

der THF-Lösung von Naphthalinnatrium bei Raumtemperatur Kontaktionenpaare vorliegen, während Naphthalinlithium und Naphthalinkalium in THF, aber auch Naphthalinnatrium in DME solvensgetrennte Ionenpaare bilden.

Eingegangen am 27. Februar 1996 [Z 8872]

Stichworte: C-H-Aktivierung · H/D-Austausch · Naphthalinnatrium

- [1] Siehe beispielsweise M. Szwarc, *Carbanions, Living Polymers and Electron Transfer Processes*, Wiley-Interscience, New York, 1968.
- [2] Bei den Na/Naphthalin-Verhältnissen 1:1 und 2:1 entsteht Naphthalin als Ergebnis einer teilweisen Zersetzung von Naphthalinnatrium bei der Entfernung des THF.
- [3] Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden an den Geräten VG 7070 E und Trio 1000 (FISON) durchgeführt. Ionisierungsenergien: 17.5 eV für Naphthalin, Benzol, Methan und Ethen, 8 eV für Toluol.
- [4] S. M. Yunusow, M. A. Ilatovskaya, S. Rummel, M. Herrmann, E. I. Mysov, M. Wahren, V. B. Shur, M. E. Vol'pin, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 1989, 1214.
- [5] M. A. Ilatovskaya, S. Rummel, Yu. V. Isaev, S. M. Yunusov, N. D. Lenenko, M. Herrmann, M. Wahren, Yu. N. Novikov, V. B. Shur, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 1991, 1935.
- [6] Cyclohexan wird unter diesen Bedingungen nicht in den H/D-Austausch einbezogen.
- [7] D. C. Nonhebel, J. C. Walton, *Free-Radical Chemistry. Structure and Mechanism*, University Press, Cambridge, 1974.
- [8] Daß das Naphthalin-Dianion die Rolle des aktiven Teilchens im H/D-Austausch spielen könnte, ist unwahrscheinlich, da im System Naphthalin/Natrium in THF das Dianion sogar in Gegenwart von Natrium im Überschuß nicht gebildet wird [12].
- [9] Zu Arbeiten über den experimentellen Nachweis von Alkalimetallclustern in der Gasphase und in festen Inertgas-Matrizes sowie zu quantenchemischen Berechnungen solcher Cluster siehe beispielsweise *Metal Clusters* (Hrsg.: M. Moskovitz), Wiley-Interscience, New York, 1986; B. Mile, P. D. Sillman, A. R. Yacob, J. A. Howard, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1996, 653–665; P. Fantucci, P. Balzarini, *J. Mol. Catal.* 1978, 4, 337–348; J. Flad, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.* 1979, 71, 3042–3052.
- [10] Zur Zersetzung von Naphthalinnatrium in Ethern in Naphthalin und metallisches Natrium bei starker Verdünnung mit Kohlenwasserstoff-Lösungsmitteln siehe N. D. Scott, J. F. Walker, V. L. Hansley, *J. Am. Chem. Soc.* 1936, 58, 2442 und Lit. [1].
- [11] N. M. Atherton, S. I. Weissman, *J. Am. Chem. Soc.* 1961, 83, 1330.
- [12] J. Smid, *J. Am. Chem. Soc.* 1965, 87, 655.

Modellrechnungen zur Stereoselektivität der Triplett-Photoreaktion von 1,2-Dimethyltrimethylen

Marcus Böckmann und Martin Klessinger*

Bei einer nichtadiabatischen Photoreaktion führt die Anregung vom Grundzustand (S_0) in den tiefsten Singulett- (S_1) oder Triplett-Zustand (T_1) zu Geometrieveränderungen, der sich die Rückkehr zum S_0 ausgehend vom S_1 durch eine konische Durchdringung oder ausgehend vom T_1 durch einen Interkombinationsübergang (ISC, intersystem crossing) sowie die Einstellung des thermischen Gleichgewichtes im Grundzustand anschließen^[11]. Obwohl die Struktur der Produkte und die Produktverteilung sowohl von der Art der Bewegungen im angeregten Zustand als auch von der Geometrie, bei der die Rückkehr zum Grundzustand erfolgt, sowie von der abschließenden

