

Aufgrund der isolierbaren Zwischen- bzw. Nebenprodukte (8)^[4] und (9) sollte diese Reaktion über das Oxadithiazetidin (7) ablaufen.

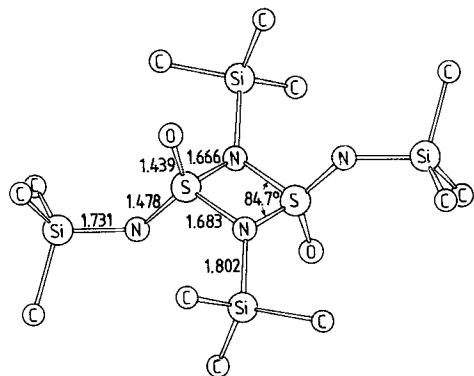


Abb. 2. Molekülstruktur des Cyclodiaz-a-λ⁶-thians (10) im Kristall mit Bindungslängen und -winkeln ($\sigma=0.002$ Å bzw. 0.1°).

Im kristallinen (10) (I_{41}/a , bei -120°C : $a=20.231(4)$, $c=12.199(3)$ Å, $Z=8$; R-Faktor der Strukturanalyse bei -120°C : 3.0%) weist das zentrosymmetrische Molekül einen ebenen S_2N_2 -Ring auf ($S\dots S$ 2.477(1), $N\dots N$ 2.257(4) Å). Ebenso wie in (5b) sind die Ring-N-Atome pyramidal konfiguriert. Weitere Bindungswinkel: $\text{N}_{\text{exocycl.}}-\text{S}-\text{O}$ 120.8(1), $\text{S}-\text{N}_{\text{exocycl.}}-\text{Si}$ 135.2(1)°.

Arbeitsvorschrift

2,4-Bis(*tert*-butyl)-1-(*tert*-butylimino)-1,3,3-tris(pentafluor-ethylimino)cyclodiaz-a-λ⁶-thian (5b): Zu 1.0 g (4.1 mmol) (2) in 7 ml Diethylether werden bei -196°C 1.9 g (9.0 mmol) Perfluorethylisocyanat kondensiert. Man läßt innerhalb 18 h von -50°C auf Raumtemperatur erwärmen, röhrt noch 24 h und entfernt das Lösungsmittel sowie flüchtige Produkte im Vakuum. Der Rückstand wird in Dichlormethan gelöst, beim Abkühlen auf 0°C kristallisieren 0.375 g (27%) (5b). $^1\text{H-NMR}$: $\delta_{\text{NC(CH}_3)_3}=+1.49$ (s), $\delta_{>\text{NC(CH}_3)_3}=+1.64$ (s); $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta_{\text{CF}_3}=-87.28$, -78.45 , -87.67 (1:1:1), $\delta_{\text{CF}_2}=-85.86$, -88.33 (1:2).

1,3-Dioxo-2,4-bis(trimethylsilyl)-1,3-bis(trimethylsilylimino)cyclodiaz-a-λ⁶-thian (10): Umsetzung von 2.93 g (10 mmol) (1) mit 4.62 g (20 mmol) *N*-Sulfinyl(perfluorisopropyl)amin in 7 ml Diethylether ergibt nach dreitägigem Rühren bei Raumtemperatur 2.6 g (86%) (9), $K_p=130^\circ\text{C}$, und 1.0 g (23%) (10), $F_p=86^\circ\text{C}$. Die Reinigung von (10) gelingt durch Umkristallisation aus Pentan. $^1\text{H-NMR}$: $\delta_{\text{NSi(CH}_3)_3}=+0.21$, $\delta_{>\text{NSi(CH}_3)_3}=+0.415$; MS: $m/e=444$ (18%, M^+).

Eingegangen am 11. Dezember 1978 [Z 167]

