

Die Schmelzpunkte der meisten cyclischen Oligomere (Tabelle 1) liegen weit über dem des entsprechenden linearen Polyamids (225 °C), sinken jedoch mit steigender Ringgröße und erreichen den Wert des Polymers erst bei mehr als 280 Ringatomen. Dies ist im Hinblick auf die Verwendung von Makrocyclen als molekular einheitliche Modelle für die Kettenfaltung in Polymeren von Bedeutung.

Tabelle 1. Cyclische Oligoamide der α -Aminocapronsäure mit 1–40 Monomereinheiten (n).

n	Ringgröße	M	FD-MS		Schmp. [°C]
			[M^+]	[$M^+ + Na$]	
1	7	113.2			69.5
2	14	226.3			348
4	28	452.6	226	249	256–257
6	42	679.0	452	475	260
8	56	905.3	678	701	253
10	70	1131.6	904	927	258
12	84	1357.9	1130	1153	261–262
14	98	1584.2	1356	1379	261–263
16	112	1810.6	1582	1606	260–261
18	126	2036.9	1808	1831	258–260
20	140	2263.2	2036	2060	257
22	154	2489.5	2261	2284	248–250
24	168	2715.9	[a]		254
26	182	2942.2	[a]		248–250
28	196	3168.5	[a]		249–250
30	210	3394.8	[a]		246
32	224	3621.1	3392	3315	234
34	238	3847.4	[a]		228–230
36	252	4073.8	[a]		229–231
38	266	4300.1	[a]		229–231
40	280	4526.4	4527	4552	229

[a] Die Identifizierung extrem großer Ringe mit $n > 20$ erfolgte auch durch Auftragung des Elutionsvolumens bei der HPLC-Analyse gegen $\lg M$, bei der die Werte aller Ringe erwartungsgemäß auf einer Geraden liegen; die Werte der entsprechenden linearen Oligoamide liegen auf einer Geraden mit deutlich unterschiedlicher Steigung. Die IR-Spektren stimmen mit den angegebenen Strukturen überein. Sie gleichen sich mit zunehmender Ringgröße an und sind ab $n = 12$ identisch.

Intrapolymer Umsetzungen unter Bildung von cyclischen Oligomeren finden bereits zu Anfang der Reaktion statt. Sehr große Ringe entstehen hauptsächlich bei langen Reaktionszeiten (etwa 48 h). Erste Versuche zur Cyclisierung an vernetzten Polystyrolen mit sehr geringer Beladung ($0.024 \text{ mmol g}^{-1}$ Boc-di- α -aminocaproyl-Polymer), also einer etwa 40mal höheren Verdünnung auf dem Träger, lieferten erwartungsgemäß nicht mehr die extrem großen Ringe, zeigten aber trotzdem einen bemerkenswert hohen Grad an intrapolymeren Reaktionen unter Bildung von cyclischen Oligomeren mit bis zu zehn Monomereinheiten, entsprechend einer viermaligen Oligomerisierung^[11]. Bei allen Cyclisierungen auf dem Träger werden bei gleicher Konzentration wie in Lösung deutlich höhere Oligomerisierungsgrade erreicht. Offenbar liegen bei trägergebundenen Ketten im Polymerknäuel bestimmten Stellen höhere Konzentrationen an aufgepfropften Oligoamiden vor als in homogener Lösung.

Unsere Ergebnisse zeigen damit, daß Cyclisierungen an polymeren Trägern weniger zur Synthese kleinerer cyclischer Monomere geeignet sind als zur Herstellung von sehr großen Ringen mit weit über 100 Ringatomen. Solche Ringgrößen konnten bisher nur bei einigen Cycloalkanen durch Hydrierung von makrocyclischen Oligoalkinen erhalten werden^[12]. Ihre leichte Synthese durch Oligomerisierung von α,ω -Dialkinen nach Sondheimer et al.^[13] beruht auf dem Prinzip der „starren Gruppen“, das durch drastische Einschränkung der konformativen Flexibi-

lität der gebildeten Oligomerketten bei geeigneter Konformation den Ringschluß begünstigt. Die von uns entwickelte Methode zur Synthese sehr großer Ringe mit mehreren Hundert Ringatomen durch Cyclisierung polymergebundener Ketten an wenig vernetzten, stark beladenen Trägern läßt sich dagegen auch auf konformativ hochbewegliche Ketten anwenden, z.B. auf längere Oligoamide unter Bildung noch größerer Ringe.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die bisher verwendeten polymeren Träger bei relativ geringer Vernetzung eben nicht so starr sind, daß eine tatsächliche sterische Isolierung funktioneller Gruppen erreicht wird, sofern nicht die Reaktionen schneller erfolgen als sich die Polymerketten bewegen. Das Auftreten umfangreicher intrapolymerer Reaktionen zeigt vielmehr, daß die Synthese an Trägern eben keine Synthese an fester Phase ist, sondern an hochsolvatisierten, flexiblen Polymerkettenabschnitten stattfindet.

