

Experimentelles:

In einem 100-mL-Dreihalskolben, der mit Thermometer, Argon-Einlaß und Septum ausgestattet ist, werden 3.8 mL (13 mmol) $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ und 0.2 g (0.53 mmol) (1*R*,2*R*)-1,2-Bis(trifluorsulfonamido)cyclohexan in 3 mL trockenem Toluol vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird auf 40–45 °C während 0.5 h erwärmt und danach auf –60 °C abgekühlt. Bis(4-chlorbutyl)zink (ca. 15 mmol; hergestellt aus 8.2 g (38 mmol) 1-Chlor-4-iodbutan, 6.0 mL (59 mmol) Et_2Zn und einer katalytischen Menge (20 mg, 0.11 mmol) CuI ; 50 °C, 16 h) [1] wurden in 16 mL trockenem Toluol gelöst und zu der gekühlten Reaktionslösung gegeben. Nach 5 min wird der Aldehyd **5b** (1.96 g, 5.65 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 16 h bei –35 °C gerührt (ca. 2 h bei –60 °C im Fall von **6**) und wie üblich aufgearbeitet. Das entstandene Öl wird durch Flash-Chromatographie gereinigt (Hexan-Ether = 4:1) und liefert den reinen Alkohol **8d** als farbloses Öl (1.97 g, 79% Ausbeute; $[\alpha]_D^{20} = -2.0$ ($c = 8.95$, C_6H_6)). Im Falle des Aldehydes **6** wird nur ein Überschuß von zwei Äquivalenten $[\text{R}^1(\text{CH}_2)_2]_2\text{Zn}$ benötigt.

Eingegangen am 10. Dezember 1992 [Z. 5742]

- [1] M. J. Rozema, S. Achyutha Rao, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1956–1958.
- [2] Der Katalysator **3** wurde für die enantioselective Addition von Et_2Zn an unfunktionalisierte Aldehyde schon eingesetzt: a) M. Yoshioka, T. Kawakita, M. Ohno, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 1657–1660; b) H. Takahashi, T. Kawakita, M. Yoshioka, S. Kobayashi, M. Ohno, *ibid.* **1989**, *30*, 7095–7098; c) H. Takahashi, T. Kawakita, M. Ohno, M. Yoshioka, S. Kobayashi, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 5691–5700. Andere Ti-katalysierte enantioselective Additionen von R_2Zn an Aldehyde wurden beschrieben: d) A. K. Beck, B. Bastani, D. A. Plattner, W. Petter, D. Seebach, H. Braunschweiger, P. Gysi, L. LaVecchia, *Chimia* **1991**, *45*, 238–244; e) B. Schmidt, D. Seebach, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 100–101; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 99–101; f) D. Seebach, L. Behrendt, D. Felix, *ibid.* **1991**, *103*, 991–992 bzw. **1991**, *30*, 1008–1009; g) B. Schmidt, D. Seebach, *ibid.* **1991**, *103*, 1383 bzw. **1991**, *30*, 1321; h) J. L. v. d. Bussche-Hünnefeld, D. Seebach, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 5719–5730. Ausgezeichnete Übersichtsartikel, die die enantioselective Addition von Et_2Zn an Aldehyde diskutieren: i) D. A. Evans, *Science* **1988**, *240*, 420–426; j) R. Noyori, M. Kitamura, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 34–55; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 49–70; k) K. Soai, S. Niwa, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 833–856; l) R. O. Duthaler, A. Hafner, *ibid.* **1992**, *92*, 807–852. m) Sowohl (1*R*,2*R*)- als auch (1*S*,2*S*)-1,2-Diaminocyclohexan sind durch eine einfache Racematspaltung mit (*R,R*)- oder (*S,S*)-Weinsäure leicht erhältlich: F. Galsbol, P. Steenbol, B. Sondergaard-Sorensen, *Acta Chem. Scand.* **1972**, *26*, 3605–3611.
- [3] Y. Ueno, M. Ohta, M. Okawara, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 2577–2580.
- [4] a) P. A. Wender, S. McN. Sieburth, J. J. Petraitis, S. K. Singh, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 3967–3975; b) I. Beaudet, J.-L. Parrain, J.-P. Quintard, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 6333–6336; c) I. Marek, A. Alexakis, J. F. Normant, *ibid.* **1991**, *32*, 6337–6340; d) B. H. Lipshutz, E. L. Ellsworth, S. H. Dimock, D. C. Reuter, *ibid.* **1989**, *30*, 2065–2068; e) H. Imanieh, D. McLeod, P. Quayle, Y. Zhao, *ibid.* **1992**, *33*, 405–408.
- [5] Der Enantiomerenüberschuß (*ee*-Wert) wurde durch die Umwandlung der Alkohole in die entsprechenden Mandelsäureester mit (*S*)-(+)-*O*-Acetylmandelsäure ($[\alpha]_D^{25} = +153$ ($c = 2$, CH_2COCH_3)) und anschließende ^1H -NMR-Untersuchung (300 und 500 MHz) ermittelt. Zum Vergleich wurden in allen Fällen die racemischen Alkohole hergestellt: D. Parker, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1983**, 83–88.
- [6] a) R. Noyori, M. Suzuki, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 854–882; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 847–876; b) M. Suzuki, A. Yanagisawa, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3348–3349; c) Y. Morita, M. Suzuki, R. Noyori, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1785–1787; d) R. Noyori, S. Suga, K. Kawai, S. Okada, M. Kitamura, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1597–1606; e) P. W. Collins, C. J. Jung, A. Gasielki, R. Pappo, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3187–3190; f) R. F. Newton, D. P. Reynolds, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1983**, 683–685; g) B. H. Lipshutz, E. L. Ellsworth, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7440–7441; h) K. A. Babiak, J. R. Behling, J. H. Dygos, K. T. McLaughlin, J. S. Ng, V. J. Kalish, S. W. Kramer, R. L. Shone, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7441–7442; i) Übersichtsartikel: F. Sato, Y. Kobayashi, *Synlett* **1992**, 849–857.
- [7] Ähnlich niedrige Reaktivitäten von Lithiumverbindungen, die ebenfalls eine OLi-Gruppe haben, wurden schon beschrieben: a) B. Mudryk, T. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1866–1867; b) *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5760–5761.
- [8] P. Knochel, M. C. P. Yeh, S. C. Berk, J. Talbert, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2390–2392.
- [9] J. Villieras, M. Rambaud, *Synthesis* **1982**, 924–926.
- [10] E. Piers, I. Nagakura, *Synth. Commun.* **1975**, *5*, 193–201.
- [11] Alle Reaktionen wurden mit den racemischen Zinnderivaten **8a** und **10** (Addition von Octylmagnesiumiodid an **5b**) durchgeführt. Jedoch überprüfen wir, daß keine Racemisierung während der Herstellung der Lithiumverbindung oder der folgenden Umsetzung mit Elektrophilen auftritt. Von **8a** (93% *ee*) wurde die Lithiumverbindung hergestellt und mit