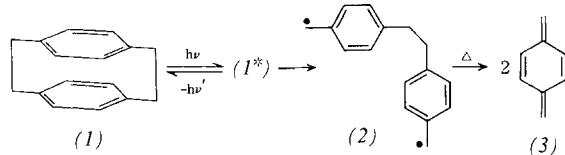
- [1] a) O. Glemser, J. Wegener, Angew. Chem. 82, 324 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 309 (1970); b) O. Glemser, S. Pohl, F. M. Tesky, R. Mews, ibid. 89, 829 (1977) bzw. 16, 789 (1977).
- [2] F. M. Tesky, R. Mews, B. Krebs, M. R. Udupa, Angew. Chem. 90, 722 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 677 (1978).
- [3] K. D. Schmidt, R. Mews, O. Glemser, Angew. Chem. 88, 646 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 614 (1976); H. W. Roesky, M. Aramaki, L. Schönfelder, Z. Naturforsch. B 33, 1072 (1978).
- [4] (8) wurde schon als Produkt der Reaktion von OSF_4 mit $\text{LiN}(\text{SiR}_3)_2$ isoliert, sein Dimer (10) dabei jedoch nicht gefunden: O. Glemser, M. Feser, S. P. v. Halasz, H. Saran, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 8, 321 (1972).

Erster spektroskopischer Diradikalanachweis bei Photocycloreversionen^[**]

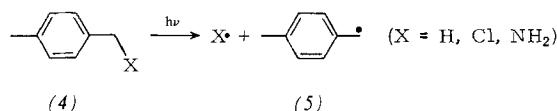
Von Gerd Kaupp, Eberhard Teufel und Henning Hopf^[*]

Kurzlebige Photozwischenprodukte lassen sich bei „erlaubten“ und „verbotenen“ Cycloadditionen (-reversionen) kinetisch nachweisen^[1], und es ist von praktischem Nutzen^[2], sie wie die längerlebigen Zwischenprodukte mit freier^[2b] oder erzwungener^[2c] interner Rotation als 1,4-Diradikale zu bezeichnen^[3]. Da das kinetische Verfahren keine Entscheidung zuläßt, ob in jedem Einzelfall zusätzlich Excimere bzw. Exciplexe vorher, nachher oder parallel entstehen^[2c, 4], kommt dem direkten spektroskopischen Diradikalanachweis erhebliche Bedeutung zu. Wir konnten jetzt erstmals Diradikale bei Photocycloreversionen spektroskopisch identifizieren. Bei geeigneter Durchführung lassen sich photochemische [6+6]-Cycloreversionen von [2.2]Paracyclophanen^[5] auf der Stufe des 1,4-Diradikals^[3a] anhalten. Die über eine Ethano-Kette in *p*-Stellung verknüpften Benzylradikale sind bei schwacher [(2)] oder starker [(7)] gegenseitiger Beeinflussung in glasigen Medien bei tiefen Temperaturen stabil und werden an ihren charakteristischen Absorptions- und Fluoreszenzspektren erkannt (siehe Abb. 1 und 2).

Die Belichtung von (1) ($F_p=285^\circ\text{C}$) in einem Glas aus 2-Methyltetrahydrofuran (MTHF) bei 83 K mit Quecksilber-Niederdruckbrennern ($\lambda=253.7$ nm) führt in Konkurrenz zur Excimerfluoreszenz und Phosphoreszenz zu (3)^[5]. Bei 77 K entsteht nicht (3), sondern (2). Man erhält UV/VIS- und Fluoreszenzspektren, die sehr weitgehend mit denen von (5)



übereinstimmen, die nach entsprechender Belichtung von (4)^[6] bei 77 K entstehen (siehe Abb. 1). Die Spektren von (2) sind kaum weniger scharf strukturiert als die Spektren von (5). Die gegenseitige Beeinflussung der beiden Benzylradikale ist



[*] Univ.-Doz. Dr. G. Kaupp [†], Dipl.-Chem. E. Teufel
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

Prof. Dr. H. Hopf
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Wissenschaftlichen Gesellschaft Freiburg, Breisgau unterstützt.

[†] Korrespondenzautor.

demnach gering. Sie gibt sich hauptsächlich durch den Absorptionsanstieg unterhalb 300 nm bei (2) [der bei (5) fehlt] zu erkennen. Durch kurzes Aufstauen auf 100–120 K und erneute Kühlung auf 77 K gehen beide Spektren von (2) verloren. Man erhält bei sehr sorgfältigem Sauerstoffausschluß^[17] die UV-Banden des nicht fluoreszierenden Spaltprodukts (3)^[5, 8].