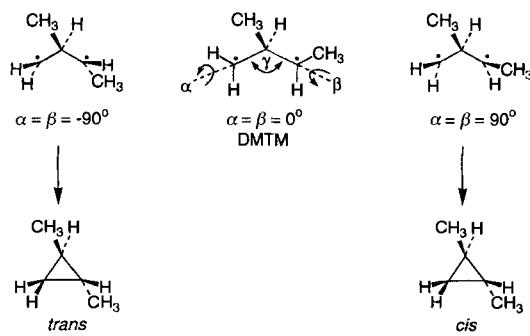
* Prof. Dr. M. Klessinger, Dr. M. Böckmann
Organisch-chemisches Institut der Universität
Corrensstraße 40, D-48149 Münster
Telefax: Int. + 251/83-9772
E-mail: klessim@uni-muenster.de

Bewegung zu den Minima der S_0 -Fläche abhängt, ist für Reaktionen in Lösung entscheidend, bei welcher Geometrie die Rückkehr stattfindet. Bei nichtadiabatischen Singulett-Reaktionen ist dies die Geometrie der konischen Durchdringung, die vom mechanistischen Standpunkt eine ähnliche Rolle spielt wie der Übergangszustand bei einer thermischen Reaktion^[12]. Bei Triplett-Photoreaktionen haben die für ISC besonders günstigen Geometrien eine ähnliche Bedeutung^[13].

Die Kenntnis der „reaktiven Struktur“, d.h. des Übergangszustandes einer thermischen Reaktion, der auf der Potentialfläche (PES, potential energy surface) des angeregten Zustandes erreichbaren konischen Durchdringung einer Singulett-Photoreaktion oder der für ISC günstigsten Geometrie bei einer Triplett-Photoreaktion, ist daher entscheidend für die Diskussion und die Voraussage der stereochemischen Ergebnisse der Reaktion. Die Triplett-Stereoselektivität ist in jüngster Zeit vor allem in synthetischen Anwendungen der Paterno-Büchi-Reaktion ausgenutzt worden^[14].

Wir beschreiben hier ein allgemeines Verfahren zur Bestimmung der reaktiven Struktur und zur Diskussion der Stereoselektivität von Triplett-Photoreaktionen. Am Beispiel von 1,2-Dimethyltrimethylen (DMTM) wird gezeigt, daß sich mit den PES des Grundzustands S_0 und des tiefsten Triplett-Zustandes T_1 sowie der SOC-Flächen, die sich durch Auftragung der Werte SOC der Spin-Bahn-Kopplung (SOC, spin orbit coupling) anstelle der Energie E als Funktion der Reaktionskoordinaten ergeben, die für ISC günstigsten Regionen lokalisieren lassen, die sich durch große SOC-Werte und eine geringe Singulett-Triplett-Aufspaltung E_{ST} auszeichnen^[15]. Alle Rechnungen wurden mit dem kürzlich entwickelten Verfahren zur Berechnung der Spin-Bahn-Kopplung im Rahmen von semiempirischen Konfigurations-Wechselwirkungs(CI)-Rechnungen durchgeführt^[16].

Für das unsubstituierte Trimethylen (TM) wurden bereits Rechnungen durchgeführt^[16, 7], die Abhängigkeit der SOC-Werte von der Struktur bestimmt^[16, 7a, b] und auf der Grundlage des Zwei-Elektronen-zwei-Orbitale-Modells und der Symmetrie diskutiert^[18]. Es zeigte sich, daß die disrotatorische ($\beta = \alpha$) und die konrotatorische Bewegung ($\beta = 180^\circ - \alpha$) der terminalen Methylengruppen zu ähnlichen Ergebnissen führen. Durch eine parallele Analyse der PES und SOC-Flächen konnte der ISC-Schritt und die Ringschlußreaktion diskutiert werden: Auf der T_1 -Fläche findet sich ein der freien Rotation der Radikalzentren entsprechendes Tal minimaler Energie, das aber für ISC ungünstig ist, da der S_0 energetisch über dem T_1 -Zustand liegt. Doch führt im Bereich großer SOC-Werte, wo die Methylengruppen um $\alpha > 45^\circ$ in Richtung auf eine Fläche-Fläche-Anordnung (Schema 1) gedreht sind, eine geringfügige Verkleinerung des CCC-Winkels γ auf 105° bei einem geringen Energieanstieg ($1 - 2 \text{ kcal mol}^{-1}$) zu einer Entartung von T_1 und S_0 ($E_{ST} = 0$), so



Schema 1. Definition der Rotationswinkel α und β und des Bindungswinkels γ . $\alpha = \beta = 0$ entspricht einer Kante-Kante-Anordnung, $|\alpha| = |\beta| = 90^\circ$ einer Fläche-Fläche-Anordnung der Radikalzentren.

daß hier die günstigsten Bedingungen für den ISC-Schritt gefunden werden^[6].

