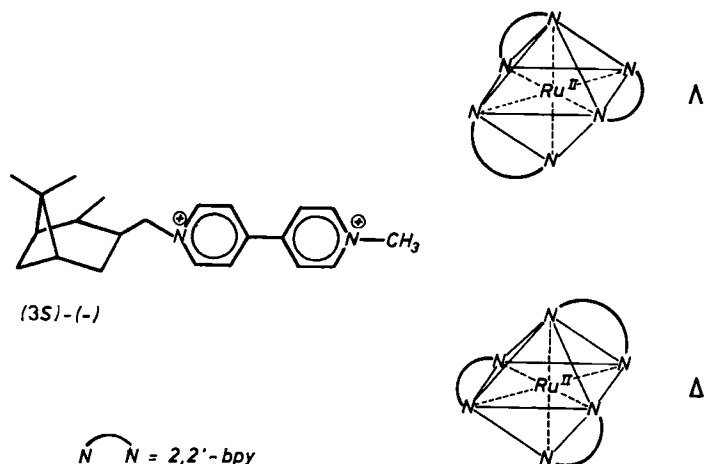
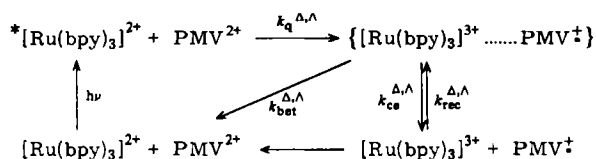


nes chiralen Donors sensibilisiert wird: die Asymmetrie in der Löschung der Donoremission und die optische Induktion in Edukt und Photoprodukt^[1]. Irie et al.^[2] haben bei der Löschung durch Elektronenübertragung von (–)-(R)-1,1'-Binaphthyl durch Enantiomerenpaare optisch aktiver Amine Asymmetrien ($\kappa = k_q(S-R)/k_q(R-R)$) von bis zu 7.9 bei –10 °C gefunden. Könnte die höchste bei Raumtemperatur beobachtete Asymmetrie von $\kappa = 4.0$ auf eine photochemische Zersetzungsreaktion übertragen werden, so könnte man bei 63% Umsatz eine Enantiomerenreinheit des Edukts $P_{en} = (c_R - c_S)/(c_R + c_S)$ von über 60% erwarten. Damit würde die „asymmetrische Photochemie“ eine präparative Methode.



Um den Grad der Asymmetrie der Löschung der Donoremission und den der Produktbildung zu vergleichen, haben wir das gut bekannte Photoredoxsystem Tris(bipyridyl)ruthenium(II)/Viologen^[3] gewählt. Δ -(–)-[Ru(bpy)₃]Cl₂ und Λ -(+)-[Ru(bpy)₃]Cl₂ dienten als Donor und 1-Methyl-1'-(3S)-(–)-3-pinanylmethyl-4,4'-bipyridiniumchlorid (PMV-Cl₂) als Acceptor. Nach Kalyanasundaram und Neumann-Spallart^[4] verläuft die Reaktion wie in Schema 1 angegeben. Diese Autoren haben in der nicht asymmetrischen Reaktion festgestellt, daß ein Viertel der Ionenpaare dissoziiert ($\phi_{redox} = k_{ce}/(k_{ce} + k_{bet}) = 0.25$).



Schema 1.

In stationären und dynamischen Löschemperimenten^[5] bestimmten wir durch Stern-Volmer-Auswertung die Asymmetrie der Emissionslöschung. Es ist $k_q(\Delta$ -[Ru(bpy)₃]²⁺/S-PMV²⁺) = 2.02 · 10⁸ dm³ mol^{–1} s^{–1} und $k_q(\Lambda$ -[Ru(bpy)₃]²⁺/S-PMV²⁺) = 3.34 · 10⁸ dm³ mol^{–1} s^{–1}. Daraus errechnet sich $\kappa = k_q^A/k_q^{\Lambda} = 1.66$. Die Enantiomerenreinheit der Donoren war 92% (Δ) bzw. 54% (Λ); der für reine Enantiomere berechnete Wert der Asymmetrie der Emissionslöschung ist $\kappa = 1.95$.

