

entstehen mit Iod, Methyljodid oder Diiodmethan im Überschuß die an Luft stabilen Iridium(II)-Komplexe **4** (rot, 64% Ausbeute), **5** (orangebraun, 73%) bzw. **6** (orange, 66%). Diese Reaktionen sind in wenigen Minuten vollständig, dauern aber einen Tag, wenn sie unter Lichtausschluß durchgeführt werden. Dies ist in Einklang mit den photo-reduzierenden Eigenschaften von zweikernigen d^8 - d^8 -Iridium(I)-Komplexen^[5].

Abbildung 1 zeigt die röntgenographisch bestimmte Struktur von **6**^[9]. Der Abstand der beiden über die N- und S-Atome zweier 2-Pyridinthiolato-Liganden verbrückten Ir-Atome entspricht mit 2.695(2) Å einer Metall-Metall-Bindung. Die beiden Ir-Atome haben eine unterschiedliche Umgebung (I bzw. CH₂I als sechsten Liganden).

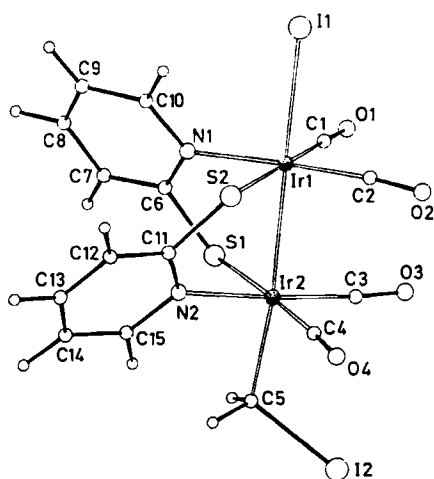


Abb. 1. Struktur von **6** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ir1-Ir2 2.695(2), Ir1-I1 2.833(2), Ir1-S2 2.360(4), Ir1-N1 2.112(12), Ir1-C1 1.878(17), Ir1-C2 1.826(17), Ir2-S1 2.361(4), Ir2-N2 2.109(11), Ir2-C3 1.874(14), Ir2-C4 1.906(13), Ir2-C5 2.173(15), I2-C5 2.133(15), S1-C6 1.761(12), S2-C11 1.742(16); Ir2-Ir1-I1 173.7(1), I1-Ir1-N1 96.8(3), I1-Ir1-S2 90.3(1), N1-Ir1-S2 88.0(3), Ir1-Ir2-C5 172.6(4), C5-Ir2-S1 88.4(4), C5-Ir2-N2 91.0(5), S1-Ir2-N2 87.3(3), Ir2-C5-I2 115.0(7).

Bemerkenswerterweise entsteht beim Erhitzen von **6** in Toluol unter Rückfluß entgegen früheren Beobachtungen^[4,5] nicht das erwartete Produkt **7**. Ein Vergleich der Strukturen von **1** und **6** zeigt eine deutlich unterschiedliche Position des Halogenatoms der Halogenmethylgruppe relativ zum benachbarten Metallatom. Die Photosensitivität der hier beschriebenen Reaktionen von **3** und die stark lösungsmittelabhängigen Ergebnisse lassen einen Radikalmechanismus vermuten^[10]. Wird allerdings **3** in Dichlormethan mit Diiodmethan in Gegenwart großer Mengen [Bu₄N]Cl umgesetzt, entsteht **8** als Hauptprodukt. Darüber hinaus wird der Iodo-Ligand von **6** vollständig gegen Chlor ausgetauscht, wenn **6** und [Bu₄N]Cl in Dichlormethan bei Raumtemperatur umgesetzt oder 1 h unter Rückfluß erhitzt werden. Die Reaktion von Diiodmethan mit **3** in Dichlormethan in Gegenwart von [Bu₄N]Br liefert – ¹H-NMR-spektroskopisch analysiert – eine 20:10:70-Mischung von **6**, **8** und **9**. Die Bildung von **8** zeigt, daß das chlorierte Lösungsmittel an der Reaktion teilnehmen kann.