Beim DMTM gibt es zwei konrotatorische Bewegungen ($\beta = \alpha$) der Radikalzentren, die zu stereoisomeren Cyclisierungsprodukten führen. Die Rotation um positive ($\alpha > 0$) und negative Winkel ($\alpha < 0$) führt zu *cis*- bzw. *trans*-Dimethylcyclopropan (vgl. Schema 1). In Abbildung 1 sind die S_0 - und T_1 -Potentialflächen zusammen mit den SOC-Flächen für beide Bewegungsarten dargestellt^[9]. Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit

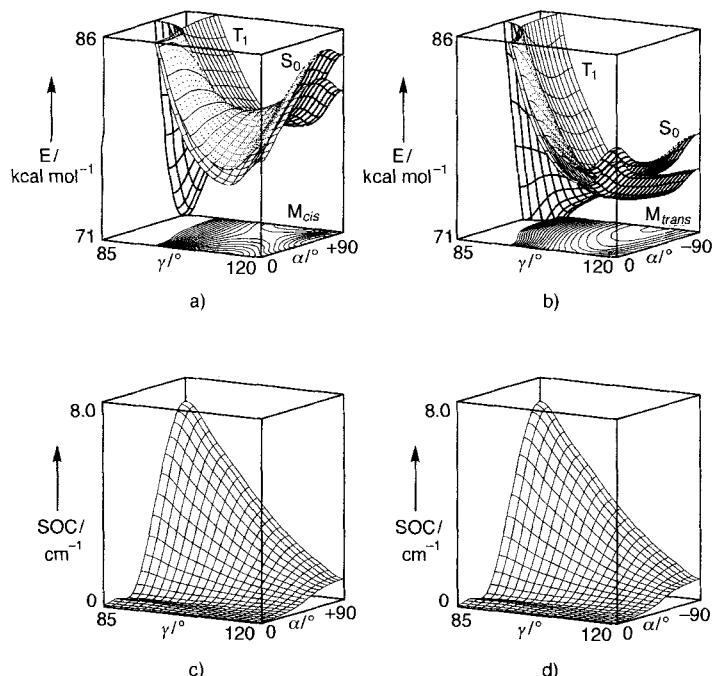


Abb. 1. Ringschlußreaktion von 1,2-Dimethyltrimethylen. Potentialflächen des tiefsten Singulett- und Triplet-Zustandes für die konrotatorische Bewegung der Radikalzentren a) zur *syn*-Konformation ($\alpha > 0^\circ$) und b) zur *anti*-Konformation ($\alpha < 0^\circ$), sowie SOC-Flächen c) für $\alpha > 0^\circ$ und d) für $\alpha < 0^\circ$.

denen für TM^[6] macht deutlich, daß die Methylsubstituenten in erster Näherung die SOC-Werte überhaupt nicht beeinflussen, während sterische Effekte die Form des Tales auf der T_1 -Fläche deutlich verändern. Für die *syn*-Rotation findet man eine Barriere von ungefähr $3.4 \text{ kcal mol}^{-1}$, die das lokale Minimum M_{cis} bei $\alpha = 90^\circ$ von der planaren Struktur ($\alpha = 0$) trennt, die ihrerseits um 1 kcal mol^{-1} energetisch unterhalb der Barriere liegt. Dagegen geht für die *anti*-Rotation das Tal nahezu ohne Barriere bergab bis zum Minimum M_{trans} bei $\alpha = -90^\circ$, das energetisch um 5 kcal mol^{-1} tiefer ist als M_{cis} . In Tabelle 1 sind die Daten für ausgewählte Geometrien einschließlich der Schnittlinie zwischen Triplet- und Singulett-Fläche ($E_{ST} = 0$) zusammengestellt. Ausgehend sowohl von M_{cis} als auch von M_{trans} werden durch Verringerung des Bindungswinkels γ Geometrien erreicht, bei denen T_1 und S_0 entartet sind ($E_{ST} = 0$) und gleichzeitig die Spin-Bahn-Kopplung verhältnismäßig große Werte ($SOC > 2 \text{ cm}^{-1}$) annimmt; die erforderlichen Energien sind kleiner als 1 kcal mol^{-1} . Für Rotationswinkel $|\alpha| < 45^\circ$ müssen dagegen sehr viel größere Energien ($> 10 \text{ kcal mol}^{-1}$) aufgebracht werden, um zu Geometrien mit $SOC < 1 \text{ cm}^{-1}$ zu gelangen.