einem Überschuß Me_3SiCl behandelt. Man erhielt nach wäßriger Aufarbeitung 1-Trimethylsilyl-3-undecanol (79% Ausbeute, 93% *ee*; $[\alpha]_D^{20} = -4.0$ ($c = 6.69$, C_6H_6)).

- [12] a) Y. Takahashi, T. Ito, S. Sakai, Y. Ishii, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 1065–1066; b) M. F. Rettig, P. M. Maitlis, *Inorg. Synth.* **1977**, *17*, 134–137; c) G. Mignani, F. Leising, R. Meyrueix, H. Samson, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 4743–4746; d) Y. Tamaru, H. Ochiai, T. Nakamura, Z. Yoshida, *ibid.* **1986**, *27*, 955–958; e) E. Negishi, V. Bagheri, S. Chatterjee, F.-T. Luo, J. A. Miller, A. T. Stoll, *ibid.* **1983**, *24*, 5181–5184.
- [13] a) J. K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 504–519; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 508–524; b) V. Farina, S. R. Baker, D. A. Behigni, S. I. Hauck, C. Sapinoe, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5833–5847; c) V. Farina, B. Krishnan, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9585–9595; d) V. Farina, G. P. Roth, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 4243–4246.
- [14] a) Y. Yamamoto, Y. Chounan, S. Nishii, T. Ibuka, H. Kitahara, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7652–7660; b) Übersichtsartikel: T. Ibuka, Y. Yamamoto, *Synlett* **1992**, 769–777.
- [15] G. A. Tolstikov, M. S. Miftakhov, N. A. Danilova, Y. L. Verl'der, *Synthesis* **1986**, 496–499.

Struktur und Symmetrie des Benzol-Kations**

Von Reiner Lindner, Hiroshi Sekiya, Bernhard Beyl und Klaus Müller-Dethlefs*

Struktur und Symmetrie des Benzolmoleküls, bereits eine Fragestellung der frühen Organischen Chemie, waren trotz vielfältiger Ansätze bis vor kurzem nicht vollständig geklärt. Insbesondere die Symmetrie der Gleichgewichtsstruktur im elektronischen Grundzustand gab immer wieder zu Diskussionen Anlaß^[1, 2]. Vor ein paar Jahren erst hat Ermer^[1] verdeutlicht, daß die D_{6h} -Symmetrie zwar durch eine Vielzahl experimenteller Ergebnisse und durch ab-initio-Rechnungen belegt ist, eine D_{3h} -Symmetrie aber nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann. Für den elektronischen Grundzustand $S_0\ ^1A_{1g}$ von Benzol wurde die D_{6h} -Symmetrie erst mit Hilfe von rotationsaufgelösten Mikrowellenspektren (von einfach und von zweifach deuteriertem Benzol) in der Gasphase bewiesen, da deren Analyse klar einer D_{3h} -Symmetrie entgegensteht^[3]. Auch für den ersten elektronisch angeregten Zustand, $S_1\ ^1B_{2u}$, wurden alle Spekulationen über eine Abweichung von der hexagonalen, planaren Struktur erst durch die hochauflösende Spektroskopie in der Gasphase, in diesem Fall durch dopplerfreie, rotationsaufgelöste Fluoreszenz-Anregungsspektren des $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs, überzeugend widerlegt^[4].