Eingegangen am 14. Januar,
veränderte Fassung am 30. Mai 1994 [Z 6619]

- [1] J. I. Crowley, H. Rapoport, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 135.
- [2] W. D. Bonds, C. H. Brubaker, E. Chandrasekaran, C. Gibbons, R. H. Grubbs, L. C. Kroll, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2128.
- [3] S. Mazur, P. Jayalekshmy, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 677.
- [4] C. C. Leznoff, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 327.
- [5] M. Fridkin, A. Patchornik, E. Katachalski, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4646.
- [6] E. Flanigan, G. R. Marshall, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2403.
- [7] M. Rothe, A. Sander, W. Fischer, W. Mästle, B. Nelson, *Proc. Am. Pept. Symp.* **5th**, 1977 **1977**, 506.
- [8] A. R. Mitchell, R. B. Merrifield, *Proc. Am. Pept. Symp.* **9th** 1985 **1985**, 289.
- [9] M. Rothe, F. W. Kunitz, *Liebigs Ann. Chem.* **1957**, 609, 88.
- [10] H. Zahn, H. Determann, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 2176.
- [11] N. Huppmann, Diplomarbeit, Universität Ulm, **1992**.
- [12] K. S. Lee, G. Wegner, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1985**, *6*, 203.
- [13] F. Sondheimer, Y. Amiel, R. Wolovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4600.

Spektroskopie von matrixisoliertem 2-Adamantyliden, einem Dialkylcarben mit Singulett-Grundzustand**

Thomas Bally*, Stephan Matzinger, Leo Truttmann, Matthew S. Platz* und Scott Morgan

Die Bestimmung der Multiplizität des Grundzustands von Carbenen (Singulett, S, oder Triplett, T) ist für die synthetische wie auch für die mechanistische und die theoretische Chemie von grundlegender Bedeutung. Im Falle von Triplett-Carbenen, die unter kryogenen Versuchsbedingungen stabil sind, ist diese Aufgabe meist einfach zu lösen, da solche Carbene durch ESR-Spektroskopie eindeutig nachgewiesen werden können. Außerdem kann mit der gleichen Methode festgestellt werden, ob der

[*] Prof. T. Bally, Dipl.-Chem. S. Matzinger, L. Truttmann
Institut de Chimie Physique de l'Université de Fribourg
Pérolles, CH-1700 Fribourg (Schweiz)
Fax: Int. + 37/826488; e-mail: Thomas.Bally@unifr.ch

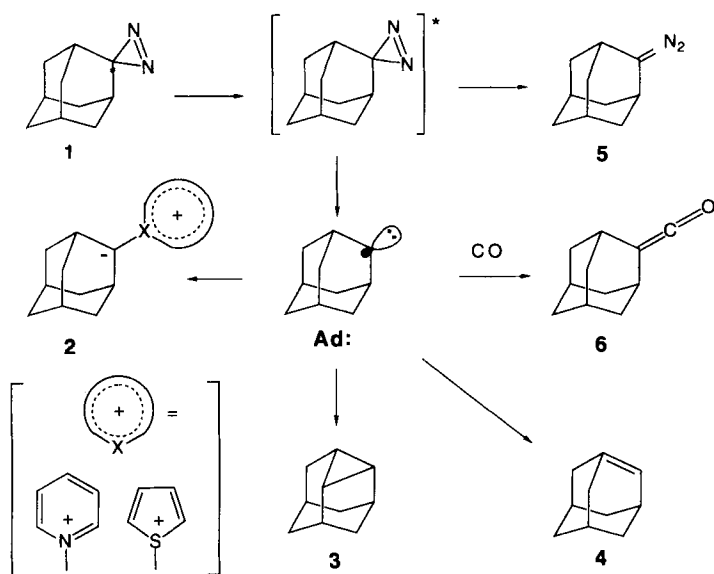
Prof. M. S. Platz
Department of Chemistry, The Ohio State University
120 West 18th Avenue, Columbus, OH 43210-1173 (USA)
Fax: Int. + 614/2921685; e-mail: mplatz@magnus.acs.ohio-state.edu
Dr. S. Morgan
Department of Chemistry, Dana College
Blair, NE 68008 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt-Nr. 20.34071-92) und von der National Science Foundation der USA (No. CHE-8814950) gefördert.