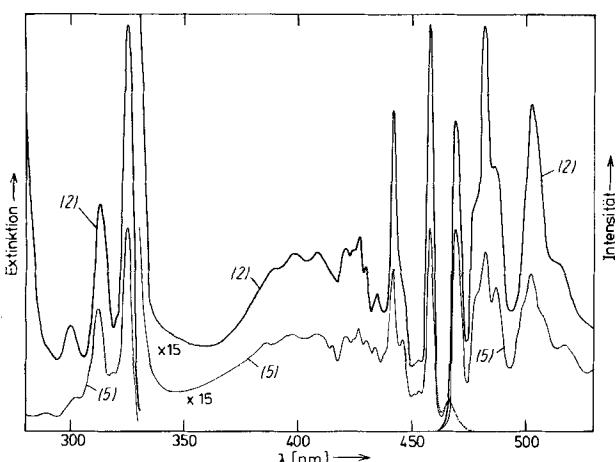
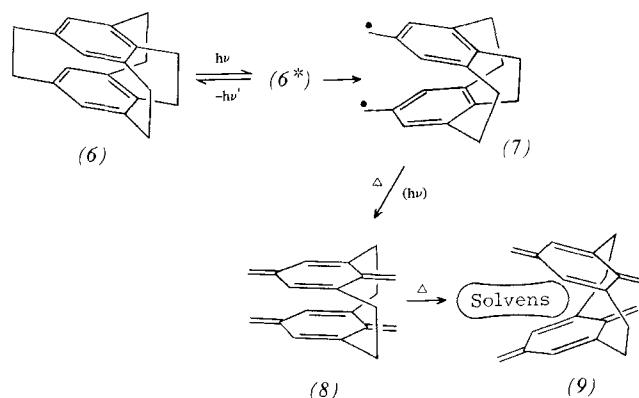


Abb. 1. UV-(Anregungs-) und quantenkorrigiertes Fluoreszenzspektrum von (2) (—) und (5) (—, halbierter Maßstab) in MTHF bei 77 K.

Die Photolyse des Cyclophans (6)^[9] (intramolekulares Dimer) bei 83 K und 77 K in MTHF ergibt in Konkurrenz zur Excimerfluoreszenz das intensiv gelbe (7) mit scharf strukturierten UV- und Fluoreszenzspektren (siehe Abb. 2). Die



Absorptionen und Emissionen von (7) sind mit jenen von (2) und (5) deutlich verwandt und kräftig langwellig verschoben. Dies unterstreicht den durch die Ethano-Brücken erzwun-

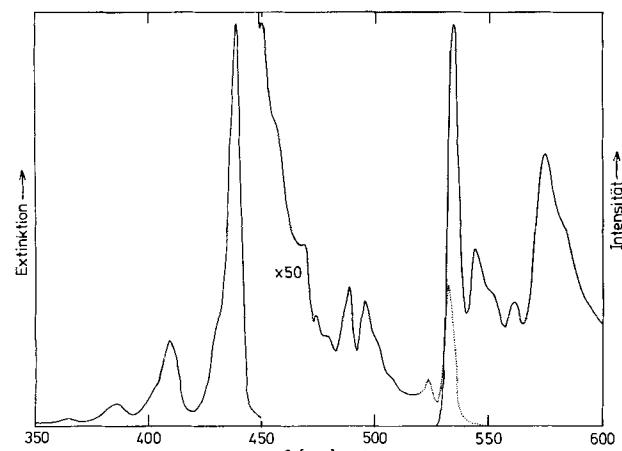


Abb. 2. UV-(Anregungs-) und quantenkorrigiertes Fluoreszenzspektrum von (7) in MTHF bei 77 K.

genen Dimer- (nach der Lichtabsorption Excimer-) Charakter von (7).

Erst bei langer dauernder Belichtung von (7) (77–83 K, $\lambda = 436 \text{ nm}$) erhält man die intramolekularen Dimere (nach der Lichtabsorption Excimere) (8) und (9) mit starker bzw. schwacher Wechselwirkung der benachbarten p-Chinodimethan-Chromophore [UV-Spektren von (8), (9) und (3) siehe Tabelle 1]. Durch kurzes Erwärmern von (7) auf 100–120 K und erneute Kühlung auf 77 K wird sogleich (9) erhalten. Dieses fluoresziert nicht, es ist bei 77 K photolabil und reagiert schon bei 193 K thermisch zu (6).

Tabelle 1. UV-, Fluoreszenz- und Phosphoreszenzmaxima der Verbindungen (1), (3), (6), (8), (9).