Für das Benzol-Kation könnte man wegen der Störung des π -Elektronensystems durch Entfernen eines Elektrons eine Abweichung von der Struktur und der Symmetrie des neutralen Moleküls erwarten. Denkbar wäre etwa eine Reduktion zu einer dreizähligen Symmetrie, die einer „Lokalisierung“ der Doppelbindungen entsprechen würde, entweder nach D_{3h} unter Beibehaltung der planaren Struktur oder nach C_{3v} mit einer sesselförmigen Struktur (ähnlich der Sesselform von Cyclohexan). Vorstellbar ist aber auch eine Symmetriereduktion in der Ebene nach D_{2h} , wie sie aus theoretischen Überlegungen geschlossen wird^[5]. Die Analyse von Rydberg-Serien, die zum elektronischen Grundzustand

[*] Dr. K. Müller-Dethlefs, Dipl.-Phys. R. Lindner, Dr. H. Sekiya^[+], Dipl.-Phys. B. Beyl

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching

[+] Ständige Adresse: Institute of Advanced Material Study, Kyushu University, Fukuoka (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde von der Kommission der Europäischen Gemeinschaften gefördert (Contract No. SC1-CT90-0462-(BRMD)). H. S. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für das einjährige Forschungstipendium 1991–1992.

des Kations konvergieren, und von Photoelektronenspektren deutet eher auf eine Beibehaltung der planaren Struktur im Kation hin^[6]. Eine genaue Aussage zur Grundzustandsgeometrie ist damit jedoch wegen der geringen Auflösung der konventionellen Photoelektronen (PE)-Spektroskopie nicht möglich. In dieser Arbeit werden erstmals vollständig rotationsaufgelöste ZEKE-PE-Spektren (Zero Kinetik Energy) vorgestellt, durch deren Analyse die Symmetriegruppe und die Struktur des Kations bestimmt werden konnten.

Im neutralen Grundzustand S_0 des Benzolmoleküls ist die π -Elektronen-Konfiguration $(a_{2u})^2 (e_{1g})^4$ und damit ${}^1A_{1g}$. Beim Übergang zum Kation wird ein Elektron aus einem bindenden, entarteten e_{1g} -Orbital entfernt. Der resultierende Ionengrundzustand D_0 ist entartet (${}^2E_{1g}$). Die mit der elektronischen Entartung verbundene Jahn-Teller-Kopplung bewirkt eine Verzerrung entlang einer nicht totalsymmetrischen Normalkoordinate, die die Entartung aufhebt^[7, 8]. Modellrechnungen sagen daher für das Kation eine D_{2h} -Symmetrie voraus, wobei sich drei äquivalente Strukturen ergeben^[5]. Diese Verzerrung nach D_{2h} läßt sich in der Matrix bei tiefen Temperaturen experimentell nachweisen. So wurde in ESR-Spektren von $C_6H_6^+$ in einer Freonmatrix bei 4.2 K eine an C(1) und C(4) erhöhte, bei Temperaturen über 100 K jedoch eine äquivalente Spindichte bestimmt^[9]. Es stellt sich also die Frage, ob die D_{2h} -Struktur statisch vorliegt und bei höherer Temperatur durch Stöße in der Matrix destabilisiert wird oder ob die dynamische D_{2h} -Struktur durch das Matrixgitter stabilisiert wird. Bei schwacher Jahn-Teller-Kopplung ist die Stabilisierungsenergie für die gestörte Symmetrie geringer als die Nullpunktsschwingungsenergie der Jahn-Teller-aktiven Mode. Isoliert, d. h. unter stoßfreien Bedingungen, würde das Kation dynamisch die drei äquivalenten D_{2h} -Strukturen durchlaufen und der Grundzustand des Kations wäre weiterhin in der Symmetriegruppe D_{6h} zu beschreiben^[10]. Bei starker Jahn-Teller-Kopplung würde das Kation statisch in einer der drei äquivalenten Strukturen verweilen, es müßte also in D_{2h} beschrieben werden.

Einen Zugang zur eindeutigen Bestimmung der Struktur des isolierten, ungestörten Kations ermöglichen rotationsaufgelöste Photoelektronenspektren, wie sie in dieser Arbeit vorgestellt werden. Anhand der auftretenden Rotationsübergänge kann in Verbindung mit gruppentheoretischen Überlegungen entschieden werden, welche Symmetrie das Kation hat. Die Kenntnis der Struktur und der Symmetrie des isolierten Benzol-Kations ist nicht nur für die Überprüfung quantenchemischer Modellrechnungen wünschenswert, sondern hat auch für die Organische Chemie eine nicht unerhebliche grundsätzliche Bedeutung.