Triplettzustand der Grundzustand des Carbens ist oder ob er bei der Temperatur des Experiments ausgehend von einem Singulett-Grundzustand populiert wird^[1]. Umgekehrt ist das Ausbleiben eines Triplett-ESR-Signals aber kein Beweis dafür, daß ein Carben einen Singulett-Grundzustand hat, da es möglich ist, daß der Triplettzustand unter den experimentellen Bedingungen gar nicht gebildet wurde oder rasch zerfällt.

Dialkylcarbene stellen eine besondere Herausforderung dar, da sie – selbst bei Temperaturen nahe dem absoluten Nullpunkt – rasch durch 1,2- oder 1,3-Insertionsprozesse zu Olefinen bzw. Cyclopropanen abreagieren können^[2, 3]. Deshalb konnten bis vor kurzem nur Di-*tert*-alkylcarbene direkt (d. h. nicht als Abfangprodukte) nachgewiesen werden, und diese Carbene haben Triplett-Grundzustände^[4]. 1992 berichteten Sheridan et al. über die spektroskopische Identifizierung des ersten direkt beobachteten Singulett-Dialkylcarbens Dicyclopropylcarben^[5]. Hier ist die Wanderung des β -H-Atoms unterbunden, da wegen der hyperkonjugativen Wechselwirkung der Dreiring-Walsh-Orbitale mit dem unbesetzten p-Orbital die β -C-H-Bindungen senkrecht zu diesem gehalten werden^[6]. Dieselbe Wechselwirkung favorisiert auch den Singulettzustand und trägt eventuell zur kinetischen Stabilisierung des Carbens bei.

Eine ähnliche geometrische Konstellation liegt in 2-Adamantyliden **Ad:** vor, das demnach bei tiefen Temperaturen ebenfalls vor 1,2-H-Wanderung geschützt sein sollte. Die Photolyse von Adamantan-2-spiro-3'-diazirin **1** in mehreren Tieftemperatur-experimenten ergab keinen Hinweis auf ein Triplett-ESR-Spektrum. Dennoch konnte **Ad:** durch Olefine abgefangen werden, ebenso auch durch Pyridin und Thiophen, wobei Ylide vom Typ **2** gebildet wurden (Schema 1)^[7]. Da die Kinetik der Ylid-



Schema 1.

bildung unabhängig von der Konzentration an Sauerstoff (einem effizienten Abfangreagens für Triplett-Carbene) war, wurde geschlossen, daß **Ad:** einen Singulett-Grundzustand hat, wobei der Triplettzustand mindestens $4.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ höher in der Energie liegt^[7, 8]. Schließlich wurde kürzlich festgestellt, daß in β -Cyclodextrin eingeschlossenes **Ad:** bei Raumtemperatur spontan zu 2,4-Dehydroadmantan **3** umlagert^[9].

Wir berichten nun über die Spektroskopie von **Ad:** in Argonmatrices. Unsere Resultate bestätigen, daß **Ad:** einen Singulett-

Grundzustand aufweist. Insbesondere haben wir eine charakteristische Absorptionsbande von **Ad:** entdeckt, die von allgemeinem Nutzen für die Identifizierung von Alkylcarbenen mit Singulett-Grundzuständen sein dürfte.

Abbildung 1 illustriert anhand eines Differenzspektrums, wie durch 30 min Belichtung von **1** in einer Argonmatrix (10 K) die scharfen Banden des Diazirins bei 330–370 nm abnehmen und eine neue, breite Bande mit $\lambda_{\text{max}} \approx 620 \text{ nm}$ entsteht. Gleichzeitig

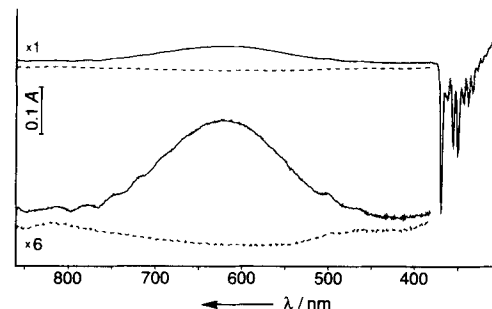


Abb. 1. UV/VIS-Differenzspektrum für die Bildung von **Ad:** durch Photolyse von **1** bei 365 nm (durchgezogene Linien) und für die anschließende Bleichung von **Ad:** bei $> 540 \text{ nm}$ (gestrichelte Linien). A = Absorbanz.

