

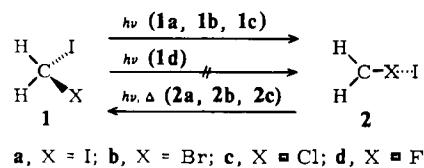
- [1] Zu strukturellen und kristallographischen Details siehe P. A. Koz'min, M. D. Surazhskaya, T. B. Larina, *Koord. Khim.* 11 (1985) 1559; *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 271 (1983) 1157.
- [2] Wir betrachten kantenverbrückende Chloro-Liganden als 4e-Donoren, terminale als 2e-Donoren.
- [3] F. A. Cotton, R. A. Walton: *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, Wiley Interscience, New York 1982.
- [4] D. M. P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.* 15 (1986) 31, zit. Lit.; R. L. Johnston, D. M. P. Mingos, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 1661.
- [5] R. A. Wheeler, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck; Extended-Hückel-Parameter: $T_C = H_{ii}(5s) = -10.07$, $H_{ii}(5p) = -5.40$, $H_{ii}(4d) = -12.82$ eV; Slater-Exponent $\zeta(5s) = 2.018$, $\zeta(5p) = 1.984$, $\zeta(4d) = 4.90$, $\zeta(3d) = 2.094$ mit den Koeffizienten $C_1 = 0.5715$, $C_2 = 0.6012$, Cl: $H_{ii}(3s) = -30.0$, $H_{ii}(3p) = -15.0$ eV; Slater-Exponenten $\zeta(3s) = \zeta(3p) = 2.033$. Die geometrischen Parameter wurden aus der Kristallstruktur von 1 [1] abgeleitet.

Photoisomerisierung von Dihalogenmethanen**

Von Günther Maier* und Hans Peter Reisenauer
Professor Heinz A. Staab zum 60. Geburtstag gewidmet

Der erste – blitzlichtspektroskopische – Nachweis von Triplett-[^{1a,b,d}] und Singulett-Methylen[^{1b,c}] geht auf die Pionierarbeiten von Herzberg zurück. Triplett-Methylen kann auch in einer Edelgas-Matrix isoliert und ESR-[²] wie auch IR-spektroskopisch[³] identifiziert werden. Über eine Isolierung von Singulett-Methylen gibt es keine Informationen. Dies ist kein Wunder, denn das Singulett-Molekül ist um 9.05 kcal/mol energiereicher als das Molekül im Triplett-Grundzustand[^{4a}].

Ist die Tatsache, daß sich ¹CH₂ bisher einer Matrix-Isolation entzogen hat, vielleicht in der Wahl der falschen Edukte (Diazomethan, Diazirin) begründet? Um diese Frage zu klären, haben wir Diiodmethan[⁵] in einer Argon- oder Stickstoff-Matrix bestrahlt und dabei eine verblüffende Beobachtung gemacht: Belichtet man **1a** in einer Matrix, so tritt sofort eine violette Farbe auf. Dies ist aber nur scheinbar ein Indiz auf eine Abspaltung von Iod: Wie wir nun fanden, isomerisieren die Dihalogenmethane **1a**, **1b** und **1c** bei der Photoanregung zu Verbindungen des Typs **2**.

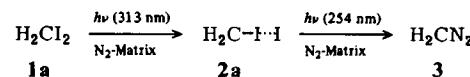


a, X = I; b, X = Br; c, X = Cl; d, X = F

Bestrahlung[⁶] von Diiodmethan **1a** in Argon bei 12 K mit 313-nm-Licht führt innerhalb von 1–3 min zu einem Photogleichgewicht zwischen **1a** und einer neuen Spezies (Verhältnis 70:30). Sie zeichnet sich durch ein charakteristisches IR-Spektrum (vgl. Tabelle 1) und UV-Spektrum aus [$\lambda_{max}(\epsilon) = 370$ ($\approx 10\,000$), 545 nm (≈ 1300)]; vgl. Abb. 2]. Strahlt man monochromatisches Licht (366 bzw. 545 nm) ein, so wird die Matrix sehr schnell (< 1 min) farblos, und IR- wie auch UV-spektroskopisch läßt sich eine beträchtliche – wenn auch nicht quantitative – Rückbildung von **1a**

belegen. Das heißt, die bei der Bestrahlung von **1a** mit Licht der Wellenlänge 313 nm entstandene Verbindung muß ein Isomer sein, dem aufgrund seiner Spektren Struktur **2a** zuzuordnen ist.