Da übliche Methoden der Ionenspektroskopie, wie etwa Laser-induzierte Fluoreszenz, wegen der extrem geringen Fluoreszenzausbeuten auf das Benzol-Kation nicht anwendbar sind, bietet sich als Untersuchungsmethode die rotationsaufgelöste PE-Spektroskopie an. Seit einigen Jahren ist mit der ZEKE-PE-Spektroskopie eine Methode etabliert, die eine hochauflösende Spektroskopie ($0.2\text{--}0.4\text{ cm}^{-1} \approx 25$ bis $50\text{ }\mu\text{eV}$) von Molekülionen ermöglicht^[11–14] und seit kurzem auch für die Untersuchung der Mikrosolvatation größerer molekularer Cluster angewendet wird^[15, 16]. Die ZEKE-PE-Spektroskopie von Molekülen und das ZEKE-Photodetachment von Anionen^[17] haben inzwischen als spektroskopische Methoden der Chemie Anerkennung gefunden^[18–20]. Für größere Moleküle ist besonders die Kombination mit einem Überschallmolekularstrahl geeignet. Die starke Abkühlung der inneren Freiheitsgrade führt hier zu einer wesentlich größeren Selektivität der Anregung und zur Vereinfachung der Spektren.

Das Benzolmolekül ist ein flacher, symmetrischer Rotor, dessen Rotationsenergie in erster Näherung durch die beiden

Konstanten B und C und die Quantenzahlen J und K beschrieben wird. Die Quantenzahl J beschreibt den Gesamtdrehimpuls des Moleküls, K seine Projektion auf eine molekülfeste Quantisierungsrichtung, die Symmetrieachse höchster Zähligkeit. In einem vibronisch oder elektronisch entarteten Zustand ist zusätzlich der Einfluß des vibronischen bzw. elektronischen Drehimpulses auf die Rotationsenergie zu berücksichtigen. Diese Coriolis-Kopplung wird durch die Konstante ζ_{eff} beschrieben^[8].

Die Benzolmoleküle wurden in einem Zweiphotonen-Zweifarb-Verfahren über den ersten elektronisch angeregten Zustand $S_1\ 6^1$ als resonanten Zwischenzustand ionisiert (das Symbol 6^1 bezeichnet hier einen Schwingungszustand, bei dem die Normalschwingung ν_6 mit einem Quant angeregt ist). Mit dem ersten Laser wurde ein rovibronischer Zustand im $S_1\ 6^1$ selektiert und von diesem aus mit dem zweiten Laser ionisiert. Je nach Symmetrie des Zwischenzustands erreicht man unterschiedliche rovibronische Zustände des Ions. Die Beibehaltung der Symmetrie der Kernspinwellenfunktion beim Übergang sowie Symmetrierauswahl- und Drehimpulskopplungsregeln schränken die Zahl der möglichen Übergänge stark ein. Aus der Zuordnung der Übergänge und aus den auftretenden Rotationsprogressionen (=Abstände zwischen den Banden der Rotationsfeinstruktur) läßt sich somit auf die Symmetrie und die Struktur des Kations schließen.

Abbildung 1 zeigt die Spektren für die Übergänge aus den Zwischenzuständen $S_1\ 6^1$ ($J' = 1, K' = 1, +l$) und $S_1\ 6^1$ ($J' = 2, K' = 2, +l$), wobei die Zuordnung der Rotationszustände im Zustand $S_1\ 6^1$ nach Lit.^[24b] erfolgte. Auffälligstes

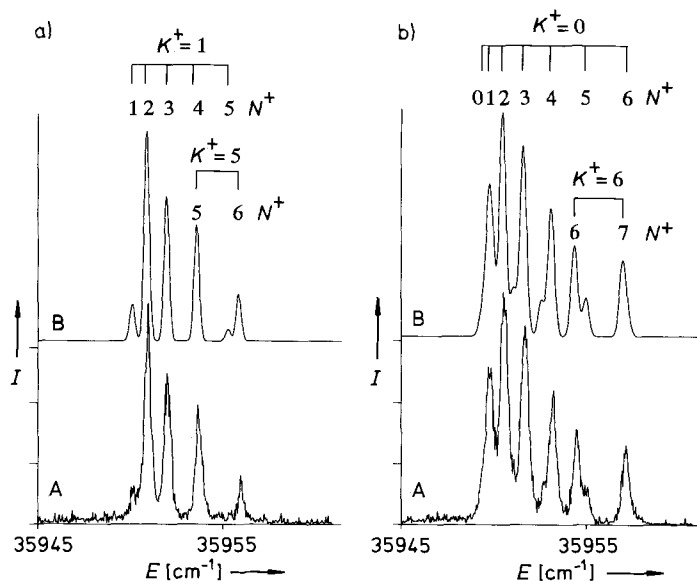


Abb. 1. Gemessene (A) und simulierte ZEKE-Spektren (B) der Übergänge $D_0\ 2E_{1g} \leftarrow S_1\ 6^1\ 1E_{1u}$ ($J' = 1, K' = 1, +l$) (a) und $D_0\ 2E_{1g} \leftarrow S_1\ 6^1\ 1E_{1u}$ ($J' = 2, K' = 2, +l$) (b). Für die Simulation wurden gaußförmige Banden mit einer Breite von 0.3 cm^{-1} (FWHM = Halbhöhenbreite) angenommen. Die Intensitäten I der ZEKE-Signale sind den Messungen entnommen. E = Energie des ionisierenden Lasers.