kann im IR-Spektrum die Zunahme einer Gruppe von intensiven Banden um 2050 cm^{-1} verfolgt werden, welche die Entstehung einer Diazogruppe anzeigen. Weitere 30 min Bestrahlung der so erhaltenen Probe mit $\lambda > 540 \text{ nm}$ führt zum Verschwinden der breiten Absorption im sichtbaren Spektralbereich und einiger der neuen Banden im IR-Spektrum (Abb. 2). Gleichzeitig entsteht dort eine neue Gruppe von Banden, die identisch mit denen von matrixisoliertem **3** sind. Dagegen bleiben die Banden der Diazoverbindung **5** bei dieser Operation unberührt.

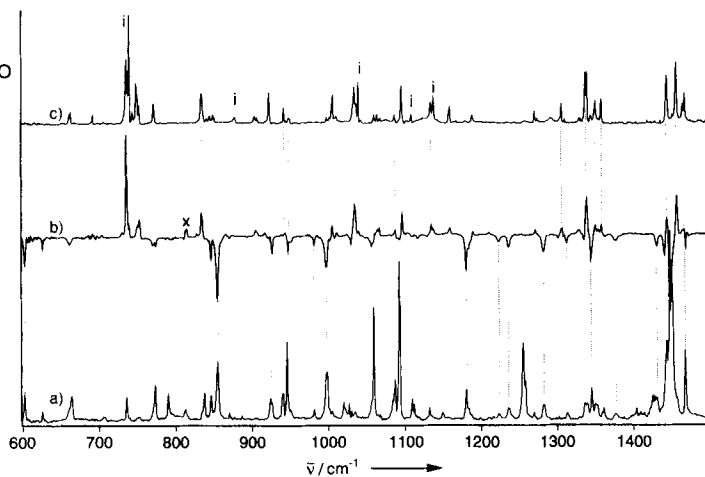


Abb. 2. a) IR-Spektrum nach vollständiger Photolyse von **1** bei 365 nm; b) Differenzspektrum nach der Photolyse der Probe zu Spektrum a bei $> 540 \text{ nm}$. Nach unten gerichtete Banden entsprechen gebleichtem **Ad:**, nach oben gerichtete (mit x markierten) zeigen neu gebildetes **3** an; c) IR-Spektrum einer authentischen Probe **3** (Mit i markierte Banden stammen von einer Verunreinigung).

Wird der **1** enthaltenden Matrix CO beigemischt, so führt dies zu einer teilweisen Verhinderung der Bildung der 620 nm-Bande bei der 365 nm-Photolyse (Abb. 3), wohingegen im IR-Spektrum zusätzlich zu den Diazoschwingungen neue Banden bei

2110 cm^{-1} , d. h. im Bereich der Keten-Gruppenfrequenzen, erscheinen. Wie in den Experimenten ohne CO konnte die 620 nm-Bande gebleicht werden, wobei wiederum – wenngleich in geringerer Ausbeute – **3** gebildet wurde. Im Gegensatz dazu führte thermisches Erweichen der CO-dotierten Argonmatrix bei 25 K zu einer Zunahme der Ketenbanden (statt derjenigen von **3**) bei Abnahme derer des primären Photoprodukts. Wird dagegen eine CO-freie Argonmatrix anschließend an die vollständige Photolyse von **1** erweicht, so sind keine spektroskopischen Veränderungen festzustellen.

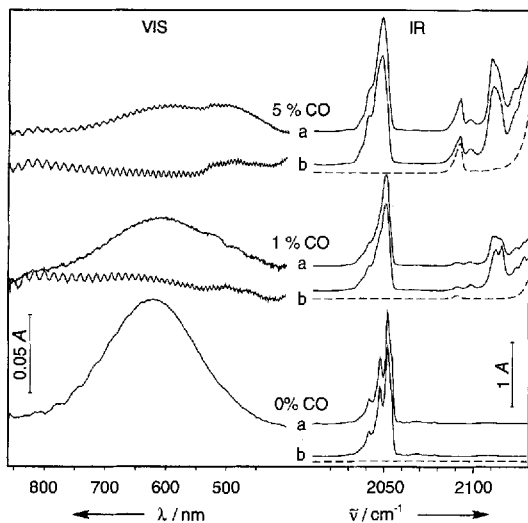


Abb. 3. Einfluß der CO-Konzentration auf die Ausbeute an **Ad:** und **6**, gezeigt anhand von Differenzspektren im sichtbaren und im IR-Bereich; die Spektren belegen auch das Entstehen der Diazov Verbindung **5**. Die Spektren **a** wurden nach vollständiger Photolyse von **1** bei 365 nm, die Spektren **b** nach anschließendem Aufwärmen der Matrix auf 25 K in 6 min aufgenommen (die gestrichelten IR-Spektren geben die Situation vor der 365 nm-Photolyse wieder).