Von allen neuen Verbindungen wurden zufriedenstellende Elementaranalysen erhalten; ausgewählte spektroskopische Daten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

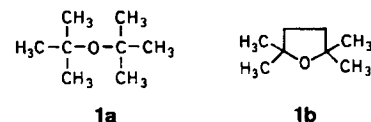
Eingegangen am 18. November 1986,
veränderte Fassung am 24. Februar 1987 [Z 1989]

- [1] C. E. Sumner, Jr., P. E. Riley, R. E. Davis, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1752; K. H. Theopold, R. G. Bergman, *ibid.* 105 (1983) 464.
- [2] a) P. Jandik, U. Schubert, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 94 (1982) 74; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 73; b) A. L. Balch, C. T. Hunt, C. L. Lee, M. M. Olmstead, J. P. Farr, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 3764; c) M. El-Amane, A. Maisonnat, F. Dahan, R. Prince, R. Poitblanc, *Organometallics* 4 (1985) 773; d) D. G. Harrison, S. R. Stobart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 285.
- [3] W. A. Herrmann, *Adv. Organomet. Chem.* 20 (1982) 159; J. E. Hahn, *Prog. Inorg. Chem.* 31 (1984) 205.
- [4] H. H. Murray, J. P. Fackler, Jr., D. A. Tocher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1278.
- [5] J. V. Caspar, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3029.
- [6] P. von R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, C. Rohde, D. Arad, K. N. Houk, N. G. Rondan, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6467; E. K. Barefield, P. McCarten, M. C. Hillhouse, *Organometallics* 4 (1985) 1682, zit. Lit.
- [7] R. Zolk, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* 303 (1986) 233.
- [8] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 117.
- [9] Siemens-AED-Diffraktometer (MoK α): **6**: triklin, $P\bar{1}$, $Z=2$, $a=10.714(6)$, $b=11.761(7)$, $c=9.046(4)$ Å, $\alpha=92.57(1)$, $\beta=71.95(2)$, $\gamma=97.48(1)^\circ$, $V=1075(1)$ Å³; $3 < \theta < 27^\circ$, 4632 unabhängige Reflexe, 3444 beobachtet mit $I > 2\sigma(I)$, $R=0.0524$, $R_w=0.0570$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52319, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] J. A. Labinger, J. A. Osborn, N. J. Coville, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 3236.

Photo-CIDNP im Vakuum-UV: Di-*tert*-butylether und 2,2,5,5-Tetramethyltetrahydrofuran in wäßriger Lösung**

Von Knut Hildenbrand, Heinz-Peter Schuchmann und Clemens von Sonntag*

Bei der Vakuum-UV-Photolyse gesättigter Ether treten häufig homolytische Bindungsbrüche auf (Übersichtsartikel siehe ^[1]). Insbesondere ist die Photolyse der Titelverbindungen **1a** und **1b** in flüssigem Zustand mit UV-Strah-



lung der Wellenlänge 185 nm untersucht worden^[2,3]. Neben den homolytischen Bindungsbrüchen (Bildung freier Radikale) sollten nichtradikalische Spaltungsreaktionen auftreten, die man jedoch durch Produktanalyse nicht von Rekombinierungsreaktionen im Käfig unterscheiden kann. Die Photolyse von 1,4-Dioxan^[4,5] und Dimethylether^[6] ist zudem in wäßriger Lösung untersucht worden, wobei deutliche Hinweise nicht nur auf eine Spaltung in freie Radikale^[6], sondern auch auf Photoionisation erhalten wurden. Die UV-Photolyse ditertiärer Ether wurde bisher in wäßri-

* Prof. Dr. C. von Sonntag, Dr. K. Hildenbrand, Dr. H.-P. Schuchmann
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie
Stiftstraße 34–36, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

** Wir danken Herrn Professor H. Fischer für hilfreiche Diskussionen und Herrn Dr. H. Görner für die Unterstützung bei den Laser-Experimenten.

gen Lösungen nicht untersucht; es ist jedoch zu erwarten, daß dabei die Photoionisation von Bedeutung ist. Abschätzungen ergaben, daß das Gasphasen-Ionisationspotential von Di-*tert*-butylether um mehr als ein halbes eV unter dem primärer Ether liegt^[7]. Um die photochemische Reaktion von Ethern spektroskopisch zu verfolgen, wurden Photo-CIDNP-Experimente mit Laseranregung (ArF-Excimer-Laser, $\lambda = 193$ nm) durchgeführt. Nichtwäßrige Lösungen (Ether unverdünnt und in *cyclo*-C₆D₁₂ gelöst) sowie wäßrige Lösungen primärer, sekundärer und monotertiärer Ether zeigten keine polarisierten NMR-Signale im Anschluß an die Belichtung. Nur in Lösungen von Di-*tert*-butylether **1a** und 2,2,5,5-Tetramethyltetrahydrofuran **1b** in sauerstofffreiem D₂O (Konzentration = 0.01 M) trat ein Signal in verstärkter Absorption ($\delta = 0.23$) mit einer 1 : 1 : 1-Triplettaufspaltung von 1.9 Hz auf, welches der Verbindung CH₃D zugeordnet wurde, sowie ein Singulett-Emissionssignal der chemischen Verschiebung $\delta = 0.9$ (C₂H₆) (Abb. 1).