Die Asymmetrie der Produktbildung kann aus den unterschiedlichen Elliptizitäten von PMV⁺ in den Reaktionen der beiden diastereomeren Kombinationen bestimmt werden. Man kann den Elektronentransfer unter Rückbildung der Edukte (k_{bet}) teilweise verhindern und das Produkt PMV⁺ anreichern, indem man unter Sauerstoffabschluß viel Ethylendiamintetraessigsäure als Na-Salz zu-

gibt. Dieses wird irreversibel und unter den gewählten Bedingungen schneller als PMV⁺ durch das in der Lichtreaktion erzeugte [Ru(bpy)₃]³⁺ reduziert. Die molare Elliptizität von PMV⁺ (das durch Reduktion mit Zink erhalten werden kann) ist jedoch zu klein; deshalb bestimmten wir die Asymmetrie der Photoreaktion aus der Transientenabsorption^[5] von PMV⁺ unmittelbar nach dem Laserblitz. Wir erhielten für die beiden Kombinationen Δ -[Ru(bpy)₃]²⁺/S-PMV²⁺ und Λ -[Ru(bpy)₃]²⁺/S-PMV²⁺ eine Asymmetrie im Produkt von $\kappa = (k_q^A/k_q^{\Lambda}) \cdot (\phi_{redox}^A/\phi_{redox}^{\Lambda}) = 1.12 \pm 0.05$; Extrapolation auf reine Enantiomere ergibt $\kappa = 1.32$ ($\kappa - 1: \pm 40\%$).

Die Ergebnisse zeigen, daß ein beträchtlicher Teil der Asymmetrie der Löschung des Sensibilisators in den konkurrierenden Prozessen Elektronen-Rücktransfer und Ionenpaardissoziation wieder verloren geht. Bei dem diastereomeren Ionenpaar, das mit einem Faktor 2 bevorzugt gebildet wird, ist der Elektronen-Rücktransfer 1.5mal schneller. Wir untersuchen gegenwärtig andere Systeme, um festzustellen, ob das Phänomen allgemein auftritt.

Eingegangen am 31. Januar 1983 [Z 259]

CAS-Registry-Nummern:

Δ -(–)-[Ru(bpy)₃]Cl₂: 85908-80-1 / Λ -(+)-[Ru(bpy)₃]Cl₂: 85893-99-8 / PMV-Cl₂: 85893-98-7.

[1] H. Rau, *Chem. Rev.*, im Druck.

[2] M. Irie, T. Yorozu, K. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2236; T. Yorozu, K. Hayashi, M. Irie, *ibid.* 103 (1981) 5480.

[3] C. R. Bock, T. J. Meyer, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 4710.

[4] K. Kalyanasundaram, M. Neumann-Spallart, *Chem. Phys. Lett.* 88 (1982) 7.

[5] Instrumente: a) Löschemperimente: (stationär) Farrand-MK1-Spektrofluorimeter und (dynamisch) Excimer-Laser EMG 500 (Lambda Physik), Anregung 337 nm, Tektronix Speicheroszilloskop Nr. 7834. b) Transientenabsorption: Excimer-Laser, Anregung 337 nm, Laserintensitätskontrolle, Xenon-Spektroblitz, Analyse bei 395 nm, Speicheroszilloskop. Alle Proben wurden durch Argonspülung sauerstofffrei gemacht.

1,3,5,7-Tetrazocine**

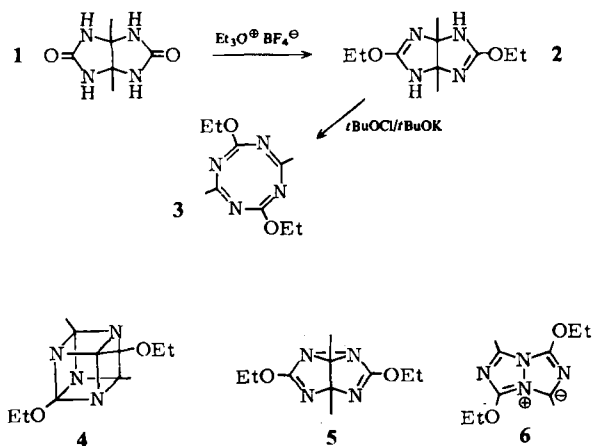
Von Rudolf Gompper* und Marie-Luise Schwarzensteiner

Die Vorhersage, daß donor-substituierte Semibullvalene einen bishomoaromatischen Grundzustand haben, bestätigte sich weder beim 3,7-Diacetoxy-1,5-dimethyl-tricyclo[3.3.0.0^{2,8}]octa-3,6-dien-2,4,6,8-tetracarbonsäure-tetramethylester^[2] noch bei ähnlichen Verbindungen^[3]. Selbst bei einem 2,6-Diazasemibullvalen^[4] wurde lediglich eine schnelle Cope-Umlagerung beobachtet. Wegen der relativ schwachen NN-Bindung sollten aber 1,5-Dialkyl-2,4,6,8-tetraaza-semibullvalene zu den besten Modellen für bishomoaromatische Semibullvalene gehören. Über Versuche zur Synthese derartiger Systeme wird hier berichtet.