Merkmal ist das Auftreten von Progressionen in der Gesamtdrehimpulsquantenzahl N^+ (ohne Elektronenspin) des Ionenrumpfes. Beim Übergang zwischen gebundenen Zuständen gelten als Auswahlregeln $\Delta J = 0, \pm 1$ und $\Delta K = 0, \pm 1$. Hier jedoch, beim Übergang von einem gebundenen in einen ungebundenen Zustand, kann das austretende Elektron je nach Partialwellenfunktionsstyp (s, p, d, \dots) durch Vektorkopplung für den Drehimpulsausgleich sorgen und so höhere Rotationsüberträge auf den Ionenrumpf ermöglichen^[21, 22].

Ein Modell zur Erklärung der beobachteten Übergänge erhält man aus folgender Überlegung: Ausgehend von der rovibronischen Symmetrie des Zwischenzustands wird zunächst die in einem Einphotonenübergang erreichbare Symmetrie des Endzustands bestimmt. Die Symmetrie dieses Zustands setzt sich zusammen aus der rovibronischen Symmetrie des Ionenrumpfes und der Symmetrie des austretenden Elektrons. Da sich die Symmetrie der Kernspinwellenfunktion beim Übergang nicht ändert, ist die rovibronische Symmetrie des Ionenrumpfes und damit auch die Symmetrie des austretenden Elektrons festgelegt. Aus der Korrelation der Symmetriegruppe des Kations mit der Gruppe $D_{\infty h}$ erhält man den Partialwellenfunktionsstyp des Elektrons und damit die möglichen Rotationszustände des Ionenrumpfes^[22]. Dabei werden diejenigen Übergänge am stärksten sein, bei denen die Partialwellenfunktionen des ZEKE-Elektrons zu Symmetrien korrelieren, die bei einem rein elektronischen Übergang erlaubt sind. Bei D_{6h} -Symmetrie des Benzol-Kations ist das die Symmetriespezies e_{2g} mit den Partialwellenfunktionen $|l=2, \lambda=2\rangle$, $|l=4, \lambda=2\rangle$ und $|l=4, \lambda=4\rangle$ (λ ist die Projektion des Bahndrehimpulses l des ZEKE-Elektrons auf die Achse höchster Symmetrie). Analog erhält man für D_{3h} die Spezies e' mit der zusätzlichen Partialwellenfunktion $|l=1, \lambda=1\rangle$ sowie für D_{2h} die Spezies $a_g + b_{1g}$ mit der zusätzlichen Partialwellenfunktion $|l=0, \lambda=0\rangle$. In allen drei Fällen sind nur die jeweils niedrigsten Partialwellenfunktionen von s bis g betrachtet. Eine Bestimmung der Symmetrie des Kations gelingt also über die Zuordnung der im ZEKE-PE-Spektrum auftretenden Rotationsübergänge. Legt man das obige Modell zugrunde, so sind sämtliche Linien mit der Annahme von D_{6h} -Symmetrie konsistent. Keine der bei D_{3h} oder D_{2h} wegen der zusätzlich möglichen Partialwellenfunktionen zu erwartenden starken Linien tritt in den Spektren auf. Das Benzol-Kation ist im elektronischen Grundzustand somit in der Symmetrie D_{6h} zu beschreiben. Daraus muß geschlossen werden, daß die Stabilisierung durch die Jahn-Teller-Verzerrung geringer ist als die Energie der Nullpunktsschwingung und die durch sie induzierte Symmetriereduktion daher keinen Einfluß auf die beobachtbaren Rotationsübergänge hat.

Ausgehend von zehn Rotationszuständen im P- und R-Zweig des Zwischenzustands $S_1\ 6^1$ konnten 44 Linien im ZEKE-PE-Spektrum zugeordnet werden. Damit war eine Anpassung der Rotationskonstanten des Benzol-Kations nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate möglich^[23]. Die Standardabweichung von 0.034 cm^{-1} beträgt nur etwa ein Achtel der Signalbreite und ist ein Indiz für die gute Qualität der Anpassung. In Tabelle 1 sind die Konstanten zusammen mit den Werten für den Grundzustand S_0 und den Zwischenzustand $S_1\ 6^1$ des Neutramoleküls aufgeführt^[24]. Vergleicht man die Grundzustandskonstanten des neutralen und des ionisierten Moleküls, so fällt auf, daß der Benzolring durch das Entfernen eines Elektrons nur sehr wenig beeinflußt wird. Speziell die Werte der Rotationskonstanten C , korrespondierend zum Trägheitsmoment bezüglich der zum Ring senkrechten Achse, sind fast gleich.