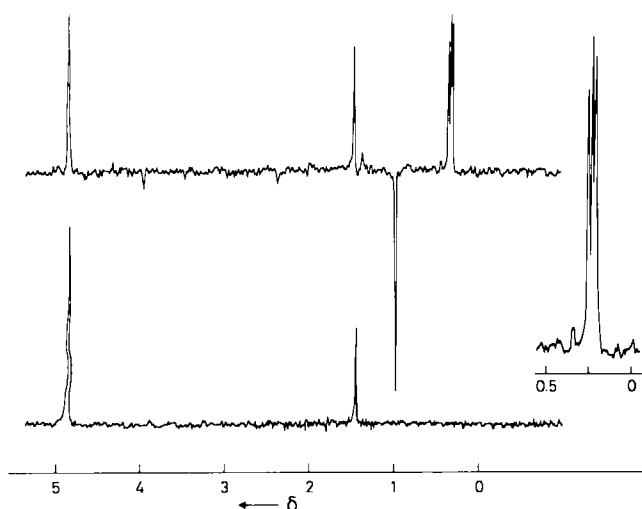
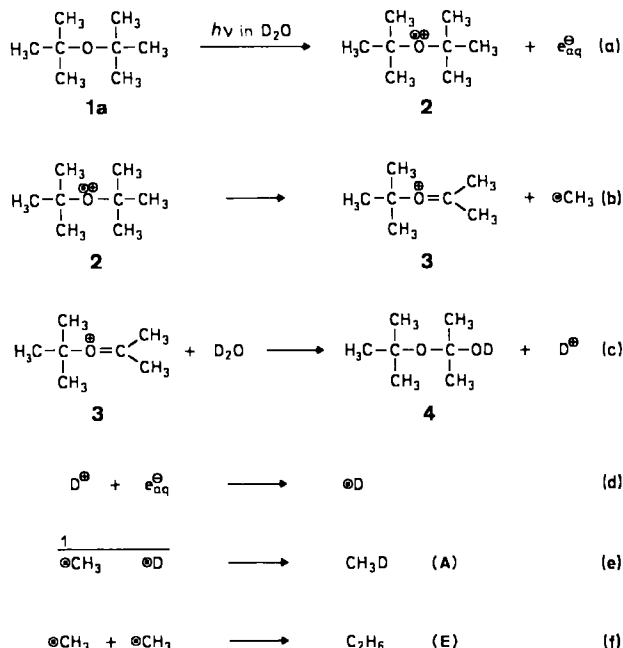


Abb. 1. Oben: ¹H-NMR-Spektrum einer Lösung von Di-*tert*-butylether **1a** in D₂O (0.01 M; sauerstofffrei) direkt nach Belichtung mit 20 Laserpulsen ($\lambda = 193$ nm, Frequenz = 1 Hz). Rechts ist das polarisierte CH₃D-Signal vergrößert dargestellt. Unten: ¹H-NMR-Spektrum derselben Lösung 2 min nach Beendigung des CIDNP-Experimentes aufgenommen. In beiden Experimenten wurden fünf Einzelspektren akkumuliert.

In Anwesenheit von H₂O war das Triplett von einem Singulett bei $\delta = 0.25$ (CH₄) überlagert. Die relative Intensität der Resonanzen von CH₄ und CH₃D war proportional zum Verhältnis H₂O : D₂O, was die Beteiligung der wäßrigen Umgebung der Ethermoleküle an der Photoreaktion noch unterstreicht. Diese Zuordnungen wurden durch Produktanalysen erhärtet^[8].