Verb.	UV, λ_{\max} [nm] MTHF, 77–83 K	Fluoreszenz (Phosphoreszenz) $\lambda_{\max}^{\text{corr}}$ [nm], MTHF, 77 K [a]	Fluoreszenz $\lambda_{\max}^{\text{corr}}$ [nm], 298 K [a]
(1)	281, 289, 305	357 (480; $\tau_{\text{ph}} = 4 \text{ s}$) [b]	355 ($\phi_{\text{FI}} = 0.0081$) [c]
(3)	283 sh, 287.5, 291 sh, 295 sh, 300.5 [d]	—	—
(6)	287 sh, 308 sh	360	362 [e]
(8)	318, 333, 336, 347 sh, 354	—	—
(9)	280.5, 294, 305 sh, 310	—	—

[a] Quantenkorrektur ($dQ/d\lambda$) am Perkin-Elmer-MPF-3-Spektralfluorimeter zwischen 300 und 600 nm; spektrale Auflösung: 1 nm. [b] In EPA/77 K: 358 (450, 510 sh; $\tau_{\text{ph}} = 5.5 \text{ s}$) [5]. [c] In Cyclohexan [5]. [d] Werte in Ether/Ethanol = 1:2 bei 83 K; siehe [5]. [e] In Benzol.

Der spektroskopische Nachweis der vermutlich nicht völlig gestreckten sowie cisoiden 1,4-Diradikale (2) und (7)^[10] profitiert von der verhältnismäßig hohen Stabilität der Benzyl-Systeme, der günstigen Lage und Intensität der UV- und Fluoreszenzspektren und den offenbar schon bei 77–83 K merklichen Barrieren, die geometrischen Änderungen entgegenstehen. Auffällig ist die scharfe Strukturierung des Fluoreszenzspektrums von (7), da bisher als typisch galt, daß intra- und intermolekulare Excimere oder elektronisch angeregte „Sandwich-Dimere“ strukturlos und breit emittieren^[11]. Dies läßt vermuten, daß die spektroskopische Unterscheidung weiterer 1,4-Diradikale von Dimer- oder Komplex-(Excimer-, Exciplex-) Strukturen gegebenenfalls bei noch tieferen Temperaturen größere Schwierigkeiten bereiten könnte. In solchen Fällen sollten ESR-Techniken zur Entscheidung herangezogen werden, falls radikalische Nebenprodukte (so gehört die oberhalb 550 nm wieder zunehmende Fluoreszenz des Photolysats von (1) nicht zu (2), sondern vermutlich zum [2.2]Paracyclophanyl-Radikal [(1)–H·]) oder Folgeradikale mit Solvensbeteiligung nicht stören.

Eingegangen am 12. Dezember 1978,
in geänderter Fassung am 2. Februar 1979 [Z 137]

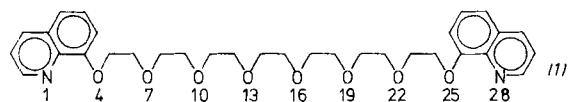
- [1] G. Kaupp, Angew. Chem. 83, 361 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 340 (1971).
- [2] a) G. Kaupp, M. Stark, Chem. Ber. 110, 3084 (1977), zit. Lit.; b) z. B. G. Kaupp, Angew. Chem. 85, 766 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 765 (1973); J. S. Green, M. Rejtö, J. Org. Chem. 39, 3284 (1974); c) G. Kaupp, M. Stark, H. Fritz, Chem. Ber. 111, 3624 (1978).
- [3] a) Die Zwischenprodukte von Cycloadditionen (-reversionen) [wie auch (2) und (7)] sind am einfachsten als 1,4-Diradikale zu bezeichnen. Benzylradikale besitzen verhältnismäßig hohe Spindichten in *p*-Stellung; siehe z. B. A. M. Ihrig, P. R. Jones, I. N. Jung, R. V. Lloyd, J. L. Marshall, D. E. Wood, J. Am. Chem. Soc. 97, 4477 (1975); b) Das Postulat von "concerted" bzw. "non-concerted biradicaloid geometries" bei "erlaubten" und "verbetenen" Reaktionen [J. Michl, Photochem. Photobiol. 25, 141 (1977)] kann die vielfältigen kinetischen Effekte der Diradikal-Zwischenprodukte nicht vorhersehen oder zuverlässig deuten.