Wird die Belichtung von **1a** in einer Stickstoff-Matrix mit Wellenlängen von 313 oder 290 nm nach Erreichen des Photogleichgewichts nicht abgebrochen, oder verwendet man gar eine Hg-Niederdrucklampe (254 nm), dann reagiert das neue Isomer **2a** photochemisch weiter. Dabei entsteht nach Aussage der IR-Spektren hauptsächlich Diazomethan **3** (Stickstoff-Einfang durch Methylen[⁷]), daneben werden das Iodmethyl-Radikal[⁸], Ethylen und Acetylen gebildet.



Die gegenseitige photochemische Umwandlung **1a** ↔ **2a** läßt sich auch in einer Polyethylenfolie mit dem gleichen Resultat durchführen. Auf diese Weise kann man eine grobe Aussage über die thermische Beständigkeit von **2a** erhalten. Belichten des eingeschlossenen Diiodmethans **1a** (313 nm, 13 K) führt wieder zu **2a** (IR: $\tilde{\nu} = 3130.9$, 3005.8, 618.8 cm⁻¹; UV: $\lambda_{max} = 560$, 385 nm). Diese Absorptionen verschwinden beim Aufwärmen der Folie ab etwa 100 K. Dabei wird – wie an den Spektren abzulesen ist – zum Teil **1a** zurückgebildet.

Die für **1a** gefundenen Phänomene finden sich auch bei **1b** und **1c**. Die Isomerisierung bei Matrix-Belichtung (313 nm) zu **2b** und **2c** ist allerdings langsamer. Das Photogleichgewicht (Verhältnis ähnlich wie **1a** : **2a**) ist bei **1b** nach 40 min, bei **1c** erst nach 3 h erreicht. Die Rückreaktion läßt sich wiederum durch Einstrahlen von Licht der Wellenlänge eines der UV-Maxima (vgl. Abb. 2) erzielen. Die Tendenz zu einer photochemischen Sekundärreaktion nimmt in der Reihe **1a**, **1b**, **1c** ab. Im Falle von **1b** kann man bei langer Bestrahlung (5 h, 254 nm) in einer Stickstoff-Matrix die IR-Banden von Diazomethan **3** gerade noch erkennen, bei **1c** ist ein Stickstoff-Einfang nicht mehr zu beobachten. Die thermische Beständigkeit nimmt von **2a** zu **2c** deutlich ab. Die Rückreaktion **2c** → **1c** findet schon beim Aufwärmen auf 26–30 K statt. Schließlich paßt es ins Bild, daß Fluoriodmethan **1d** – trotz seines günstigen Absorptionsmaximums bei 255 nm ($\epsilon = 300$) – beim Belichten in einer Matrix bei 12 K auch nicht die Spur von Photoisomer **2d** liefert.