Die Beteiligung des Wassers schien zunächst überraschend, da die Konzentration der Ether so gewählt war, daß praktisch kein Licht vom Wasser absorbiert wird. Die Mitwirkung des Wassers am CIDNP-Effekt kann verstanden werden, wenn man bedenkt, daß die Ionisationsschwelle eines in wäßrigem Medium gelösten Moleküls um etwa 3 eV niedriger als sein Gasphasen-Ionisationspotential ist^[9]. Für die Titelverbindungen erwartet man ein Gasphasen-Ionisationspotential unterhalb 9.2 eV^[7, 10], und Photoionisation in wäßriger Lösung mit Licht der Wellenlänge 193 nm (~ 6.4 eV) erscheint möglich^[11]. Unter dieser Voraussetzung lassen sich die experimentellen Befunde durch die Reaktionen (a)–(f) beschreiben.

Durch Photoionisation entstehen aus dem Ether **1a** das Radikalkation **2** und ein solvatisiertes Elektron [Reaktion (a)]. Das Radikalkation **2** spaltet ein Methylradikal ab [Re-



aktion (b)]. Das hierbei entstehende Oxonium-Ion **3** reagiert rasch mit Wasser unter Bildung des Halbacetals **4** und eines Deuterons [Reaktion (c)]. Laufen diese drei Reaktionen mit ausreichender Geschwindigkeit ab, so werden aus dem solvatisierten Elektron und dem Deuteron mit hoher Wahrscheinlichkeit Deuteriumatome gebildet [Reaktion (d)]. Als Käfigprodukt entsteht dann CH₃D [Reaktion (e)], während als Fluchtprodukte C₂H₆ [Reaktion (f)] und D₂ auftreten sollten. Die Produkte CH₃D und C₂H₆ sind nachgewiesen worden; D₂ wird in diesem ¹H-NMR-Experiment nicht erfaßt. (A) und (E) in Reaktion (e) bzw. (f) bedeuten erhöhte Absorption bzw. Emission der entsprechenden NMR-Signale.

Mit den Kapteinschen Regeln^[12] und den Parametern $g(^{\circ}\text{CH}_3) = 2.0025^{[13]}$, $g(^{\circ}\text{D}) = 2.00223^{[13]}$ sowie $A(^{\circ}\text{CH}_3) = -23.04$ Gauss^[13] kann man die Vorzeichen der Polarisationen erklären, wenn man annimmt, daß das Radikalpaar $^{\circ}\text{CH}_3 \cdot ^{\circ}\text{D}$ sich zunächst in einem korrelierten Singulettzustand befindet, bevor die Zumischung des T₀-Zustandes stattfindet und $^{\circ}\text{CH}_3$ und $^{\circ}\text{D}$ aus dem Käfig diffundieren.

Da über Photo-CIDNP-Experimente im Vakuum-UV noch nicht berichtet wurde, soll der hierfür nötige experimentelle Aufbau im folgenden etwas detaillierter beschrieben werden.

Experimentelles

Die NMR-Experimente wurden mit einem Bruker-WH90-FT-NMR-Spektrometer durchgeführt. Die Proben wurden in situ mit einem Excimer-Laser (EMG 200, Lambda-Physik) belichtet. Das Licht trat durch eine Öffnung in der Rückseite des Probenkopfes in die NMR-Apparatur ein. Der Einsatz bestand aus einem Suprasilzylinder mit einfacher Wandung. Essentiell für das Vakuum-UV-Experiment ist, daß die Spule nicht dicht gewickelt und nur an der dem Lichteintritt abgewandten Seite verklebt ist. Für die Messungen wurden Quarzröhrchen mit 5 mm Durchmesser der Fa. Wilmad verwendet. Die Proben wurden mit einer Folge von 20 Laserpulsen belichtet (100 mJ/Puls am Laserausgang, 20 mJ/Puls in der Probe, Frequenz = 1 Hz); anschließend wurde das NMR-Experiment gestartet (Rf-Puls $\approx 25^\circ$, 8 K Datenspeicher). Zur Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses wurde der Vorgang mit einem zeitlichen Abstand von 2 min fünfmal wiederholt. Zur Zuordnung der polarisierten Signale wurde die Probe nach Beendigung der CIDNP-Experimente mit CH₄ und C₂H₆ gesättigt. Chemische Verschiebungen wurden relativ zum Natriumsalz der 3-Trimethylsilylpropionsäure ($\delta = 0$) gemessen.

