chem. Ber.* 107, 1108 (1974).
- [85] P. Asmus, M. Klessinger, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1975, 2169.
- [86] P. Asmus, M. Klessinger, *Angew. Chem.* 88, 343 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 310 (1976).
- [87] N. L. Owen, H. M. Seip, *Chem. Phys. Lett.* 5, 162 (1970).
- [88] S. Samdal, H. M. Seip, *J. Mol. Struct.* 28, 193 (1975).
- [89] P. Cahill, L. P. Gold, N. L. Owen, *J. Chem. Phys.* 48, 1620 (1968).
- [90] A. R. Katritzky, R. F. Pinzelli, R. D. Topsom, *Tetrahedron* 28, 3441 (1972).
- [91] J. L. Derissen, J. M. J. M. Bijen, *J. Mol. Struct.* 16, 289 (1973).

- [92] T. B. Grindley, A. R. Katritzky, R. D. Topsom, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1974, 289.
- [93] N. L. Owen, R. E. Hester, *Spectrochim. Acta A* 25, 343 (1969).
- [94] H. M. Seip, R. Seip, *Acta Chem. Scand.* 27, 4024 (1973).
- [95] M. J. Aroney, R. J. W. Lefèvre, R. K. Pierens, M. C. N. The, *J. Chem. Soc. B* 1969, 666.
- [96] C. Müller, W. Schäfer, A. Schweig, N. Thon, H. Vermeer, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 5440 (1976).
- [97] Ch. Batich, E. Heilbronner, C. B. Quinn, J. R. Wisemann, *Helv. Chim. Acta* 59, 512 (1976).
- [98] P. S. Dewar, E. Ernstbrunner, J. R. Gilmore, M. Godfrey, J. M. Mellor, *Tetrahedron* 30, 2455 (1974).
- [99] A. Zywiets, Diplomarbeit, Universität Münster 1979.
- [100] C. M. Anderson III, P. A. Kollman, L. N. Domelsmith, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 2344 (1979), zit. Lit.
- [101] J. P. Maier, P. W. Turner, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 69, 521 (1973).
- [102] P. Bovy, L. Ghosez, M. Klessinger, H. Friege, unveröffentlicht.
- [103] P. Rademacher, H.-U. Pfeffer, D. Enders, H. Eichenauer, P. Weuster, *J. Chem. Res. (S)* 1979, 222; (M) 2501.
- [104] D. A. Sweigart, D. W. Turner, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 5599 (1972).
- [105] S. F. Nelsen, J. M. Buschek, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 7930 (1974).

Katalytische Reaktionen mit Hydrosilan und Kohlenmonoxid

Von Shinji Murai und Noboru Sonoda^[*]

Neue synthetische
Methoden (30)

Das Reagens Hydrosilan/Kohlenmonoxid eröffnet neue Möglichkeiten für die organische Synthese. Vier Fälle sollen besprochen werden: 1. Die Umsetzung von Olefinen mit Hydrosilan (Trialkylsilan) und Kohlenmonoxid in Gegenwart von Co-, Ru- und Rh-Komplexen führt zu Enolsilylethern mit einem zusätzlichen Kohlenstoffatom. 2. Unter carbonylierender Ringöffnung reagieren cyclische Ether mit Hydrosilan und Kohlenmonoxid zu ω -Siloxyaldehyden; als Katalysator dient $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. 3. Aldehyde lassen sich je nach Bedingungen in die nächsthöheren α -Siloxyaldehyde oder 1,2-Bis(siloxy)alkene umwandeln. 4. Aus Alkylacetaten werden in Abhängigkeit von der Alkylgruppe Bis(siloxy)alkene oder Alkene erhalten. – Für die durch $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ katalysierten Reaktionen mit Hydrosilan und Kohlenmonoxid werden Mechanismen diskutiert, bei denen $\text{HCo}(\text{CO})_n$ oder $\text{R}_3\text{SiCo}(\text{CO})_n\text{L}$ als katalytisch wirksame Agentien fungieren. Mit diesen Spezies lassen sich vier katalytische Cyclen ableiten. – Die synthetischen Möglichkeiten dieser katalytischen Reaktionen sind bei weitem noch nicht ausgeschöpft.

1. Einleitung

Die Hydroformylierung von Olefinen mit molekularem Wasserstoff und Kohlenmonoxid zu Aldehyden wird seit fast vierzig Jahren intensiv erforscht; das Interesse an der homogenen Katalyse und die steigende industrielle Bedeutung stimulieren ständig neue Untersuchungen.

Vor etwa vier Jahren tauchte bei uns die naive Frage auf, was wohl passiert, wenn bei der Hydroformylierung anstelle molekularen Wasserstoffs ein Hydrosilan (HSiR_3) verwendet wird. Wir dachten dabei an die bekannte Ähnlichkeit der Reaktionen von molekularem Wasserstoff und von Hydrosilanen mit Übergangsmetallkomplexen (vgl. Abschnitt 2.1). Wenige Monate später fanden wir dann glatte, aber etwas verwirrende Reaktionen. Zum Beispiel entstand bei der durch $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ katalysierten Umsetzung von Cyclohexenen mit einem Hydrosilan und Kohlenmonoxid ein Silylether des Cyclohexancarbaldehyd-enols (siehe unten). Dieses Er-

gebnis führte zur Entdeckung einer ganzen Reihe neuartiger katalytischer Reaktionen mit Hydrosilanen und Kohlenmonoxid und eröffnete damit ein neues Arbeitsgebiet zwischen Organosiliciumchemie, homogener Katalyse und synthetischer organischer Chemie.

Wir fanden, daß nicht nur Olefine, sondern auch sauerstoffhaltige Verbindungen wie cyclische Ether und Carbonylverbindungen mit Hydrosilan und Kohlenmonoxid in Gegenwart von Komplexen der Metalle aus der VIII. Nebengruppe reagieren. Als Katalysator wurde in den meisten Fällen $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ benutzt. Olefine und sauerstoffhaltige Verbindungen nehmen Kohlenmonoxid und die Silylkomponente auf und ergeben stabile O-silylierte Derivate von normalerweise instabilen oder anders nicht zugänglichen Hydroxyverbindungen wie Enolen, Hydroxyaldehyden oder Endiolen.

Wir wollen hier einen Überblick über diese neuen katalytischen Reaktionen geben, die fast alle in unserem Laboratorium entdeckt wurden. Dabei soll das grundsätzliche reaktive Verhalten herausgearbeitet werden, damit die Wirkungsweise der katalytischen Agentien erkennbar wird. Außerdem soll auf die offenen Fragen hingewiesen werden, denn die Entwicklung dürfte sich erst im Anfangsstadium befinden.

[*] Prof. Dr. S. Murai, Prof. Dr. N. Sonoda
Department of Petroleum Chemistry, Faculty of Engineering
Osaka University, Suita, Osaka 565 (Japan)