Für die Aufklärung der Struktur der neuen Isomere können nur die IR-Spektren herangezogen werden. Die Banden der Edukte **1** und Produkte **2** lassen sich durch Differenzbildung zwischen den Spektren der belichteten und der unbelichteten (Hinreaktion, Abb. 1) bzw. der kurzwellig (313 nm) und der langwellig belichteten Probe (Rückreaktion) sicher festlegen. Die so erhaltenen Spektren der Isomere **2** (Tabelle 1) zeigen alle den gleichen Habitus. Unabhängig davon, daß die Isomere stärker polar sein müssen als die Edukte (die Banden von **2a**–**2c** sind intensiver), fällt folgendes auf: a) Für alle Spezies sind eine symmetrische und eine asymmetrische CH-Valenzschwingung zu beobachten, die bei Deuterierung die erwarteten Verschiebungen zeigen. Es muß also eine CH₂-Gruppe vorhanden sein. b) Die stärkste Bande liegt für **2a**, **2b** und **2c** bei 610–640 cm⁻¹. Die Aufspaltung kommt durch Matrix-Effekte zustande (Tempern der Matrix verändert die Intensitäten innerhalb einer Bandengruppe). Bei Deuterierung ist wiederum eine starke Verschiebung festzustellen. Danach ist dieser Bande eine CH-Deformationsschwin-

[*] Prof. Dr. G. Maier, Dr. H. P. Reisenauer
Institut für Organische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Tabelle 1. IR-Spektren [Ar-Matrices, 12 K, cm^{-1}] (E , rel. Int.) der Isomere **2a**, **|D₂|2a**, **2b**, **2c** und **|D₂|2c**.

Zuordnung	2a	 D₂ 2a	2b	2c	 D₂ 2c
$\nu_{as}(\text{CH}_2, \text{CD}_2)$	3151.2 (0.01)	2377.6 (0.03)	3165.2 (0.02)	3168.8 (0.01)	2395.2 (0.03)
$\nu_s(\text{CH}_2, \text{CD}_2)$	3028.0 (0.03)	2213.0 (0.08)	3040.3 (0.04) [c] 3035.7 (0.08) 3030.9 (0.02)	3042.3 (0.24) [c] 3039.4 (0.13)	2228.2 (0.39) [c] 2226.5 (0.30)
$2\nu(\text{CX})$				1760.5 (0.03) [d] 1747.2 (0.01)	1665.8 (0.04)
$\delta(\text{CH}_2, \text{CD}_2)$ [a]	1372.8 (0.05)	1040.7 (0.01) [c] 1032.7 (0.04)			1072.5 (0.16)
$\nu(\text{CX}) + \omega(\text{CH}_2, \text{CD}_2)$	1291.3 (0.02)	1130.4 (0.02)		1510.3 (0.01) [c] 1503.5 (0.03)	1329.0 (0.02)
$2\omega(\text{CH}_2, \text{CD}_2)$	1231.8 (0.01) [c] 1210.6 (0.03)	968.3 (0.05) [c] 952.9 (0.08)	1260.8 (0.05) [c] 1247.3 (0.05)	1268.2 (0.06) [c] 1261.0 (0.17)	987.4 (0.26)
$\nu(\text{CX})$	713.6 (0.04) [c] 704.6 (0.07)	645.3 (0.07)		886.2 (0.56) [d] 879.4 (0.23)	836.5 (0.96) [d] 829.5 (0.38)
$\omega(\text{CH}_2, \text{CD}_2)$ [b]	627.2 (0.20) [c] 622.7 (0.69) 618.3 (0.65) 616.2 (0.55) 611.1 (1.00) 606.8 (0.13)	498.0 (0.49) [c] 493.7 (0.21) 488.6 (1.00) 485.5 (0.25)	643.9 (0.07) [c] 640.5 (0.18) 638.1 (0.74) 630.6 (1.00) 629.2 (0.26)	639.0 (0.48) [c] 633.5 (1.00)	502.9 (0.48) [c] 498.8 (1.00)

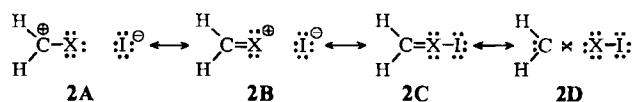
[a] Scissoring-Deformationsschwingung. [b] Out-of-plane(Wagging)-Deformationsschwingung. [c] Aufspaltung durch Matrix-Effekte. [d] Isotopen-Aufspaltung ($^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$).