1,5-Dimethylglykoluril 1 sollte sich nach den Erfahrungen bei der Synthese des oben erwähnten Semibullvalen-tetracarbonsäureesters als Edukt^[2] eignen. Durch Erwärmen von 1 mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat auf 90–100 °C erhält man 3,7-Diethoxy-1,5-dimethyl-2,4,6,8-tetraaza-bicyclo[3.3.0]octa-3,7-dien 2 (Ausbeute 20–25%; Fp = 248 °C). 2 reagiert mit *tert*-Butylhypochlorit und Kalium-*tert*-butylalkoholat zu einer Verbindung (Ausbeute

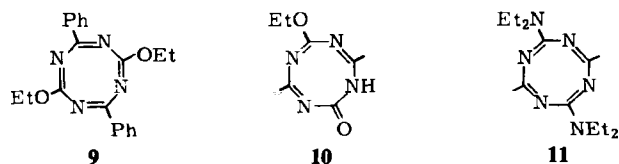
[*] Prof. Dr. R. Gompper, M.-L. Schwarzensteiner
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlstraße 23, D-8000 München 2

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



50%; farblose Kristalle, $F_p = 26^\circ\text{C}$) der Summenformel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2$. Nach den spektroskopischen Daten [^1H -NMR (CDCl_3 , Raumtemperatur, 60 MHz): $\delta = 1.32$ (t, $J = 6$ Hz; 6 H, OCH_2CH_3), 2.11 (s, 6 H, CH_3), 4.20 (q, $J = 6$ Hz; 4 H, OCH_2CH_3); ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 14.02$ (CH_3), 23.99 (OCH_2CH_3), 64.33 (OCH_2CH_3), 160.29 ($=\text{C}-\text{CH}_3$), 173.40 ($=\text{C}-\text{OEt}$); ^{15}N -NMR (CDCl_3): $\delta = 206$], die nur sp^2 -hybridisierte Gerüst-C-Atome sowie nur einen Typ von Vinyl- CH_3 -Gruppen und von N-Atomen erkennen lassen, kann es sich weder um das Tetraaza-semibullvalen **5** noch um die Strukturen **4** und **6** oder um Bicyclooctatrienderivate handeln. Es muß somit das 2,6-Diethoxy-4,8-dimethyl-1,3,5,7-tetrazocin **3** vorliegen.

Nach dem gleichen Verfahren läßt sich 2,6-Diethoxy-4,8-diphenyl-1,3,5,7-tetrazocin **9** herstellen (Ausbeute 65%; $F_p = 151^\circ\text{C}$). Nach einer Röntgen-Strukturanalyse^[8] liegt diese Verbindung in der Bootform vor. **3** und **9** sind die ersten Tetraaza-cyclooctatetraene. Bei Versuchen zur Herstellung derartiger Verbindungen sind bisher immer Tetraaza-pentalene erhalten worden^[9].



Rührt man eine etherische Lösung von **3** einige Tage mit Silicagel, so resultiert 6-Ethoxy-4,8-dimethyl-1,3,5,7-tetrazocin-2(1H)-on **10** ($F_p = 86^\circ\text{C}$). Durch Erhitzen mit Diethylamin entsteht aus **3** das Tetrazocin **11** (Ausbeute 81%; $K_p = 130^\circ\text{C}/0.01$ mbar).

Eingegangen am 28. Februar 1983 [Z 295]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 812-817

- [2] R. Gompper, M.-L. Schwarzensteiner, *Angew. Chem.* 94 (1982) 447; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 438; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1028.
[3] a) D. Paske, R. Ringshandl, I. Sellner, H. Sichert, J. Sauer, *Angew. Chem.* 92 (1980) 464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 456; b) L. S. Miller, K. Grohmann, J. J. Dannenberg, L. Todaro, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6249; c) R. Askani, M. Littmann, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 3651; d) H. Quast, J. Christ, Y. Görlach, W. von der Saal, *ibid.* 23 (1982) 3653.
[4] C. Schnieders, H.-J. Altenbach, K. Müllen, *Angew. Chem.* 94 (1982) 638; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 637; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1353.
[8] H. Nöth, H.-U. Wagner, unveröffentlicht.
[9] C. A. Ramsden, *Tetrahedron* 33 (1977) 3203.