Eingegangen am 11. Dezember 1986,
veränderte Fassung am 20. Februar 1987 [Z 2005]

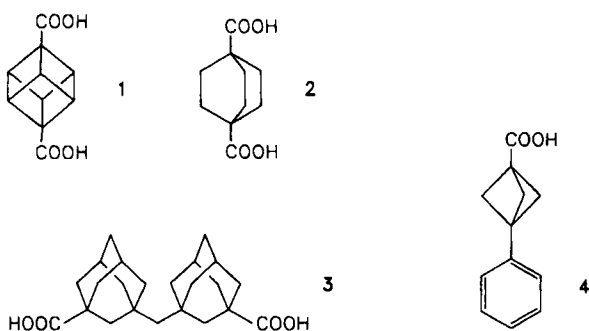
- [1] C. von Sonntag, H.-P. Schuchmann in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of Functional Groups. Suppl. E*, Wiley, New York 1980, S. 903.
 [2] H.-P. Schuchmann, C. von Sonntag, *Tetrahedron* 29 (1973) 3351.
 [3] N. Kizilkilic, H.-P. Schuchmann, C. von Sonntag, *Can. J. Chem.* 58 (1980) 2819.
 [4] H.-P. Schuchmann, H. Bandmann, C. von Sonntag, *Z. Naturforsch. B* 34 (1979) 327.
 [5] C. von Sonntag, H. Bandmann, *J. Phys. Chem.* 78 (1974) 2181.
 [6] H.-P. Schuchmann, C. von Sonntag, *J. Photochem.* 16 (1981) 289.
 [7] B. W. Levitt, L. S. Levitt, *Experientia* 26 (1970) 1183.
 [8] C. von Sonntag et al., unveröffentlicht.
 [9] A. Bernas, M. Gauthier, D. Grand, G. Parlant, *Chem. Phys. Lett.* 17 (1972) 439; A. Bernas, J. Blais, M. Gauthier, D. Grand, *ibid.* 30 (1975) 383.
 [10] K. Watanabe, T. Nakayama, J. Mottl, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 2 (1962) 369.
 [11] P. Ausloos, C. Lutz, F. Schwarz, S. G. Lias, *Radiat. Phys. Chem.* 23 (1984) 97.
 [12] R. Kaptein, *Chem. Commun.* 1971, 732.
 [13] R. W. Fessenden, R. H. Schuler, *J. Phys. Chem.* 39 (1963) 2147.

Verkürzte C–C-Bindungen und antiplanare O=C–O–H-Torsionswinkel in 1,4-Cubandicarbonsäure**

Von Otto Ermer* und Johannes Lex

Während viele Moleküle mit beträchtlich gedehnten C–C-Bindungen bekannt sind (über 50 Fälle mit C–C-Abständen > 1.60 Å), gibt es relativ wenige Daten über verkürzte C–C-Bindungen^[1]. Verkürzungen von C–C-Bindungen lassen sich allgemein erwarten, wenn die betrachtete Bindung an über ihren Normalwert aufgeweiteten Bindungswinkeln beteiligt ist. Dies folgt gleichermaßen aus Hybridisierungsbetrachtungen und der Analyse des Einflusses von "Stretch-Bend"-Kreuztermen oder 1,3-Abstößungen in molekularen Kraftfeldern^[1,2]. An gestauchten Bindungswinkeln beteiligte C–C-Bindungen dagegen sollten gedehnt sein^[2].

Wir berichten nun über die Kristallstrukturanalyse von 1,4-Cubandicarbonsäure **1**^[3]. Diese weist verkürzte C(sp³)–C(sp²)-Bindungen zwischen Cuban- und Carboxy-C-Atomen auf, da im starren Cubangerüst von **1** die endocyclischen C–C–C-Winkel auf ca. 90° gestaucht und die exocyclischen damit auf ca. 125° aufgeweitet sind.