Diese Resultate sind schlüssige Hinweise darauf, daß die photoinduzierte Umlagerung von **1** in Diazoadamantan **5** von der Bildung von **Ad:** begleitet wird. Sowohl das Auftreten des Ketens **6** in CO-dotierten Matrices (teilweise nach Erwärmen) als auch die photoinduzierte Umwandlung in **3**, ein bekanntes thermisches Umlagerungsprodukt von **Ad:** bei Raumtemperatur^[9], können am einfachsten dadurch erklärt werden, daß **Ad:** der Träger der 620 nm-Absorption und der IR-Banden ist, die parallel dazu entstehen und verschwinden.

Hinsichtlich der Grundzustandsmultiplizität von **Ad:** ist zu bemerken, daß Singulett-Dicyclopropylcarben eine ähnliche breite Absorptionsbande mit $\lambda_{\text{max}} = 490 \text{ nm}$ zeigt^[5] und daß $^1\text{CH}_2$ einen schwachen Übergang mit einer langen Schwingungsprogression aufweist, deren vertikale Komponente bei ca. 1.5 eV (820 nm) liegt^[10]. Dieser Übergang entspricht der Anregung eines Elektrons aus dem sp-hybridisierten Orbital des freien Elektronenpaares in das unbesetzte p-Orbital. Im Gegensatz dazu absorbiert $^3\text{CH}_2$, wie auch die bekannten Triplett-Dialkylcarbene, nicht oberhalb von 300 nm^[4, 11].

Wir haben zusätzlich ab-initio-CASSCF-Rechnungen^[12] am 1A_1 - und am 3B_1 -Zustand von **Ad:** sowie an den Isomeren **3** und **4** durchgeführt (Abb. 4). Nach diesen Rechnungen ist der Triplettzustand von **Ad:** zwar 3.1 kcal mol^{-1} stabiler als der Singulettzustand, doch ist bekannt, daß die Stabilität der Triplettzustände von Alkylcarbenen (gegenüber den entsprechenden Singulettzuständen) auf diesem Niveau der Theorie um ca. 6 kcal mol^{-1} überschätzt wird, ein Fehler, der erst bei Verwen-

dung großer Basissätze und aufwendiger Methoden zur Rückgewinnung der Korrelationsenergie korrigiert wird^[14, 15]. Wir sehen daher keinen Widerspruch zwischen diesem Resultat und der experimentellen Energiedifferenz von $\geq 4.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ zugunsten von $^1\text{Ad:}$ ^[8]. Hingegen zeigen die Rechnungen, daß sowohl **3** als auch **4** deutlich stabiler sind als **Ad:**, wobei die Umlagerung zu **3** exothermer ist, was das ausschließliche Auftreten dieses Produkts bei der Erzeugung von **Ad:** in β -Cyclodextrin erklären mag^[9]. Die [1,2]-H-Verschiebung zu **4** scheint dadurch verhindert zu werden, daß das unbesetzte p-Orbital in einer Position senkrecht zur wandernden C-H-Bindung gehalten wird.

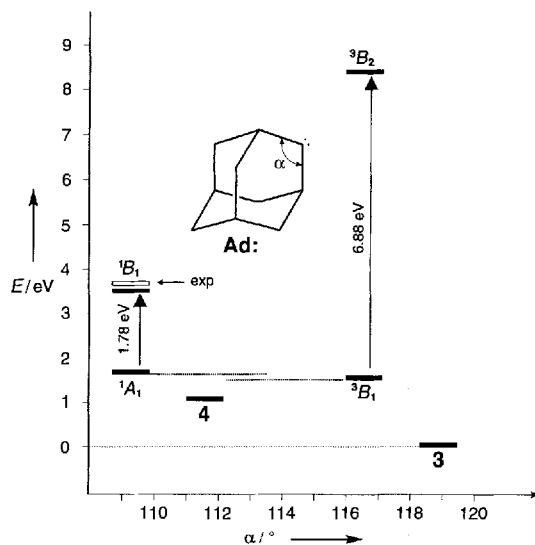


Abb. 4. Energieniveaudiagramm für **Ad:**, **3** und **4** aus 6-31G*/CASSCF-Rechnungen^[12]. Die ersten angeregten Zustände von Singulett- und Triplett-**Ad:** wurden mit dem CIS-Verfahren berechnet^[16].