- [4] G. Kaupp, Justus Liebigs Ann. Chem. 1977, 254, zit. Lit.
[5] G. Kaupp, Angew. Chem. 88, 482 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 442 (1976).
[6] G. Porter, E. Strachan, Trans. Faraday Soc. 54, 1595 (1958), dort zahlreiche weitere Benzylradikale; S. Leach, A. L. Campillo, R. L. Delgado, M. C. T. Mages, J. Physique 28, Suppl. C 3–147 (1967).
[7] Die Photolyse von (1) bei 83 K (auch in EPA oder Ether/Ethanol = 1 : 2) [5] oder bei 193 K in Triacetin (G. Kaupp, E. Teufel, unveröffentlicht) führt bequem und ohne Sauerstoffausschluß in Einquantenprozessen zu (3) [5].
[8] Als erste Anzeichen für ein entsprechendes Diradikal aus [2.2](2,5)Furano-(1,4)benzocyclophan [D. J. Cram, C. S. Montgomery, G. H. Know, J. Am. Chem. Soc. 88, 515 (1966)] werden die Absorptions- und Fluoreszenzspektren des *p*-Alkylbenzylteils [fast wie bei (2) und (5)] nach Belichtung bei 77 K gewertet.
[9] W. Gilb, K. Menke, H. Hopf, Angew. Chem. 89, 177 (1977), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 191 (1977).
[10] (2) und (7) unterscheiden sich wegen der Verknüpfung der Radikale über Ethano-Ketten grundlegend von *m*-Chinodimethan- oder 1,8-Naphthochinodimethan-Triplets: J.-F. Muller, D. Muller, H. J. Dewey, J. Michl, J. Am. Chem. Soc. 100, 1629 (1978); M. Gisin, E. Rommel, J. Wirz, M. N. Burnett, R. M. Pagni, ibid., im Druck; wir danken Herrn Wirz für einen Vorabdruck dieser Arbeit und Prof. Michl für die persönliche Mitteilung (6. Febr. 1979), daß seinen 1978 postulierten Singulets die Triplettstruktur zukommt.
[11] J. B. Birks: Organic Molecular Photophysics. Vol. 2. Wiley-Interscience, New York 1975, S. 494ff., dort weitere Hinweise; auch unter unseren Reaktionsbedingungen (MTHF, 77 K) emittiert das aus Dianthracen gebildete „Sandwich-Dimer“ [vgl. E. A. Chandross, J. Chem. Phys. 43, 4175 (1965)] strukturlos ($\lambda_{\text{max}}^{\text{korrf.}} = 485 \text{ nm}$); weitere Beispiele in Tabelle 1.

Kugelförmige Umwicklung eines Kations durch einen linearen Polyether: 1,20-Bis(8-chinolyloxy)-3,6,9,12,15,18-hexaoxaecosan · RbI^[**]

Von Gabriela Weber, Wolfram Saenger, Fritz Vögtle und Heinz Sieger^[*]

Neben Kronenethern und dreidimensionalen Cryptanden werden zunehmend lineare Polyether zur Komplexierung von Kationen herangezogen^[1]. Dabei ist bemerkenswert, daß schon 1,2-Ethandiol mit Erdalkalimetall-Ionen kristalline Komplexe bildet^[2] und daß starre aromatische Endgruppen diese Fähigkeit verstärken^[1]. In der Reihe der Aryl-(OCH₂CH₂)_nO-Aryl-Liganden bilden sich je nach Kettenlänge des Polyethers unterschiedliche Komplexstrukturen: Liganden mit n=2 wickeln sich zirkular um ein Kation^[3], eine Verlängerung der Etherkette um ein oder zwei OCH₂CH₂-Einheiten führt zu schraubenförmigen Strukturen^[4, 5]. Für sehr langketige Liganden sind zwei Anordnungen denkbar: Einerseits könnten sich schraubenförmige, mehrkerige Komplexe zu S-förmigen Gebilden entfalten, wobei in jeder S-Schleife ein Kation koordiniert wird, das aus geometrischen Gründen noch mit einem Anion verbunden ist (siehe^[6]), andererseits könnte ein Kation von einem langketigen Liganden mit mehr als einer Windung kugelförmig umwickelt und so vom Anion abgeschirmt werden. Die zweite Möglichkeit trifft für den Komplex aus 1,20-Bis(8-chinolyloxy)-3,6,9,12,15,18-hexaoxaecosan (1) und RbI zu.