Synthese und Struktur von [[$(\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\text{IrP}_3)_3\text{Cu}_5\text{Br}_4$] CuBr_2 - ein IrCuPBr-Cluster aus 21 Atomen

Von Franco Cecconi, Carlo A. Ghilardi*, Stefano Midollini und Annabella Orlandini

Kürzlich berichteten wir über die Reaktion von (triphos) CoP_3 ^[3] (triphos = $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$) mit CuBr (Molverhältnis 1:3), bei der $[(\text{triphos})\text{CoP}_3]_2(\text{CuBr})_6$ ent-

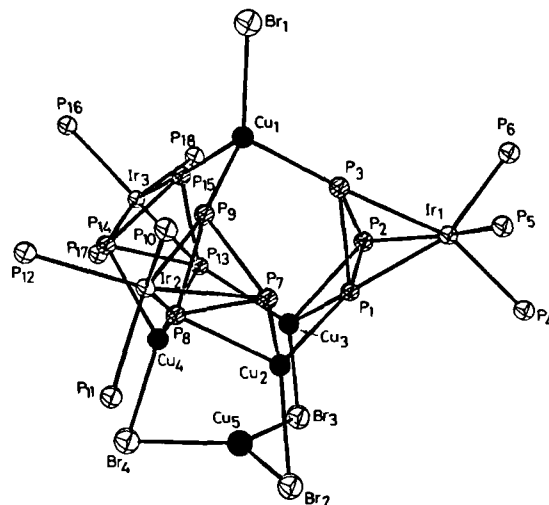


Fig. 1. Gerüst des Clusterkations $[(\text{triphos})\text{IrP}_3]_3\text{Cu}_5\text{Br}_4^+$ im Kristall. Monoklin, Raumgruppe $P2_1/a$; $a = 44.558(22)$, $b = 18.869(9)$, $c = 17.361(8)$ Å, $\beta = 93.80(4)^\circ$; $\rho_{\text{ver}} = 1.637$ g cm^{-3} , $Z = 4$; Schweratommethode, $R = 0.067$, $R_w = 0.072$ bei 10065 Reflexen mit $I > 3\sigma(I)$ ($2\theta \leq 100^\circ$), $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50434, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

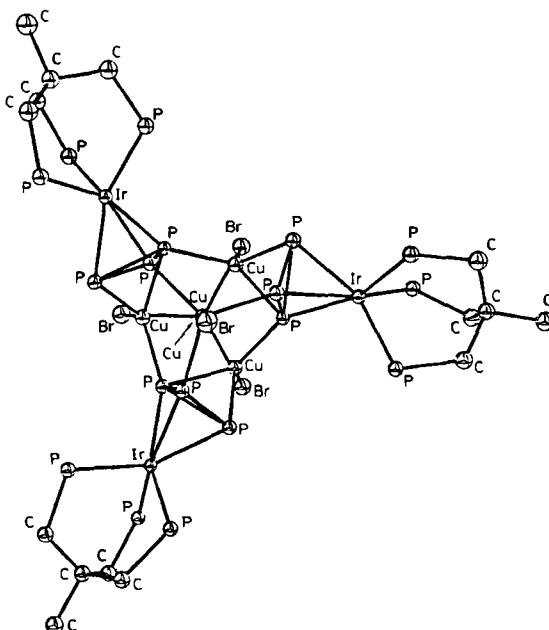


Fig. 2. Perspektivische Darstellung des Clusterkations $[(\text{triphos})\text{IrP}_3]_3\text{Cu}_5\text{Br}_4^+$ (ohne Phenylringe); Blickrichtung entlang der pseudo-dreizähligen Achse durch Br_1 , Cu_1 und Cu_5 . Ausgewählte Bindungslängen (Mittelwerte) [Å]: CuCu (obere Kanten) 4.637(2), CuCu (untere Kanten) 2.795(13), CuCu (äquatoriale Kanten) 3.017(28), CuBr (tetraedrisch) 2.360(3), CuBr (trigonal) 2.396(10), CuBr (digonal) 2.221(10), $\text{IrP}(\text{triphos})$ 2.292(3), $\text{IrP}(\text{P}_3)$ 2.427(10), CuP 2.308(6)-2.422(6).

[*] Dr. C. A. Ghilardi, F. Cecconi, Dr. S. Midollini, Dr. A. Orlandini
Istituto per lo Studio della Stereochemia ed Energetica dei Composti di Coordinazione del CNR
27 Via F. D. Guerrazzi, I-50132 Firenze (Italy)