Zusätzlich liefern CIS-Rechnungen^[16] eine vertikale Anregungsenergie für $^1\text{Ad:}$ von 1.78 eV (695 nm), wohingegen der erste angeregte Zustand von $^3\text{Ad:}$ erst bei 6.88 eV (180 nm) vorausgesagt wird (Abb. 4). Obwohl die Anregungsenergie für $^1\text{Ad:}$ ca. 0.2 eV zu niedrig vorausgesagt wird, kann kein Zweifel an der Zuordnung der Bande bei 620 nm zu $^1\text{Ad:}$ (und nicht zu $^3\text{Ad:}$) bestehen^[11]. Offensichtlich bewirkt Alkylsubstitution keine größere Verschiebung in diesem Übergang, und es ist daher anzunehmen, daß andere Dialkylcarbene mit Singulett-Grundzuständen ähnliche Banden aufweisen sollten, was ihre Identifizierung erleichtern dürfte.

Experimentelles

1 wurde entsprechend Literaturvorschrift hergestellt^[18]. Eine Probe von **3** wurde uns freundlicherweise von Prof. Udo Brinker (State University of New York in Binghamton) zur Verfügung gestellt, der uns auch Einblick in unveröffentlichte Resultate gewährte. Die Apparaturen und das Vorgehen bei den Matixisolationsexperimenten wurden bereits ausführlich beschrieben^[19]. 0.1 Torr **1** (entsprechend ungefähr dem Gleichgewichtsdampfdruck dieser Substanz bei Raumtemperatur) wurden mit 100 Torr Argon in einem Vorratsgefäß von 2.2 L gemischt, aus dem über ca. 2 h 80 Torr (entsprechend ca. 10 mmol Argon) auf ein bei 20 K gehaltenes CsI-Fenster aufgedampft wurden. Die Photolyse von **1** erfolgte mit einer 200 W-Hg-Xe-Mitteldrucklampe durch ein 365 nm-Interferenzfilter. Für die Umwandlung **1** → **3** wurde eine Argon-Plasmalampe mit einem 540 nm-Tiefpaßfilter verwendet. Die Rechnungen wurden mit dem 6-31G*-Basissatz unter Verwendung der Programmpakete GAUSSIAN92^[17] und GAMESS(US)^[20] auf SGI- und IBM-Arbeitsplatzrechnern durchgeführt.

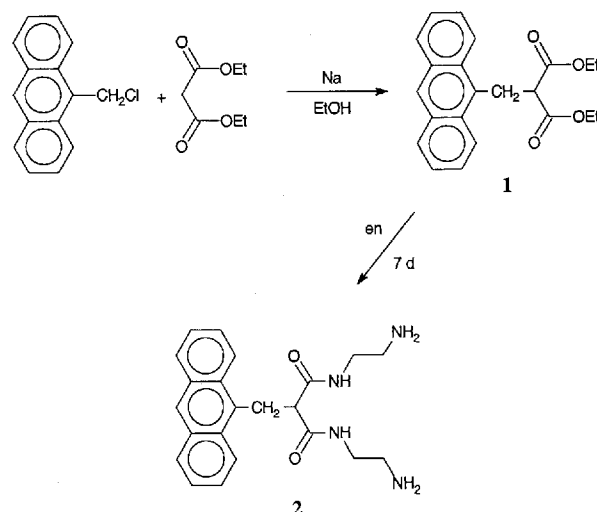
Eingegangen am 19. April,
veränderte Fassung am 22. Juli 1994 [Z 6861]

Ein Fluoreszenzsensor für Übergangsmetall-Ionen auf Anthracenbasis**

Luigi Fabbrizzi*, Maurizio Licchelli, Piersandro Pallavicini, Angelo Perotti und Donatella Sacchi