gung zuzuordnen. Die hohe Intensität läßt (im Vergleich mit Beispielen) auf die Wagging-Schwingung schließen. c) Die Frage, ob die Methylengruppe noch ein Halogenatom X trägt, kann durch das IR-Spektrum von **2c** beantwortet werden. Es zeigt eine relativ intensive Doppelbande bei 886.2 und 879.4 cm^{-1} im richtigen Intensitätsverhältnis ($^{35}\text{Cl} : ^{37}\text{Cl} = 3 : 1$) und Frequenzverhältnis, die sich bei Deuterierung nur wenig verschieben. Diese Bande muß also von der CCl-Valenzschwingung herrühren^[9]. d) Eine Bande, die sich einer XI-Schwingung zuordnen ließe, kann man nie beobachten.

Eine auf der Basis von Tabelle 1 durchgeführte Normalkoordinatenanalyse^[10] für die fünfatomigen Moleküle $\text{H}_2\text{C}-\text{X}\cdots\text{I}$ **2** und die reinen Kationen ${}^0\text{CH}_2-\text{X}$ mit plausiblen Geometrien (C_{2v} , lineare Anordnung $\text{C}-\text{X}\cdots\text{I}$, kurzer CX-, langer XI-Abstand) gibt gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gefundenen Spektren. Zudem findet man für die CCl-Bindung in **2c** eine relativ große Kraftkonstante von 4.48 (fünfatomiges Modell) oder 4.66 (vieratomiges Modell). Daraus errechnet sich eine Bindungsordnung nach Siebert^[11] von etwa 1.2. Entsprechend findet man für die ClI-Bindung in **2a** gar einen Wert von 1.4.

Auch die UV/VIS-Spektren von **2a-2c** gleichen einander^[12]. Charakteristisch ist die systematische bathochrome Verschiebung beider Absorptions. Die langwelligen Ma-

xima (eventuell Charge-Transfer-Übergänge vom „Iodid-Ion“ zum „Carbenium-Ion“) bedingen die intensive Farbe der Isomeren **2** und sind maßgeblich dafür, daß die Rückreaktion schon durch Tageslicht initiiert wird.



Fazit: Photoanregung der Dihalogenmethane **1a-1c** führt zu Isomeren **2a-2c** (die schwächere C–I-Bindung wird bevorzugt gebrochen), die am besten als Kontaktionspaare **2A** ↔ **2B** zu beschreiben sind. Hypervalenten Grenzstrukturen im Sinne von **2C**^[13, 14] ist wohl weniger Gewicht beizumessen. Klar ist jedoch, daß das Iodatom

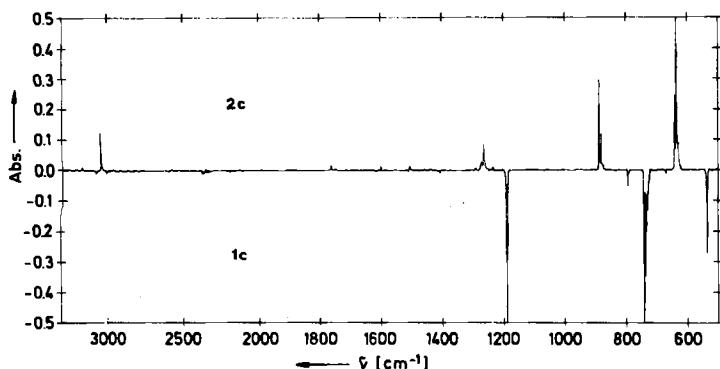


Abb. 1. Differenz-IR-Spektren (belichtete minus unbelichtete Probe; Ar-Matrix, 12 K) von **2c** (oben) und **1c** (unten).