Wichtige Ergebnisse der Röntgen-Strukturanalyse sind in den Abbildungen 1 und 2 zusammengefaßt^[4]. Die Dichte von **1** ist mit 1.643 g cm⁻³ hoch, wobei die aus den kleinen Bindungswinkeln folgende Kompression der Cuban-C-Atome eine Rolle spielen dürfte. In den Kristallen von **1** liegen zwei konformativ unterschiedliche zentro-

symmetrische Moleküle vor. Die C(sp³)–C(sp²)-Bindungen sind in beiden Fällen 1.480(1) Å lang (librationskorrigiert jeweils 1.481 Å). Die entsprechenden, nicht an aufgeweiteten Bindungswinkeln beteiligten C–C-Bindungen von **2** und **3** sind 1.513(4) und 1.523(4)^[5] bzw. 1.518(2) Å^[6] lang. Daraus folgt, daß die C(sp³)–C(sp²)-Bindungen in **1** um ca. 0.04 Å verkürzt sind. Bicyclo[1.1.1]pentan ist an den

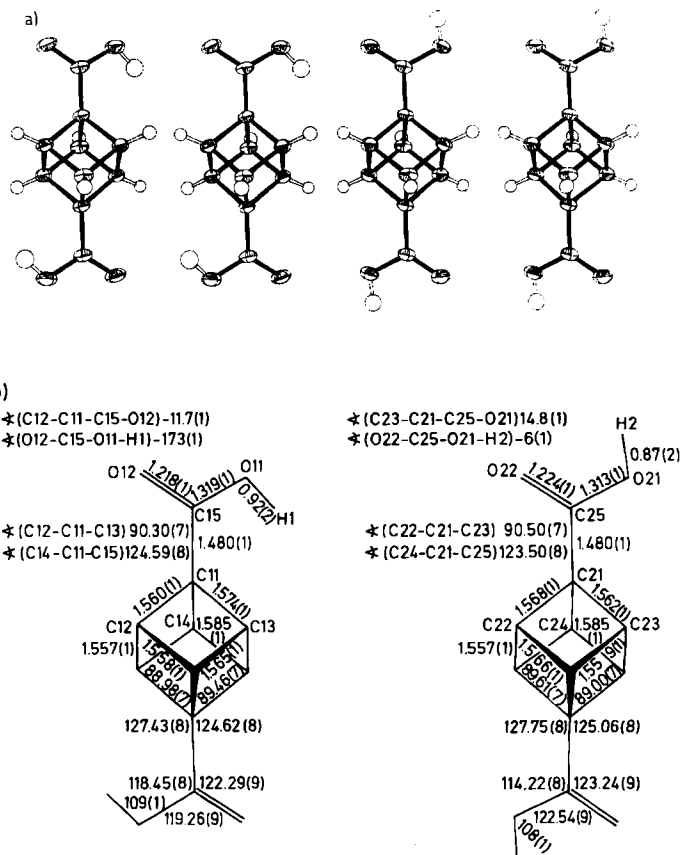


Abb. 1. a) Stereoansicht der beiden Konformere von **1** im Kristall mit Schwingungsellipsoiden (50% Wahrscheinlichkeit); Temperaturfaktoren der H-Atome halbiert. b) Wichtige Bindungslängen [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [°] sowie Atomnumerierung beider Konformere von **1**.

Brückenkopf-C-Atomen ähnlich winkeldefor­miert wie Cuban^[7]. Entsprechend ergibt eine Röntgen-Strukturanalyse der 3-Phenylbicyclo[1.1.1]pentan-1-carbonsäure **4** vergleichbar verkürzte C(sp³)–C(sp²)-Bindungen (1.47(1) und 1.46(1) Å für die von den Atomen C1 bzw. C3 ausgehenden exocyclischen Bindungen)^[8]. Auch in 1,1'-Binorbornyl ist die zentrale C–C-Bindung (1.515(5) Å) leicht verkürzt, was mäßigen exocyclischen Winkelaufweitungen an den Brückenkopf-C-Atomen zugeschrieben werden kann^[9].

Rechnungen an Methylcuban mit unserem konsistenten Kraftfeld^[10a] ergeben eine etwa doppelt so große Verkürzung der exocyclischen C–C-Bindung wie die in **1** beobachtete und überbewerten auch die durch Winkelstauchungen hervorgerufenen Bindungsdehnungen^[10b]. Dies liegt an den relativ großen Stretch-Bend-Kreuztermen des Potentials, die für eine gute Wiedergabe von Schwingungsfrequenzen nötig sind. Das MM2-Kraftfeld^[11] gibt bessere Bindungslängeneffekte^[2b], da hier diese Kreuzterme kleiner sind und auf vibratorische Daten kein Wert gelegt wird. Die Cuban-C–C-Bindungen von **1** sind jeweils an vier gestauchten und zwei aufgeweiteten Bindungswinkeln

[*] Prof. Dr. O. Ermer, Dr. J. Lex
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.