Aus diesen Ergebnissen folgt, daß die für den ISC-Schritt günstige reaktive Struktur wie bei TM durch eine Fläche-Fläche-Anordnung der Radikalzentren und einen CCC-Winkel γ , der etwas kleiner ist als beim Triplet-Minimum, charakterisiert

Tabelle 1. 1,2-Dimethyltrimethylen. MNDOC-CI-Ergebnisse für die Zustandsenergien und SOC-Werte für ausgewählte Geometrien [a].

Geometrie [γ , α] [b]		Energie [kcal mol ⁻¹] 3E [c]	E_{ST} [d]	SOC [cm ⁻¹]
[111, - 90]	M_{trans}	0	1.5	1.778
[112, 0]		2.6	1.1	0.002
[109, 60]	B	6.0	1.0	1.090
[110, 90]	M_{cis}	5.0	1.3	1.912
[105, 90]		5.4	0	2.631
[105, 75]		5.8	0	2.315
[103, 60]		6.6	0	1.613
[96, 45]		0.6	0	0.923
[106, - 90]		0.6	0	2.612
[105, - 75]		0.7	0	2.316
[103, - 60]		1.5	0	1.627
[96, - 45]		6.8	0	0.930

[a] Singulett, open-shell 3-3' CI. [b] $\beta = \alpha$. [c] Relativ zu $\Delta H_i(^3M_{trans}) = 73.4 \text{ kcal mol}^{-1}$. [d] $E_{ST} = ^1E - ^3E$.

ist. Da die Singulett-Fläche für kleine Werte von γ steil zum Cyclopropan-Minimum abfällt, führt die Triplet-Reaktion überwiegend zu cyclischen Produkten. Die Bedingungen für optimales ISC sind für die beiden Minima M_{cis} und M_{trans} sehr ähnlich; daher beruht im vorliegenden Fall die stereochemische Differenzierung zwischen *cis*- und *trans*-substituierten Produkten auf der Energiedifferenz zwischen den Minima M_{cis} und M_{trans} . Das erklärt die experimentellen Befunde, nach denen die tripletsensibilisierte Photoreaktion sowohl von *cis*- als auch von *trans*-3,4-Dimethyl-1-pyrazolin überwiegend *trans*-1,2-Dimethylcyclopropan und vernachlässigbar geringe Mengen acyclischer Produkte liefert, während die Singulett-Photoreaktion vorwiegend unter Erhaltung der Konfiguration bei gleichzeitiger Bildung offenkettiger Produkte abläuft^[10].

Die reaktive Struktur der Triplet-Photoreaktionen von Trimethylen, bei der die Bedingungen für den ISC-Schritt optimal sind, wird also von den Methylsubstituenten kaum beeinflußt, und das Produktverhältnis spiegelt die Energiedifferenz zwischen M_{cis} und M_{trans} wider. Da diese Energiedifferenz im wesentlichen durch sterische Effekte hervorgerufen wird, sollte sie sich leicht anhand einfacher Modelle abschätzen lassen. Aus diesem Grund wurde die Differenz $E(\text{DMTM}) - E(\text{TM})$ der Potentialflächen für DMTM und TM mit einfachen SCF-MO- und Kraftfeld-Methoden^[11] berechnet und zu den Flächen von TM^[6] addiert. Die für den T_1 - und S_0 -Zustand resultierenden Konturliniendiagramme sind zusammen mit den Schnittlinien zwischen T_1 - und S_0 -Fläche ($E_{ST} = 0$) in Abbildung 2 dargestellt. Zum Vergleich sind auch die Ergebnisse der vollständigen CI-Rechnung angegeben. Der Rotationswinkel α wurde von $\alpha = -90^\circ$ bis $= 90^\circ$ variiert, so daß sowohl die *syn*- als auch die *anti*-Bewegungen erfaßt werden, die in Abbildung 1 getrennt dargestellt wurden (vgl. die Konturliniendiagramme im unteren Teil von Abb. 1). Man sieht leicht, daß beide Methoden die wesentlichen Veränderungen der Potentialflächen durch die sterischen Effekte der Substituenten recht gut wiedergeben, wobei die Kernabstoßung bei kleinen CCC-Winkeln γ in den SCF-Ergebnissen etwas überbetont wird, während sie in den Kraftfeldrechnungen zu gering ausfällt.