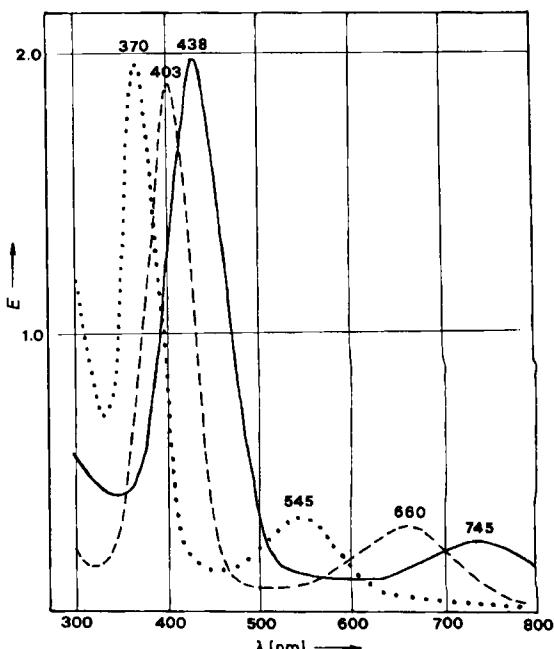


Abb. 2. UV-Spektren (N₂-Matrices, 12 K) der Isomeren **2a** (—), 0.5 min Belichtung, violette Matrix], **2b** [(- - -), 10 min Belichtung, grüne Matrix] und **2c** [(· · · · ·), 25 min Belichtung, gelbe Matrix].

immer noch bis zu einem gewissen Grade in bindender Wechselwirkung zum Heteroatom X stehen muß. Die Grenzstruktur 2D eines Carben-Halogen-Komplexes dürfte noch weniger Bedeutung haben. Eine Verbindung dieses Typs (mit anderen Bindungslängen) kann aber bei der Umwandlung von 2a in Diazomethan 3 eine Rolle spielen.

Eingegangen am 28. Mai 1986 [Z 1794]

