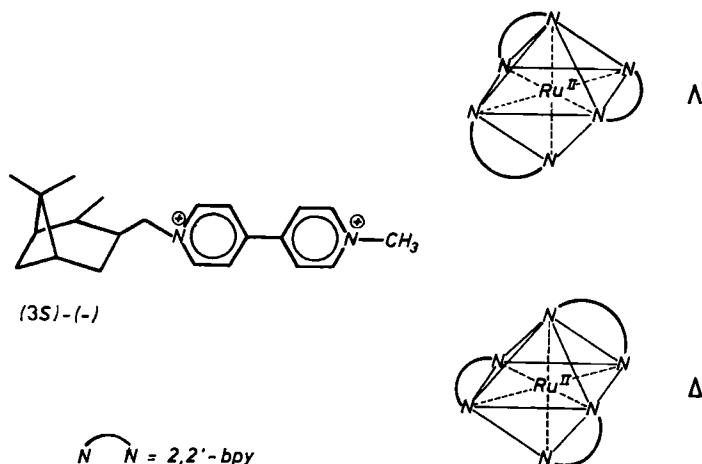
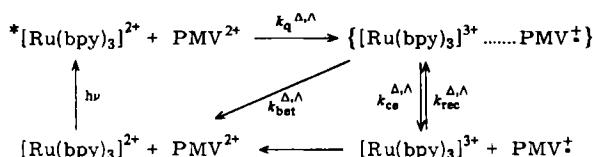


nes chiralen Donors sensibilisiert wird: die Asymmetrie in der Löschung der Donoremission und die optische Induktion in Edukt und Photoprodukt<sup>[1]</sup>. Irie et al.<sup>[2]</sup> haben bei der Lösung durch Elektronenübertragung von  $(-)(R)$ -1,1'-Binaphthyl durch Enantiomerenpaare optisch aktiver Amine Asymmetrien ( $\kappa = k_q(S\text{-}R)/k_q(R\text{-}R)$ ) von bis zu 7.9 bei  $-10^\circ\text{C}$  gefunden. Könnte die höchste bei Raumtemperatur beobachtete Asymmetrie von  $\kappa = 4.0$  auf eine photochemische Zersetzung 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 Lösung der Donoremission und den der Produktbildung zu vergleichen, haben wir das gut bekannte Photoredoxsystem Tris(bipyridyl)ruthenium(II)/Viologen<sup>[3]</sup> gewählt.  $\Delta(-)[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^2+\text{Cl}_2$  und  $\Lambda(+)[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^2+\text{Cl}_2$  dienten als Donor und 1-Methyl-1'-(3S)-(-)-3-pinanyl methyl)-4,4'-bipyridiniumchlorid (PMV-Cl<sub>2</sub>) als Acceptor. Nach Kalyanasundaram und Neumann-Spallart<sup>[4]</sup> verläuft die Reaktion wie in Schema 1 angegeben. Diese Autoren haben in der nicht asymmetrischen Reaktion festgestellt, daß ein Viertel der Ionenpaare dissoziert ( $\phi_{\text{redox}} = k_{ce}/(k_{ce} + k_{be}) = 0.25$ ).



Schema 1.

In stationären und dynamischen Löschexperimenten<sup>[5]</sup> bestimmten wir durch Stern-Volmer-Auswertung die Asymmetrie der Emissionslösung. Es ist  $k_q(\Delta[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^2+/S\text{-PMV}^2+) = 2.02 \cdot 10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  und  $k_q(\Lambda[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^2+/S\text{-PMV}^2+) = 3.34 \cdot 10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Daraus errechnet sich  $\kappa = k_q^\Delta/k_q^\Lambda = 1.66$ . Die Enantiomerenreinheit der Donoren war 92% ( $\Delta$ ) bzw. 54% ( $\Lambda$ ); der für reine Enantiomere berechnete Wert der Asymmetrie der Emissionslösung ist  $\kappa = 1.95$ .