Zusammenfassend ist gezeigt worden, daß sich anhand der parallelen Analyse der Potential- und SOC-Flächen die für den ISC-Schritt günstigen Geometrien sehr gut erfassen lassen. Die Kenntnis dieser Geometrien und der Potentialfläche des angeregten T_1 -Zustandes ermöglichen dann die detaillierte Aufklärung des Mechanismus und eine Erklärung der Stereoselektivität von Triplet-Photoreaktionen. Da rein sterisch wirkende Substituenten wie die Methylgruppe die SOC-Werte

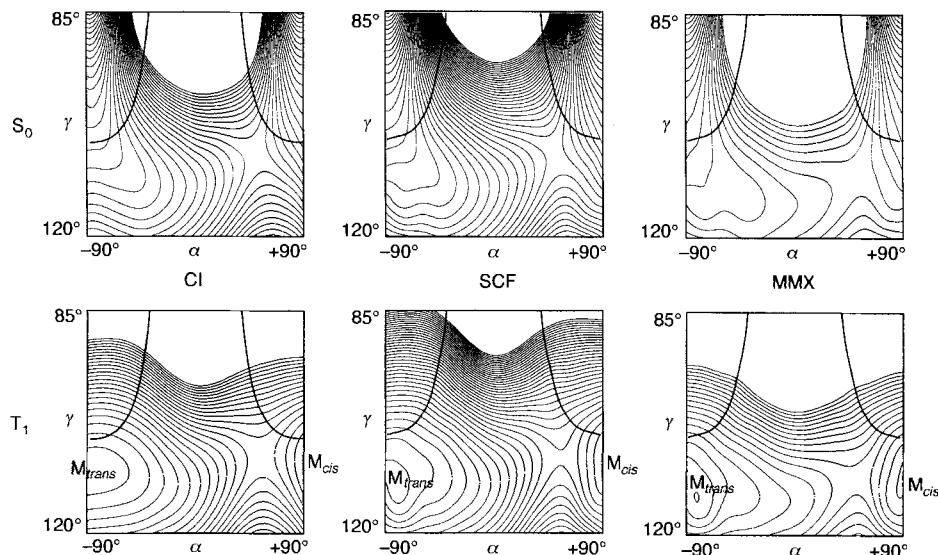


Abb. 2. Konturliniendiagramme für die S_0 - und T_1 -Potentialflächen der Ringschlußreaktion von 1,2-Dimethyltrimethylen; Ergebnisse von CI-Rechnungen und Abschätzungen anhand der Ergebnisse von SCF- und Kraftfeld(MMX)-Methoden. T_1 - S_0 -Schnittlinien ($E_{ST} = 0$) sind durch fette Linien wiedergegeben.

nicht beeinflussen, genügt es, die Strukturabhängigkeit der Spin-Bahn-Kopplung für das unsubstituierte Grundsystem zu ermitteln, während sich die sterischen Einflüsse der Substituenten auf die Potentialflächen durch einfache Modelle abschätzen lassen. Im Falle von DMTM werden ausgehend von den Minima M_{cis} und M_{trans} unterschiedliche reaktive Geometrien erreicht, wobei die erforderlichen Energien kleiner als 1 kcal mol⁻¹ sind. Die Stereodifferenzierung wird also durch die energetischen Eigenschaften der Triplett-Fläche bestimmt. Da dies unseres Wissens die erste Triplett-Photoreaktion ist, deren Mechanismus in allen Einzelheiten aufgeklärt werden konnte, müssen künftige Untersuchungen zeigen, ob dies ein generelles Charakteristikum der Stereodifferenzierung bei Triplett-Photoreaktionen ist.