- [1] a) G. Herzberg, J. Shoosmith, *Nature (London)* 183 (1959) 1801; b) G. Herzberg, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 262 (1961) 291; c) G. Herzberg, J. W. C. Johns, *ibid.* A 295 (1966) 107; d) G. Herzberg, J. W. C. Johns, *J. Chem. Phys.* 54 (1971) 2276.
- [2] a) R. A. Bernheim, T. Adl, H. W. Bernard, A. Songco, P. S. Wang, R. Wang, L. S. Wood, P. S. Skell, *J. Chem. Phys.* 64 (1976) 2747, zit. Lit.; b) E. Wasserman, R. S. Hutton, *Acc. Chem. Res.* 10 (1977) 27, zit. Lit.; c) B. R. Bicknell, W. R. M. Graham, W. Weltner, *J. Chem. Phys.* 64 (1976) 3319.
- [3] a) Y.-P. Lee, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* 75 (1981) 4241; b) C. B. Moore, G. C. Pimentel, *ibid.* 41 (1964) 3504. – ${}^3\text{CH}_2$ soll sich unter diesen Bedingungen durch eine Bande bei 1115 cm^{-1} ausweisen. Nach [4a] liegt die Absorption für die Beugeschwingung von ${}^3\text{CH}_2$ in der Gasphase bei 957 cm^{-1} .
- [4] a) T. J. Sears, P. R. Bunker, A. R. W. McKellar, *J. Chem. Phys.* 75 (1981) 4731; b) A. R. W. McKellar, P. R. Bunker, T. J. Sears, K. M. Evenson, R. J. Saykally, S. R. Langhoff, *ibid.* 79 (1983) 5251.
- [5] Geminale Dijiodide als Carbenquellen: N. J. Pienta, P. J. Kropp, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 655; P. J. Kropp, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 131.
- [6] Strahlungsquellen: Hg-Höchstdruckbrenner Osram HBO 200 W mit Monochromator (Halbwertsbreite 10 nm) der Firma Bausch & Lomb; Hg-Niederdrucklampe (Spirallampe, 150 W) der Firma Gräntzel. Kühlaggregat: Displex Closed Cycle Refrigeration System 202 der Firma Air Products.
- [7] Die Reaktion von ${}^3\text{CH}_2$ mit Stickstoff wurde von Pimentel et al. [3b] anhand von Markierungsversuchen bei der Bestrahlung von Diazomethan 3 in einer N_2 -Matrix postuliert. Die Bildung von 3 aus 1a via 2a beweist den geforderten Reaktionstyp. Damit ist auch klar, warum 3 und Diazirin (dieses geht bei der Matrix-Bestrahlung vor der N_2 -Abspaltung in 3 über) sehr schlechte Vorläufer für die Matrix-Ionisierung von Methylen sind. 3 ist unter diesen Bedingungen längere Zeit scheinbar „photostabil“, weil das gebildete N₂ von CH_2 sofort wieder gebunden wird.
- [8] D. W. Smith, L. Andrews, *J. Chem. Phys.* 58 (1973) 5222.
- [9] Die von uns gefundene Lage unterscheidet sich deutlich von dem für das Kation ${}^3\text{CH}_2\text{Cl}$ aus PE-Spektren abgeleiteten Wert von 1040 cm^{-1} : L. Andrews, J. M. Dyke, N. Jonathan, N. Keddar, A. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 299.
- [10] Wir danken Frau Dr. B. P. Winnewisser, Universität Gießen, für diese Berechnung.
- [11] H. Siebert: *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie*, Springer, Berlin 1966.
- [12] Banden der erwähnten Art sind schon früher bei der Photolyse [G. P. Brown, J. P. Simons, *Trans. Faraday Soc.* 65 (1969) 3245; H. Mohan, K. N. Rao, R. M. Fyer, *Radiat. Phys. Chem.* 23 (1984) 505] und Radiolyse [L. Andrews, F. T. Prochaska, B. S. Ault, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1978) 9] von Dihalogenmethanen beobachtet, aber anderen Spezies zugeschrieben worden.
- [13] a) R. Weiss, H. Wolf, U. Schubert, T. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6142; b) A. E. Reed, F. Weinhold, R. Weiss, J. Macheleid, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 2688. c) Salzartiges Triiodocyclopropenylum-iodid: R. Weiss, G.-E. Miess, A. Haller, W. Reinhardt, *Angew. Chem.* 98 (1986) 102; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 103.
- [14] Vgl. das Radikalkation von CCl_4 : T. Drewello, T. Weiske, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 97 (1985) 855; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 869.

Strukturen mit oligomeren kondensierten Clustern bei Indiumoxomolybdaten

Von Arndt Simon*, Wilhelm Mertin,
Hansjürgen Mattausch und Reginald Gruehn

Strukturen metallreicher Verbindungen der Übergangsmetalle sind vielfach mit dem Konzept kondensierter Clu-

[*] Prof. Dr. A. Simon, Dr. H. Mattausch
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80
Dr. W. Mertin, Prof. Dr. R. Gruehn
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

ster beschreibbar^[1]. So liegen in der Struktur von NaMo_4O_6 unendliche Ketten aus *trans*-kantenverknüpften Mo_6 -Oktaedern vor, die nach Art der bekannten $\text{M}_6\text{X}_{12}^-$ -Cluster vor allen freien Oktaederkanten von O-Atomen umgeben sind^[2]. Derartige Mo_4O_6 -Ketten finden sich in mehreren reduzierten Oxomolybdaten^[3].