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

gibt. Dieses wird irreversibel und unter den gewählten Bedingungen schneller als PMV<sup>+</sup> durch das in der Lichtreaktion erzeugte  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$  reduziert. Die molare Elliptizität von PMV<sup>+</sup> (das durch Reduktion mit Zink erhalten werden kann) ist jedoch zu klein; deshalb bestimmten wir die Asymmetrie der Photoreaktion aus der Transientenabsorption<sup>[5]</sup> von PMV<sup>+</sup> unmittelbar nach dem Laserblitz. Wir erhielten für die beiden Kombinationen  $\Delta[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^2+/S\text{-PMV}^2+$  und  $\Lambda[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^2+/S\text{-PMV}^2+$  eine Asymmetrie im Produkt von  $\kappa = (k_q^\Delta/k_q^\Lambda) \cdot (\phi_{\text{redox}}^\Delta/\phi_{\text{redox}}^\Lambda) = 1.12 \pm 0.05$ ; Extrapolation auf reine Enantiomere ergibt  $\kappa = 1.32$  ( $\kappa - 1: \pm 40\%$ ).

Die Ergebnisse zeigen, daß ein beträchtlicher Teil der Asymmetrie der Lösung 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 1.5 mal schneller. Wir untersuchen gegenwärtig andere Systeme, um festzustellen, ob das Phänomen allgemein auftritt.

Eingegangen am 31. Januar 1983 [Z 259]

CAS-Registry-Nummern:

$\Delta(-)[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ : 85908-80-1 /  $\Lambda(+)[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ : 85893-99-8 / PMV-Cl<sub>2</sub>: 85893-98-7.

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

[2] M. Irie, T. Yorozi, K. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 2236; T. Yorozi, 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) Löschexperimente: (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\*\*

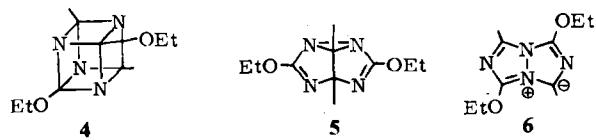
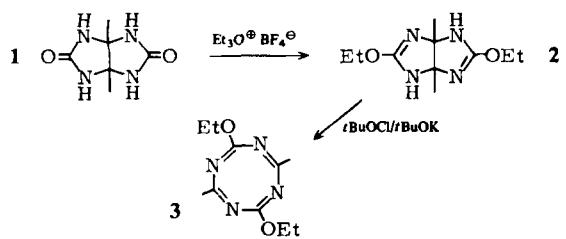
Von Rudolf Gompper\* und Marie-Luise Schwarzensteiner

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<sup>2,8</sup>]octa-3,6-dien-2,4,6,8-tetracarbonsäure-tetramethylester<sup>[2]</sup> noch bei ähnlichen Verbindungen<sup>[3]</sup>. Selbst bei einem 2,6-Diazasemibullvalen<sup>[4]</sup> 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-Dimethylglykouril **1** sollte sich nach den Erfahrungen bei der Synthese des oben erwähnten Semibullvalentetracarbonsäureesters als Edukt<sup>[2]</sup> eignen. Durch Erwärmen von **1** mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat auf 90–100 °C erhält man 3,7-Dioxy-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

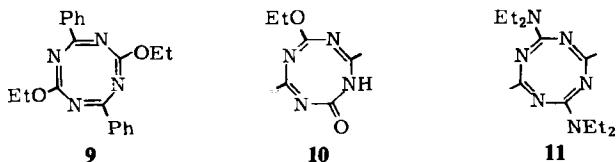
[\*] Prof. Dr. R. Gompper, M.-L. Schwarzensteiner  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Karlsruhe 23, D-8000 München 2

[\*\*] 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  $C_{10}H_{16}N_4O_2$ . Nach den spektroskopischen Daten [ $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , Raumtemperatur, 60 MHz):  $\delta = 1.32$  (t,  $J = 6$  Hz; 6 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 2.11 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 4.20 (q,  $J = 6$  Hz; 4 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.02$  ( $\text{CH}_3$ ), 23.99 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 64.33 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 160.29 ( $=\text{C}-\text{CH}_3$ ), 173.40 ( $=\text{C}-\text{OEt}$ );  $^{15}\text{N-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 206$ ], die nur  $sp^2$ -hybridisierte Gerüst-C-Atome sowie nur einen Typ von Vinyl- $\text{CH}_3$ -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<sup>[8]</sup> 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<sup>[9]</sup>.