(1) wurde durch Kondensation von 8-Hydroxychinolin und Heptaethylenglycol im alkalischen Medium erhalten; der

[*] Prof. Dr. W. Saenger, Dr. G. Weber
Max-Planck-Institut für experimentelle Medizin, Abteilung Chemie
Hermann-Rein-Straße 3, D-3400 Göttingen
Prof. Dr. F. Vögtle, Dipl.-Chem. H. Sieger
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn

[**] Strukturen von Polyether-Komplexen, 7. Mitteilung. – 6. Mitteilung:
G. Weber, W. Saenger, Acta Crystallogr., im Druck.

Komplex mit RbI bildet sich in siedendem Essigester/Methanol. Die Synthese kristalliner Komplexe mit NaSCN, NH₄SCN, KSCN, Ca(SCN)₂ und Ba(SCN)₂ gelang bisher nicht. Das ¹H-NMR-Spektrum von (1) · RbI zeigt gegenüber dem des freien Liganden keine auffällige Hochfeldverschiebung der α, β -Chinolin-Protonen (vgl. ^[7]). Daraus kann geschlossen werden, daß die Chinolinringe sich in (1) · RbI außerhalb des gegenseitigen Anisotropiebereichs befinden.

Beim langsamen Abkühlen von (1) · RbI in Methanol/Essigester wachsen Einkristalle (ca. 3 × 1 × 0.5 mm³), Raumgruppe C2/c, Zellkonstanten $a = 42.17$, $b = 10.80$, $c = 15.95 \text{ \AA}$, $\beta = 100.4^\circ$. Mit einem Vierkreisdiffraktometer wurden Intensitäten für 4672 voneinander unabhängige Reflexe gemessen (CuK α). Nach Lösung der Struktur durch Kombination von direkten und Fourier-Methoden wurden die Strukturdaten durch Kleinst-Quadrate-Verfahren mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Schweratome und isotropen Faktoren für C, N, O bis $R_w = 9.6\%$ verfeinert.

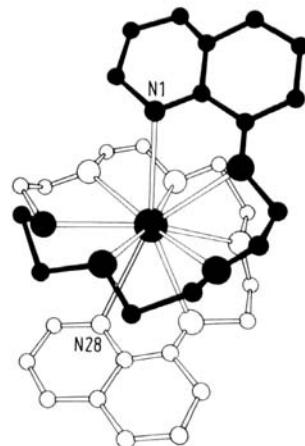
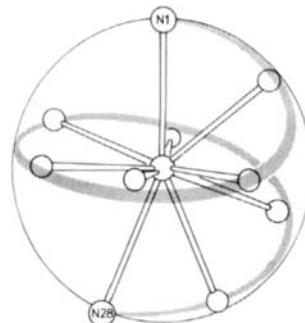


Abb. 1. a) Anordnung der Heteroatome des Liganden (1) auf der Koordinationskugel des Rb⁺; b) Struktur des Komplexes (1) · RbI. Da I⁻ nicht koordiniert ist, wurde es weggelassen. Rb⁺ ... Heteroatom-Abstände [Å] für den Pol-Bereich: N(1), 3.201; N(28), 3.371; O(25), 3.086; für den Äquator-Bereich: O(4), 2.993; O(7), 3.025; O(10), 3.038; O(13), 2.959; O(16), 2.974; O(19), 3.009; O(22), 3.147 (mittlere Standardabweichung ± 0.008 Å).

Im Komplex (1) · RbI (Abb. 1) liegen alle Heteroatome näherungsweise auf einer Kugeloberfläche mit ≈ 3 Å Radius, deren Pole von N(1) und N(28) besetzt sind, was in Einklang mit den Ergebnissen der ¹H-NMR-Untersuchung am Komplex in Lösung ist. Ausgehend von N(1) verläuft die Ligandenkette zum Äquator der Kugel hin, „umrundet“ ihn und erreicht mit N(28) den anderen Pol. Diese Beschreibung ist naturgemäß etwas idealisiert. Die Torsionswinkel OCCO entlang der Polyether-Kette liegen im *gauche*-Bereich (± 60°), während die Winkel CCOC und COCC *trans*-orientiert sind mit Ausnahme von C(3)-O(4)-C(5)-C(6) (126°). + *gauche*- und - *gauche*-Torsionswinkel OCCO alternieren.

Das Kation Rb⁺ ist zehnfach koordiniert, wenn man die Rb⁺ ... N- und Rb⁺ ... O-Abstände von 3.371 und 3.147 Å ein-