Tabelle 1. Spektroskopische Konstanten für den Grundzustand $S_0\ ^1A_{1g}$ und den angeregten Zustand $S_1\ 6^{11}E_{1u}$ (Γ_{ev}) von Benzol sowie für den Grundzustand $D_0\ ^2E_{1g}$ des Kations bei einer Anpassung ohne die Einschränkung $C = B/2$.

	S ₀ [24]	S ₁ 6 ¹ [24]	D ₀ [a]
B [cm ⁻¹]	0.18977389	0.1817904	0.18912 ± 0.00056
C [cm ⁻¹]	0.0948637	0.0908482	0.09494 ± 0.00022
ζ_{eff}	0	-0.57873	0.4534 ± 0.0065

[a] Diese Arbeit.

Eine geringfügige Kontraktion oder Expansion des Ringes bei der Ionisation ist mit den Fehlergrenzen vereinbar. Die Abweichung von der Planaritätsbedingung $C = B/2$ liegt innerhalb der für die Rotationskonstanten des Kations angegebenen Fehlergrenzen. Dies ist konsistent mit der bereits festgestellten Symmetrie D_{6h} , die eine planare Struktur voraussetzt. Die Rotationskonstanten wurden daher zusätzlich auch unter der Voraussetzung der Gültigkeit der Planaritätsbedingung angepaßt und den so erhaltenen Konstanten der Vorzug gegeben. Diese Werte sind in Tabelle 2 aufgeführt und den Ergebnissen einer ab-initio-Rechnung gegenübergestellt^[5]. Beide Wertepaare deuten auf eine Verlängerung der

Tabelle 2. Spektroskopische Konstanten des Benzol-Kations im Grundzustand $D_0 \ ^2E_{1g}$ bei einer Anpassung mit der Einschränkung $C = B/2$ verglichen mit den aus den Bindungslängen einer ab-initio-Rechnung abgeleiteten Werten.

	D ₀ [a]	Rechnung [5]
B [cm ⁻¹]	0.18956 ± 0.00034	0.18844
C [cm ⁻¹]	0.09478 ± 0.00017	0.09422
ζ_{eff}	0.4543 ± 0.0066	–

[a] Diese Arbeit.

Ringbindungen hin, was auch der chemischen Intuition nach dem Entfernen eines Elektrons aus einem bindenden Orbital entspricht. Allerdings ist die experimentell ermittelte Ausdehnung von ungefähr 0.1 % um etwa einen Faktor 5 geringer, als von der Theorie vorhergesagt wird. Die Bindungsstärke im Benzolmolekül wird anscheinend durch die Entfernung eines der vier e_{1g} -Elektronen weniger als bisher angenommen beeinflusst. Eine genaue Aussage über die C-C- und die C-H-Bindungslängen ist erst nach der zusätzlichen Messung des perdeuterierten Benzols C_6D_6 möglich.

Experimentelles

Das Prinzip der ZEKE-PE-Spektroskopie beruht auf dem Abzug von Elektronen aus dem Ionisationsvolumen mit einem zeitlich gegenüber dem Ionisationsvorgang verzögerten elektrischen Puls. Zwei etwas unterschiedliche Varianten der Methode werden mittlerweile angewendet. Bei der ersten Variante werden freie Elektronen mit verschwindend geringer kinetischer Eigenenergie detektiert. Bei der zweiten, hier angewendeten werden hochliegende, langlebige Ryd-

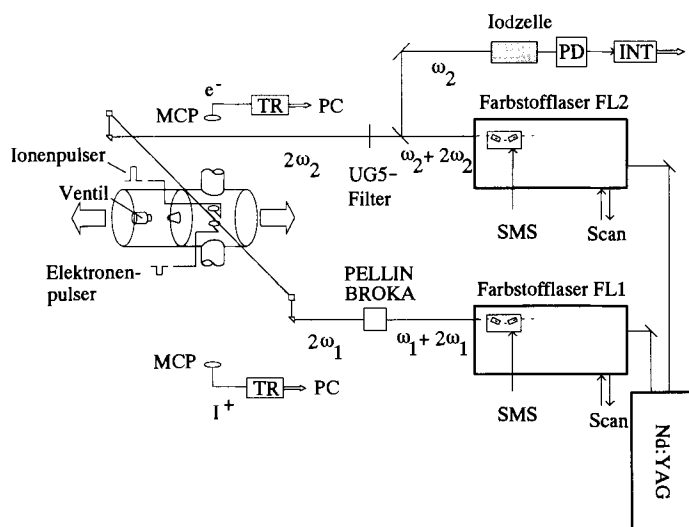


Abb. 2. Experimenteller Gesamtaufbau: MCP: Multikanalplatten, TR: Transientenrekorder, PC: Meßrechner HP QS/20, PD: Photodiode, INT: Integrator, SMS: Schrittmotorsteuerung für Frequenzverdopplerkristall.