Durch Baufehler im Kristall kann die Mo_4O_6 -Kette unterbrochen werden. $\text{In}_{11}\text{Mo}_{40}\text{O}_{62}$ ist die erste Verbindung^[4], in deren Struktur in regelmäßigen Abständen derartige „Baufehler“ unter Bildung definierter Teilstücke der Mo_4O_6 -Kette auftreten. Diskrete Cluster-Anionen mit vier oder fünf kondensierten Mo_6 -Oktaedern sind zu Schichten angeordnet, die in alternierender Folge gestapelt sind (Abb. 1a). Ein einzelner oligomerer Cluster aus fünf kondensierten Oktaedern ist in Abbildung 1b gezeigt. Alle (freien) Kanten der Oktaeder sind durch O-Atome überbrückt. Die Kanäle zwischen den Cluster-Anionen sind von linearen $\text{M}-\text{M}$ -gebundenen Polykationen (In_3^{7+} beim $(\text{Mo}_6)_4^-$ und In_8^{8+} beim $(\text{Mo}_6)_5^-$ -Cluster) besetzt. Die in Abbildung 1a erkennbaren Schichten haben die allgemeine Zusammensetzung $\text{In}_{n+1}\text{Mo}_{4n+2}\text{O}_{6n+4}$, wobei n die im jeweiligen Cluster enthaltene Zahl von Mo_6 -Oktaedern bezeichnet. Der Aufbau von $\text{In}_{11}\text{Mo}_{40}\text{O}_{62}$ ergibt sich durch „intergrowth“ von $\text{In}_5\text{Mo}_{18}\text{O}_{28}^-$ und $\text{In}_6\text{Mo}_{22}\text{O}_{34}^-$ -Schichten im Verhältnis 1:1.

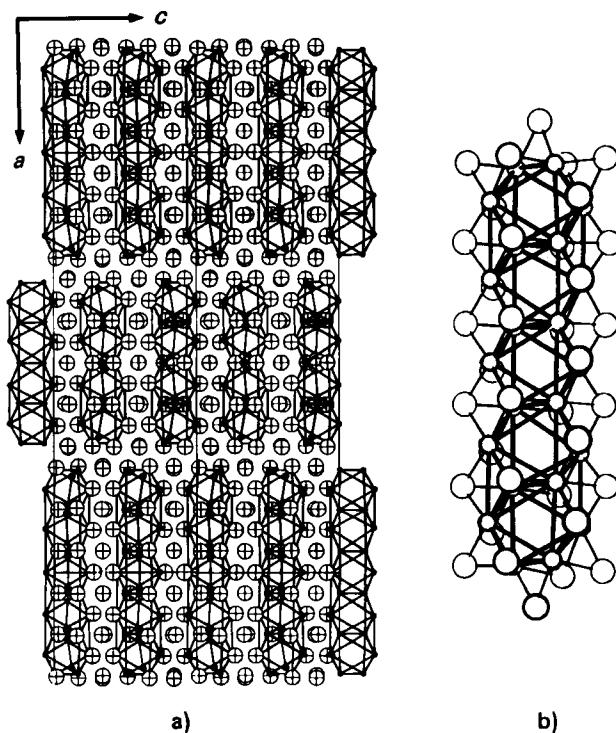


Abb. 1. a) Projektion der Kristallstruktur von $\text{In}_{11}\text{Mo}_{40}\text{O}_{62}$ auf (010). Die vier bzw. fünf Mo_6 -Oktaeder enthaltenden oligomeren Cluster sind in Schichten angeordnet (kleine Kreise Mo-, große Kreise mit Kreuz O-Atome). Zwischen den Clustern befinden sich lineare In_3^{7+} - bzw. In_8^{8+} -Ionen (schwarze Kreise). b) Oligomeren Cluster mit fünf kantenverknüpften Mo_6 -Oktaedern in $\text{In}_{11}\text{Mo}_{40}\text{O}_{62}$.

Durch geeignete Fragmentierung der oligomeren Cluster in $\text{Mo}_6\text{O}_{12} + (n-1) \text{Mo}_4\text{O}_6$ kann die Anzahl der Mo-Mo-bindenden Zustände abgeschätzt werden^[5, 6]. Danach erwartet man neben Strukturen mit „homogenem Aufbau“, d.h. mit einer einzigen Art von Schichten, auch solche mit anderen Clusterlängen. Ein erster Beleg für deren Existenz konnte durch hochauflösende Durchstrahlungs-Elektron-