Die Fluoreszenzlöschung und -verstärkung kann effizient zur Bestimmung von Ionen in Lösung eingesetzt werden. Fluoreszenzsensoren wurden und werden für unterschiedliche Anionen und Kationen entwickelt^[1]. Ein Fluoreszenzsensor ist im wesentlichen eine Verbindung aus zwei Komponenten, in der eine lichtemittierende Gruppe kovalent an einen für ein Ion spezifischen Rezeptor gebunden ist. Für eine hohe Leistungsfähigkeit des Sensors muß durch die Wechselwirkung zwischen Ion und Rezeptor die Fluoreszenz der lichtemittierenden Gruppe modifiziert werden. Oft werden Änderungen der Fluoreszenzintensität um zwei Größenordnungen und mehr gemessen, d. h. die Fluoreszenz kann gleichsam an- und ausgeschaltet werden^[2]. Wegen ihrer starken Lumineszenz und ihrer großen chemischen Stabilität, wurde die Anthracengruppe bei der Entwicklung von Fluoreszenzsensoren häufig verwendet. Klassischerweise wird eine tertiäre Aminogruppe an das Arengerüst gebunden, so daß durch den thermodynamisch günstigeren Amin-Anthracen-Elektronenübergang die Fluoreszenz gelöscht wird^[3]. Die Bindung von H^+ ^[4] oder von einem Metall-Ion (z. B. Na^+ ^[5] oder Zn^{2+} ^[6]), erhöht das Oxidationspotential des Amins beträchtlich und verhindert dadurch den photoinduzierten Elektronenübergang, so daß die Fluoreszenz wieder auftritt. Durch den Einbau der tertiären Aminogruppe in ein Gerüst vom Kronenether-Typ wurde die Entwicklung von Fluoreszenzsensoren für Alkali- und Erdalkalimetall-Kationen^[5] möglich.

Kann dieses Konzept auf die Erkennung von Übergangsmetall-Kationen übertragen werden? Um diese Frage zu beantworten, synthetisierten wir das Anthracen **2**, in dem eine chelatisierende Dioxotetraazaeinheit in Position 9 angeknüpft wurde (Schema 1).



Schema 1. Synthese des Fluoreszenzsensors **2**. en = Ethylendiamin.

[*] Prof. Dr. L. Fabbrizzi, Dr. M. Licchelli, Dr. P. Pallavicini, Prof. Dr. A. Perotti, Dr. D. Sacchi
Dipartimento di Chimica Generale, Università di Pavia
Via Taramelli 12, I-27100 Pavia (Italy)
Telefax: Int. + 382/528544

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministero dell'Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica (MURST), vom Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR) und von der Fondazione Lombardia Ambiente (Stipendium für D. S.) gefördert.