berg-Zustände, die aufgrund ihrer hohen Hauptquantenzahl $n > 150$ eine Lebensdauer im μs -Bereich haben, nach der Verzögerungszeit feldionisiert und die entstandenen Elektronen zeitlich aufgelöst nachgewiesen (Pulsed Field Ionization, PFI). Eine genaue Beschreibung der Methode findet sich in [13, 25]. Bei den hier vorgestellten PFI-ZEKE-Messungen wurde eine Energieauflösung von ca. 0.25 cm^{-1} erreicht.

Benzoldampf (Aldrich, 99%) mit einem Dampfdruck von ca. 70 mbar wird zusammen mit 4 bar Argon (Messer-Griesheim, 4.5) mit Hilfe eines Piezoventils (Düsendurchmesser 500 μm) gepulst ins Vakuum expandiert. Aus dem so entstandenen Überschallmolekularstrahl wird vor dem Eintritt in das Ionisations- und Abzugsvolumen der zentrale Bereich mit einem kegelförmigen Skimmer herausgeschält. Das Lasersystem für die Ionisation der Benzolmoleküle ($1 + 1'$ -resonanzverstärkte Zweiphotonen-Zweifarbionisation) besteht aus zwei Farbstofflasern (Lumonics HD-500), die von einem Nd-YAG-Laser (Continuum NY-82/20) gepumpt werden. Die beiden Laserstrahlen durchlaufen das Ionisationsvolumen antiparallel und treffen dort auf den Molekularstrahl. Mit einem gegenüber dem Lichtpuls zeitlich verzögerten Abzugspuls werden die Photoelektronen in Richtung der Detektoren beschleunigt und dort zeitaufgelöst nachgewiesen (Abb. 2). Das ZEKE-Signal in Abhängigkeit von der Laserwellenlänge gibt Aufschluß über die rovibronischen Zustände des ionisierten Moleküls.

Eingegangen am 16. November 1992 [Z 5687]

- [1] O. Ermer, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 791–793; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 782.
- [2] R. Janoschek, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1332; R. Janoschek, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1298.
- [3] M. Oldani, R. Widmer, G. Grassi, A. Bauder, *J. Mol. Struct.* **1988**, 190, 31–40.
- [4] a) E. Riedle, J. Pliva, *Chem. Phys.* **1991**, 152, 375–389; b) persönliche Mitteilung von E. Riedle (Garching).
- [5] K. Raghavachari, R. C. Haddon, T. A. Miller, V. E. Bondybey, *J. Chem. Phys.* **1983**, 79, 1387–1395.
- [6] A. W. Potts, W. C. Price, D. G. Streets, T. A. Williams, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1972**, 54, 168–181.
- [7] H. A. Jahn, E. Teller, *Proc. R. Soc. London A* **1937**, 161, 220.
- [8] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. III*, Van Nostrand, Princeton, USA, **1966**.
- [9] M. Iwasaki, K. Toriyama, K. Nunome, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 320–322.
- [10] S. R. Long, J. T. Meek, J. P. Reilly, *J. Chem. Phys.* **1983**, 79, 3206–3219.
- [11] K. Müller-Dethlefs, M. Sander, E. W. Schlag, *Z. Naturforsch. A* **1984**, 39, 1089–1091.
- [12] W. Habenicht, G. Reiser, K. Müller-Dethlefs, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 4809–4820.
- [13] K. Müller-Dethlefs, E. W. Schlag, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1991**, 42, 109–136.
- [14] D. Rieger, G. Reiser, K. Müller-Dethlefs, E. W. Schlag, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 12–14.
- [15] G. Reiser, O. Dopfer, R. Lindner, G. Henri, K. Müller-Dethlefs, E. W. Schlag, S. D. Colson, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 181, 1–4.
- [16] O. Dopfer, G. Lembach, T. G. Wright, K. Müller-Dethlefs, *J. Chem. Phys.*, im Druck.
- [17] R. Metz, S. Bradforth, D. Neumark, *Adv. Chem. Phys.* **1992**, 81, 1–61.
- [18] E. R. Grant, M. G. White, *Nature* **1991**, 354, 249–250.
- [19] G. Drechsler, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1992**, 40, 20–22.
- [20] *Römpf Chemie Lexikon*, 9. Aufl. (Hrsg.: J. Falbe, M. Regitz), Thieme, Stuttgart, **1992** (Stichwort ZEKE-Spektroskopie).
- [21] H. Rudolph, V. McKoy, S. N. Dixit, *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 2570–2574.
- [22] K. Müller-Dethlefs, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 4821–4839.
- [23] Für die hilfreiche Zusammenarbeit beim Entwickeln des Anpassungsprogramms für ZEKE-Übergänge möchten wir uns bei E. Riedle (Garching) bedanken.
- [24] a) M.-L. Junttila, J. L. Domenech, G. T. Fraser, A. S. Pine, *J. Mol. Spectrosc.* **1991**, 147, 513–520; b) E. Riedle, T. Knittel, T. Weber, H. J. Neusser, *J. Chem. Phys.* **1989**, 91, 4555–4563. c) Die in Tabelle 1 angegebenen Rotationskonstanten für den Zustand S_1 6^1 sind gegenüber den in [24b] genannten geringfügig geändert, da die genaueren Werte für den Zustand S_0 aus Lit. [24a] berücksichtigt werden konnten: E. Riedle, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [25] G. Reiser, W. Habenicht, K. Müller-Dethlefs, E. W. Schlag, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 152, 119–123.