Eingegangen am 20. Mai 1996 [Z 9129]

Stichworte: Photochemie · Theoretische Chemie · Trimethylen

- [1] M. Klessinger, J. Michl, *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*, VCH, New York, 1995.
- [2] M. Olivucci, F. Bernardi, S. Ottani, M. Robb, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2034.
- [3] M. Klessinger, M. Böckmann, J. Mühlmann, *J. Inf. Rec. Mater.* **1994**, *21*, 549.
- [4] a) H. Buschmann, H.-D. Scharf, N. Hoffmann, M. Plath, J. Rumsink, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5367; b) A. G. Griesbeck, H. Mauder, S. Stadtmüller, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 70; c) T. Bach, *Liebigs Ann.* **1995**, 855; *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 976; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 884.
- [5] S. P. McGlynn, T. Azumi, M. Kinoshita, *Molecular Spectroscopy of the Triplet State*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1969.
- [6] M. Böckmann, M. Klessinger, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 10570.
- [7] a) T. R. Furlani, H. F. King, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 5577; b) L. Caracci, C. Doubleday, Jr., T. R. Furlani, H. King, J. M. McIver, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5323; c) H. E. Zimmerman, A. G. Kutateladze, *ibid.* **1996**, *118*, 249.
- [8] J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3658.
- [9] Geometriedaten aus [6] mit idealisierten Methylgruppen; der Rotationswinkel α wurde in Schritten von 15° variiert, der CCC-Winkel γ in Schritten von 5°. Die CI-Wellenfunktion umfaßt alle spinadaptierten Konfigurationen (CFS) in dem aktiven Raum 3-3'. Für Einzelheiten siehe [6].
- [10] R. Moore, A. Mishra, R. J. Crawford, *Cand. J. Chem.* **1968**, *46*, 3305.
- [11] MMX force field in PCMODEL V 5.0, Serena Software, Bloomington, IN, 1993.

Silaethen $H_2C=SiH_2$: Millimeterwellen-spektrum und ab-initio-Rechnungen**

Stephane Bailleux, Marcel Boge*, Jürgen Breidung, Hans Bürger*, Radek Fajgar, Yuyan Liu, Josef Pola, Michael Senzlober und Walter Thiel*

Während kinetisch durch sperrige Liganden R^1-R^4 stabilisierte Silaethene $R^1R^2C=SiR^3R^4$ wohlbekannt sind, konnte die Stammverbindung, freies Silaethen $CH_2=SiH_2$ **1**, bisher noch nicht zweifelsfrei in der Gasphase charakterisiert werden, obwohl seine Bildung als kurzlebige Zwischenstufe durch Absangsexperimente nachgewiesen worden ist^[1]. Weiterhin ließen sich IR- und UV-Spektren von Produkten, die durch Vakuum-Blitzpyrolyse bei 650° und 1.4×10^{-5} mbar von 5,6-Bis(trifluormethyl)-2-silabicyclo[2.2.2]octa-5,7-dien (SBO) erzeugt und in einer Ar-Matrix bei 10 K isoliert wurden, **1** zuordnen. Diese Zuordnung wurde durch ab-initio-Berechnungen der Schwingungsfrequenzen und durch Deuterierungsexperimente gestützt^[2]. Weiterhin zeigte die erste Bande im He(I)-Photoelektronenspektrum von **1**, die bei 8.95 eV beobachtet und ebenso vorherberechnet worden war, eine Feinstruktur, die mit dem Muster der Schwingungsenergien von **1** in Einklang stand^[3].

[*] Dr. M. Boge, S. Bailleux, Dr. Y. Liu
Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, Associé au C.N.R.S.
Université des Sciences et Technologies de Lille
F-59655 Villeneuve d'Ascq Cedex (Frankreich)
Telefax: Int. + 33 3 20434084
E-mail: marcel@lsn.univ-lille1.fr

Prof. Dr. H. Bürger, Dipl.-Chem. M. Senzlober
Anorganische Chemie, FB 9 der Universität-Gesamthochschule
D-42097 Wuppertal
Telefax: Int. + 49 202/439 2901
E-mail: buerger1@wrcs3.urz.uni-wuppertal.de

Prof. Dr. W. Thiel, Dr. J. Breidung
Organisch-chemisches Institut der Universität
CH-8057 Zürich (Schweiz)
Telefax: Int. + 41 31 9895
E-mail: thiel@oci.unizh.ch

Dr. J. Pola, Dr. R. Fajgar
Institute of Chemical Process Fundamentals, Academy of Sciences, Prague

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Centre National de la Recherche Scientifique (GDR „PCMGI“), dem Deutsch/Französischen Programm PROCOPE, der Volkswagen-Stiftung und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für finanzielle Unterstützung. Y. L. dankt der Europäischen Gemeinschaft für ein HCM-Postdoktorandenstipendium.