- [1] A. M. Trozzolo, E. Wasserman in *Carbenes*, Vol. II (Hrsg.: R. A. Moss, M. Jones), Wiley, New York, 1975, S. 185.
- [2] a) S. Wierlacher, W. Wander, M. T. H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8943; b) E. J. Dix, M. S. Herman, J. L. Goodman, *ibid.* **1993**, *115*, 10424; c) persönliche Mitteilung von Prof. R. Sheridan, University of Nevada, Reno.
- [3] J. W. Storer, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10426.
- [4] a) Di-*tert*-butylcarben: J. E. Gano, R. H. Wettach, M. S. Platz, V. P. Senthilnathan, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2326; b) Diadamantylcarben: D. R. Myers, V. P. Senthilnathan, M. S. Platz, M. Jones, Jr., *ibid.* **1986**, *108*, 4232.
- [5] J. R. Ammann, R. Subramanian, R. S. Sheridan, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7592.
- [6] P. B. Shevlin, M. L. McKee, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 519, zit. Lit.
- [7] a) R. A. Moss, M. J. Chang, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 3749; b) S. Morgan, J. E. Jackson, M. S. Platz, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2782.
- [8] In Lit. [7b] wurde festgehalten, daß der Gleichgewichtsanteil von **3Ad**: niedriger als 10^{-3} sein muß; unter der Annahme, daß $T \cdot \Delta S_{ad} = 0.62 \text{ kcal mol}^{-1}$ der einzige unterschiedliche Entropiebeitrag ist, ergibt dies eine untere Grenze von $4.77 \text{ kcal mol}^{-1}$ für die S/T-Enthalpiedifferenz in **Ad**.
- [9] U. H. Brinker, R. Buchkremer, M. Kolodziejczyk, R. Kupfer, M. Rosenberg, M. D. Poliks, M. Orlando, M. Gross, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1427; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1344.
- [10] W. H. Green, N. C. Handy, P. J. Knowles, S. Carter, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 118, zit. Lit.
- [11] Wir haben (unter Verwendung der mit *ab-initio*-Methoden optimierten Geometrien) INDO/S-Rechnungen an **3** und **4** durchgeführt. Diese zeigen, daß keine der beiden Verbindungen im sichtbaren Bereich absorbieren sollte und daher beide nicht als Ursache für die Bande bei 620 nm in Frage kommen.
- [12] Complete-Active-Space-Multireferenz-SCF-Rechnungen unter Einschluß des sp-Hybridorbitals und des p-Orbitals am Carbenzentrum in den aktiven Raum. Die korrekte Beschreibung der geschlossenschaligen Singulettzustände von Carbenen erfordert eine [2,2]-Multireferenzwellenfunktion. Für den 3B_1 -Zustand von **Ad**: entspricht dies einer Eindeterminanten-ROHF-Rechnung. Im Falle von **4** („Adamanten“), das infolge seiner verdrehten Doppelbindung biradikaloiden Charakter aufweist [13], wurde das π und das π^* -MO in den aktiven Raum einbezogen, während **3** auf dem Eindeterminanten-ROHF-Niveau behandelt wurde. Für alle Spezies und Zustände wurden uneingeschränkte Geometrieoptimierungen durchgeführt. Diese resultierten für den 3B_1 -Zustand von **Ad**: in einer Struktur mit C_{2v} -Symmetrie, wohingegen der geschlossenschalige 1A_1 -Zustand zu einer leicht nach C_2 verzogenen Geometrie konvergierte, die aber nur $0.03 \text{ kcal mol}^{-1}$ über dem C_{2v} -Minimum liegt. Wie erwartet hat **3** C_2 -Symmetrie und **4** ist unsymmetrisch.
- [13] J. Michl, G. J. Radziszewski, J. W. Downing, K. B. Wiberg, F. H. Walker, R. D. Miller, P. Kovacic, M. Jawdoski, V. Bonačić-Koutecký, *Pure Appl. Chem.* **1983**, *55*, 315.
- [14] a) M. M. Gallo, H. F. Schaefer III, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 1515; b) eine ausgezeichnete Diskussion der Faktoren, die die S/T-Aufspaltung in Methylcarben beeinflussen findet sich bei S. Khodabandeh, E. Carter, *ibid.* **1993**, *97*, 4360.
- [15] Wir haben die S/T-Aufspaltung in Methyl- und Dimethylcarben mit den gleichen Methoden berechnet wie die in **Ad**: Die Rechnungen wurden sowohl an den Gleichgewichtsgeometrien der beiden Carbene durchgeführt (an denen der Winkel α am Carbenzentrum zu 105° bzw. 110° für die Singulettzustände und 129° für die Triplettzustände der beiden Verbindungen erhalten wurde) als auch unter Festhaltung von α bei den Werten, die dieser Winkel in geometrieoptimierten **1Ad**: (109.5°) und **3Ad**: (116.5°) annimmt. Die an den Gleichgewichtsgeometrien berechnete S/T-Aufspaltung für Methylcarben ist $10.2 \text{ kcal mol}^{-1}$, d. h. etwa 6 kcal mol^{-1} zu hoch [14], und sinkt für die **Ad**:-Winkel auf $8.4 \text{ kcal mol}^{-1}$. Für Dimethylcarben betragen die entsprechenden Werte 6.1 und $3.6 \text{ kcal mol}^{-1}$. Subtrahiert man vom letzten Wert die $\approx 6 \text{ kcal mol}^{-1}$ Fehler von Methylcarben, so erhält man für Dimethylcarben (bei den **Ad**:-Valenzwinkeln) eine Präferenz von $2\text{--}3 \text{ kcal mol}^{-1}$ zugunsten des Triplettzustands. Vermutlich liegen bei **Ad**: ähnliche Verhältnisse vor, wodurch die Diskrepanz mit dem Experiment verschwindet.
- [16] CI mit allen einfach angeregten Konfigurationen, wie sie in GAUSSIAN92 [17] implementiert ist: J. B. Foresman, M. Head-Gordon, J. A. Pople, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 135.
- [17] SGI-G92 Rev. E.2 und IBM-RS6000-G92 Rev. C: M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robbs, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzales, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1992.
- [18] a) A. C. G. Adding, J. Strating, H. Wynberg, J. L. M. A. Schlattmann, *Chem. Commun.* **1966**, 657; b) S. D. Isuev, A. G. Yurchenko, F. N. Stepanov, G. C. Kolyada, S. Novikov, *J. Org. Chem. (Engl. Transl.)* **1973**, *9*, 724; c) H. Bayley, J. R. Knowles, *Biochemistry*, **1978**, *17*, 2420; *ibid.* **1980**, *19*, 3883.
- [19] T. Bally in *Radical Ionic Systems* (Hrsg.: A. Lund, M. Shiotani), Kluwer, Dordrecht, **1991**, S. 3.
- [20] M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, J. H. Jensen, S. Koseki, M. S. Gordon, K. A. Nguyen, T. L. Windus, S. T. Elbert, *QCPE Bull.* **1990**, *10*, 52.