Röhrt 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%;  $K_p = 130^\circ\text{C}/0.01 \text{ mbar}$ ).

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. Görlich, 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 $[(\text{ICH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_3)_3)\text{IrP}_3]_3\text{Cu}_5\text{Br}_4\text{CuBr}_2$ – 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) $\text{CoP}_3$ <sup>[3]</sup> (triphos =  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_3)_3$ ) mit  $\text{CuBr}$  (Molverhältnis 1:3), bei der  $[(\text{triphos})\text{CoP}_3]_2(\text{CuBr})_6$  ent-

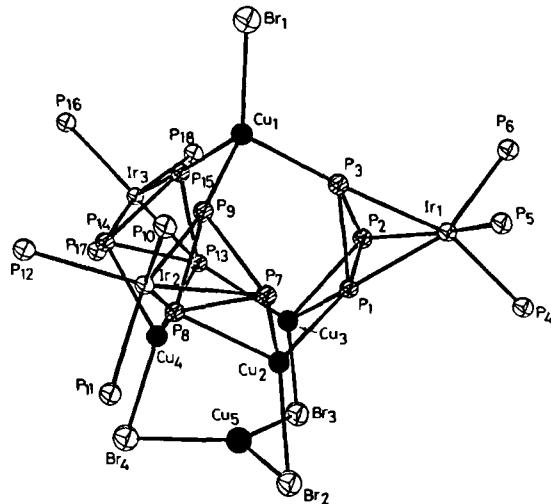


Fig. 1. Gerüst des Clusterkations  $[(\text{triphos})\text{IrP}_3]_3\text{Cu}_5\text{Br}_4^+$  im Kristall. Monoklin, Raumgruppe  $P2_1/a$ ;  $a = 44.558(22)$ ,  $b = 18.869(9)$ ,  $c = 17.361(8)$  Å,  $\beta = 93.80(4)^\circ$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.637 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $Z = 4$ ; Schweratommethode,  $R = 0.067$ ,  $R_w = 0.072$  auf 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.

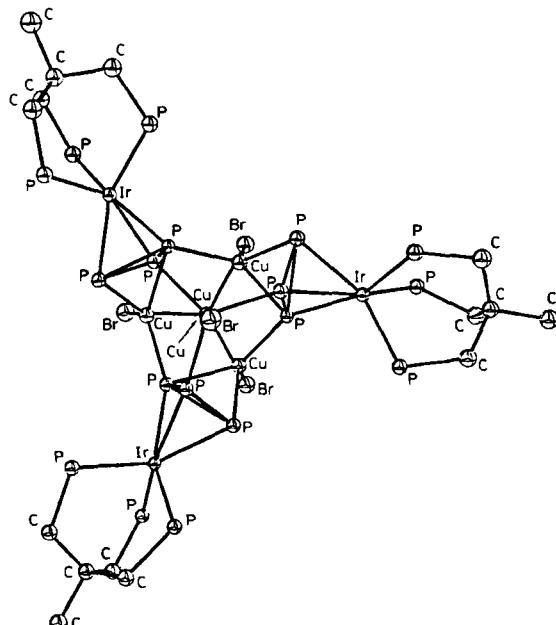


Fig. 2. Perspektivische Darstellung des Clusterkations  $[(\text{triphos})\text{IrP}_3]_3\text{Cu}_5\text{Br}_4^+$  (ohne Phenylringe); Blickrichtung entlang der pseudodreizähnigen Achse durch  $\text{Br}_1$  und  $\text{Cu}_1$  und  $\text{Cu}_5$ . Ausgewählte Bindungslängen (Mittelwerte) [Å]:  $\text{CuCu}$  (obere Kanten) 4.637(2),  $\text{CuCu}$  (untere Kanten) 2.795(13),  $\text{CuCu}$  (äquatoriale Kanten) 3.017(28),  $\text{CuBr}$  (tetraedrisch) 2.360(3),  $\text{CuBr}$  (trigonale) 2.396(10),  $\text{CuBr}$  (diagonal) 2.221(10),  $\text{IrP}(\text{triphos})$  2.292(3),  $\text{IrP}(\text{P}_3)$  2.427(10),  $\text{CuP}$  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 (Italien)