Die Siebenkomponentenreaktion

Von Alexander Dömling und Ivar Ugi*

Professor Friedrich Asinger zum 90. Geburtstag gewidmet

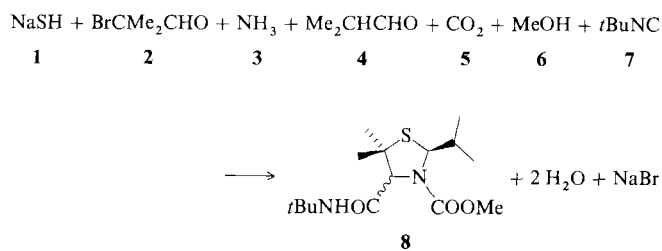
Eintopfreaktionen, in deren Verlauf sich aus mindestens drei verschiedenen Ausgangsstoffen Produkte bilden, die wesentliche Teile der Ausgangsstoffe enthalten, nennen wir Multikomponentenreaktionen (MCR). Diese Bezeichnung umfaßt Reaktionen, an denen mindestens drei verschiedene funktionelle Gruppen beteiligt sind, von denen sich aber einige auch im selben Edukt befinden können. Der MCR entsprechen generell Sequenzen bimolekularer Reaktionsschritte, die nach dem Reißverschlußprinzip verlaufen, d. h. jeder Reaktionsschritt ist Voraussetzung für den darauffolgenden. Die bekanntesten Beispiele für MCR sind die α -Aminoalkylierungen^[1], zu denen beispielsweise die Mannich-Kondensation^[2], die Bucherer-Bergs-Reaktion^[3] und formal auch die Eintopfsynthese der α -Ferrocenylalkylamine^[4] gehören, sowie die Passerini- und Ugi-Reaktion (Vierkomponentenkondensation, 4CC)^[5]. Ein neueres Beispiel für MCR ist die Pauson-Khand-Reaktion^[6].

MCR haben gegenüber anderen Aufbaureaktionen erhebliche Vorteile, denn sie sind letzteren bezüglich des Arbeits-, Zeit- und Materialaufwandes meist überlegen.

Bei der Fünfkompontenten-kondensation (5CC) von primären Aminen, Aldehyden, Kohlendioxid, Alkoholen und Isocyaniden zu α -Acylaminocarbonsäureamiden^[7] wurde bisher die höchste Zahl verschiedener Komponenten kondensiert. Die in Lit.^[7] genannte Ugi-Reaktion ist eine 4CC, bei der eine der Komponenten, nämlich der Kohlensäuremonoester, aus zwei Ausgangsstoffen, Alkohol und Kohlendioxid, entsteht.

Welches ist die Maximalzahl an verschiedenen Ausgangsstoffen, die sich in einer MCR umsetzen lassen^[8]? Unseres Erachtens ist es kaum vorstellbar, MCR mit mehr als sieben Reaktionspartnern zu realisieren.

Durch Kombination einer Asinger-Kondensation^[9], deren α -Mercaptoaldehydkomponente aus einem α -Halogenaldehyd und SH^- gebildet wird, mit einer 4CC eines Kohlensäuremonoesters gemäß Schema 1 gelingt es, sieben verschiedene Ausgangsstoffe in 43% Ausbeute zum Produkt **8** (siehe Experimentelles) zu kondensieren (Siebenkomponentenreaktion, 7CR).



Schema 1. Bruttogleichung der 7CR.

Hierbei bildet sich aus Natriumhydrogensulfid **1** und α -Bromisobutyraldehyd **2** zunächst **9**, das mit Ammoniak **3** und Isobutyraldehyd **4** eine Asinger-Kondensation zu **10** ergibt (Schema 2). Aus Kohlendioxid **5**^[10] und Methanol **6** entsteht im Gleichgewicht **11**^[11]. Das Thiazolin **10** wird von **11** zu **12** protoniert, das sich gemeinsam mit **13** an *tert*-Butylisocyanid **7** zum α -Addukt **14** anlagert, welches sich durch *O,N*-Acylwanderung zu **8** (siehe Experimentelles) um-

[*] Prof. Dr. I. Ugi, Dipl.-Chem. A. Dömling
Organisch-chemisches Institut I der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching