

zeichnet sind. Mit anderen Worten: Beide Protonen „springen“ konzertiert oder kurz nacheinander, d.h. die tautomeren Zustände 3 und 4 in Schema 1 sind nicht in signifikanter Weise besetzt. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zum Verhalten von kristallinem TTAA (Schema 1), das als Mischung aller vier Tautomere 1 bis 4 vorliegt^[17]. Diese Tautomere wandeln sich auf der NMR-Zeitskala schnell ineinander um und sind durch unterschiedliche Energien und damit durch unterschiedliche, temperaturabhängige Populationen gekennzeichnet.

Als Erklärung für die in DTAA im Vergleich zu TTAA wesentlich langsamere Protonenbewegung schlagen wir vor, daß sich die Protonen in TTAA unabhängig voneinander bewegen^[17], während die Bewegung der Protonen in DTAA mehr oder weniger gekoppelt ist. Diese Hypothese wird dadurch gestützt, daß Tetraaza[14]annulene wie DTAA dunkelrot sind (längstwelliger Elektronenübergang bei 450 nm^[19]), TTAA dagegen gelb ist^[18]. Diese Beobachtung korreliert mit dem Befund, daß die vier Methylgruppen von TTAA eine coplanare Einstellung der beiden Chelatuntereinheiten im Kristall verhindern^[20]. Damit sind diese beiden Einheiten in TTAA in grober Näherung elektronisch entkoppelt, so daß die Protonenbewegungen unabhängig sind. Da Malonaldehyd-Derivate auch phototautomerisieren können^[21], erwarten wir ein unterschiedliches Verhalten von DTAA und TTAA bei Belichtung.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß wir nicht nur Hinweise auf ein Doppelminimumpotential für die Protonenbewegung 1 \rightleftharpoons 2 in kristallinem DTAA gefunden haben, sondern auch einen durch meßbare Geschwindigkeitskonstanten gekennzeichneten Prozeß mit einem kinetischen Wasserstoff/Deuterium-Isotopeneffekt.

Eingegangen am 1. Oktober 1986,
veränderte Fassung am 21. Januar 1987 [Z 1943]

- [1] CP = cross polarization, Kreuzpolarisation; MAS = magic angle spinning, Probenrotation beim magischen Winkel. Neuere Übersicht zur ¹⁵N-NMR-Spektroskopie: W. von Philipsborn, R. Müller, *Angew. Chem.* 98 (1986) 381; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 383.
- [2] DTAA = [¹⁵N₄]-5,14-Dihydro-7,16-dimethyl-5,9,14,18-tetraazadibenzo[a,h]cyclotetradecen (Dimethyldibenzotetraaza[14]annulen).
- [3] B. Bock, K. Flatau, H. Junge, M. Kuhn, H. Musso, *Angew. Chem.* 83 (1971) 239; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 251.
- [4] S. L. Baughman, R. W. Duerst, W. F. Rowe, Z. Smith, E. B. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6296.
- [5] H. H. Limbach, W. Seiffert, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 78 (1974) 532, 641.
- [6] L. J. Altmann, D. Laungani, G. Gunnarsson, H. Wannerström, S. Forsén, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 8264.
- [7] R. S. Brown, A. Tse, T. Nakashima, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3157.
- [8] J. R. Leyerla, C. S. Yannoni, C. A. Fyfe, *Acc. Chem. Res.* 15 (1982) 208.
- [9] W. I. Shiu, E. N. Duesler, I. C. Paul, D. Y. Curtin, W. G. Blann, C. A. Fyfe, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4546.
- [10] N. M. Szeverenyi, A. Bax, G. E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2579.
- [11] J. Bicerano, H. F. Schaefer III, W. H. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2250.
- [12] C. A. Fyfe, H. Mossbrugger, C. S. Yannoni, *J. Magn. Reson.* 36 (1979) 61.
- [13] H. H. Limbach, J. Hennig, R. D. Kendrick, C. S. Yannoni, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4059, zit. Lit.
- [14] H. H. Limbach, D. Gerritsen, H. Rumpel, B. Wehrle, G. Otting, H. Zimmermann, R. D. Kendrick, C. S. Yannoni in H. Sixl, J. Friedrich, C. Bräuchle (Hrsg.): *Photoreaktive Festkörper*. M. Wahl Verlag, Karlsruhe 1985, S. 19-43.
- [15] E. Lorch, E. Breitmaier, *Chem. Ztg.* 99 (1975) 87.
- [16] E. Breitmaier, *Pharm. Unserer Zeit* 6 (1983) 161.
- [17] H. H. Limbach, B. Wehrle, H. Zimmermann, R. D. Kendrick, C. S. Yannoni, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [18] F. A. L'Eplattier, A. Pugin, *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 917.
- [19] H. Hiller, P. Dimroth, H. Pfizner, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 717 (1968) 137.
- [20] V. L. Goedken, J. J. Pluth, S. M. Peng, B. Bursten, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 8014.
- [21] J. A. Pardon, J. Lugtenburg, G. W. Canters, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 4272, zit. Lit.

[2.2](1,4)Benzol[g]chrysenoparacyclophan-Dianion, ein neues, paratropes, doppellagiges Carbanion

Von Ron Frim, Mordecai Rabinovitz*, Henning Hopf* und Joachim Hücker

Professor Heinz A. Staab zum 60. Geburtstag gewidmet

Zu den herausragenden Eigenschaften der [2_n]Cyclophane zählen die Wechselwirkungen zwischen den vollständig konjugierten π -Elektronensystemen der einzelnen Lagen oder Decks^[1]. Wie die elektronischen Eigenschaften zeigen, bilden die Decks tatsächlich nur ein einziges π -Elektronensystem^[2]. Während diese through-space-Wechselwirkungen an den Neutralmolekülen sehr gut untersucht sind, weiß man über sie in geladenen Cyclophanen nur wenig. Zwar sind bereits einige diatrop [2.2]Paracyclophan-Anionen untersucht worden^[3-7], geladene paratrop Phane wurden aber offenbar noch nicht hergestellt. Wir berichten nun über das erste [2.2]Paracyclophan, in dem ein paratropes 4n π -Dianion mit einem praktisch neutralen Benzolring wechselwirkt. In diesem Fall fungiert der Benzolring als „Sonde“, die sich in einer geometrisch wohl definierten Position befindet und mit der Auskunft über die Beeinflussung der räumlichen Wechselwirkung durch Ladungs- und Anisotropieeffekte erhalten werden kann.

Das System der Wahl ist [2.2](1,4)Benzol[g]chrysenoparacyclophan-Dianion 1^{2a}, das sich durch Metallreduktionen aus [2.2](1,4)Benzol[g]chrysenoparacyclophan 1 herstellen läßt (Schema 1). Zur Synthese dieses Kohlenwasserstoffs^[8,9] wurde aus 4-Brommethyl-[2.2]paracyclophan 2 (R = CH₂Br) durch Arbusov-Reaktion das Phosphonat 2 (R = -CH₂PO(OEt)₂) hergestellt und dieses über eine Wittig-Horner-Reaktion mit dem Handelsprodukt 9-Formylphenanthren verknüpft. Das in 40%iger Ausbeute resultierende *trans*-Olefin^[9] wurde anschließend durch Bestrahlung (Lampe: Hanau TQ 150) in Toluol in Gegenwart von Iod zu dem Benzochrysenophan 1^[9] photocyclisiert (18%, farblose Blättchen, Zers. 267-269°C). Auf ähnlichen Wege wurde das Chrysenophan 3^[9] (34%, farblose Nadeln, Fp = 149-152°C) hergestellt, wobei eine Wittig-Reaktion zwischen 4-Formyl-[2.2]paracyclophan 2 (R = CHO) und dem Ylid aus 1-Naphthylmethylphosphoniumbromid als Startreaktion diente.

Die Reaktion von 1 mit Lithium oder Natrium in [D₈]Tetrahydrofuran ([D₈]THF) bei -78°C lieferte tiefgrüne Lösungen, die gut aufgelöste ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren ergaben (Tabelle 1). Die ¹H-NMR-Signale erscheinen zwischen δ = 10.31 und 0.91 für das Natriumsalz sowie 9.81 und 1.14 für das Lithiumsalz. In 1^{2a}/2 Li⁺ rufen die Brückenprotonen breite Signale bei δ = 1.14 (2 H), 1.65 (2 H), 2.82 (2 H) und 3.15 (2 H) hervor. Im Habitus gleichen die ¹H-NMR-Spektren der Dianionen 1^{2a}/2 Li⁺ und 1^{2a}/2 Na⁺ den Spektren anderer, bereits früher hergestellter Dianionen von Polycyclen^[10]. Durch Auffangen mit Sauerstoff wurden beide Anionen quantitativ in 1 zurückgewandelt; Skeletumlagerungen sind demnach nicht eingetreten.

Der interessanteste Teil der ¹H-NMR-Spektren beider Salze besteht aus vier Dubletts (je 1 H), die sich durch Doppelresonanzexperimente den Atomen H_a, H_b, H_c und H_d des Benzolrings zuordnen lassen (Tabelle 1). Herausra-

[*] Prof. Dr. M. Rabinovitz, R. Frim

Department of Organic Chemistry

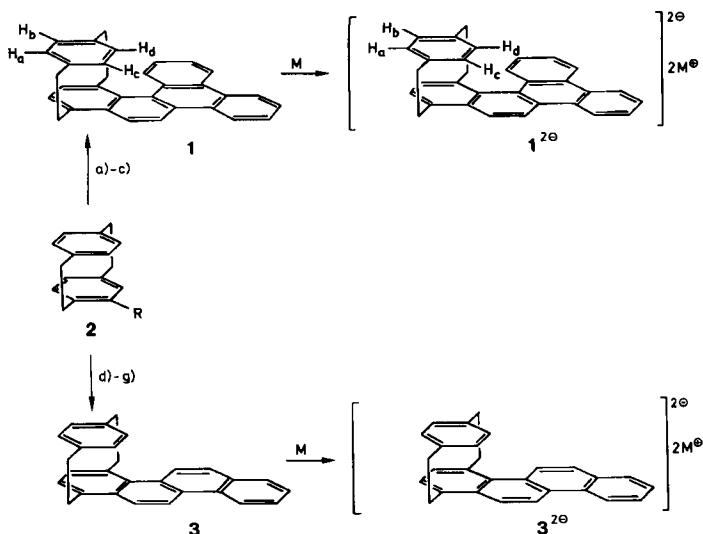
The Hebrew University of Jerusalem

Jerusalem 91904 (Israel)

Prof. Dr. H. Hopf, Dipl.-Chem. J. Hücker

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität

Hagenring 30, D-3300 Braunschweig



Schema 1. a) $n\text{BuLi}$, THF; b) 9-Formylphenanthren; c) $h\nu$, I_2 , Toluol; d) NaH , THF; e) α -Naphthyl- $\text{CH}_2\text{PPh}_3\text{Br}$; f) 2 ($\text{R}=\text{CHO}$), THF; g) $h\nu$, I_2 , Toluol.

Tabelle 1. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von 1 und $1^{2\ominus}$ [a].

Verb.	^1H -NMR	^{13}C -NMR
1 [b]	8.95–8.85 (2 H, m, p, [c]), 8.79 (2 H, d, $J=9.0$, p.), 8.64 (1 H, dd, $J=8.2$, $J_2=1.14$, p.), 8.07 (1 H, d, $J=8.97$, p.), 7.88–7.77 (2 H, m, p.), 7.76–7.54 (2 H, m, p.), 7.66 (1 H, d, $J=7.36$, p.), 6.95 (1 H, d, $J=7.31$, p.), 6.70 (H _a , dd, $J_1=7.9$, $J_2=1.9$, bz, [c]), 6.57 (H _b , dd, $J_1=7.9$, $J_2=1.8$, bz.), 5.92 (H _c , dd, $J_1=7.78$, $J_2=1.8$, bz.), 5.08 (H _d , dd, $J_1=7.8$, $J_2=1.8$, bz.), 4.05–3.97 (1 H, m, Brücke), 3.63–3.09 (5 H, m, Brücke), 2.72–2.57 (1 H, m, Brücke), 2.42–2.31 (1 H, m, Brücke)	139.7, 139.6, 138.8, 137.0, 136.7, 133.8, 132.9, 132.0, 131.3, 131.2, 131.0, 130.7, 130.4, 129.6, 129.2, 128.5, 128.1, 127.8, 127.7, 127.3, 126.8, 126.3, 124.8, 124.4, 124.2, 124.1, 120.2 (arom. C), 39.0, 35.6, 35.5, 34.3 (Brücken-C)
$1^{2\ominus}/2\text{Na}^\ominus$ [d]	10.31 (H _d , d, $J=6.96$, bz.), 8.68 (H _c , d, $J=6.96$, bz.), 7.96 (H _b , d, $J=6.22$, bz.), 6.46 (H _a , d, $J=6.2$, bz.), 4.90 (1 H, t, $J=6.5$, p.), 4.76 (1 H, t, $J=6.68$, p.), 4.08 (2 H, unaufgelöstes d, $J=6.7$, p.), 3.93 (1 H, d, $J=7.2$, p.), 3.82 (1 H, d, $J=7.3$, p.), 3.31 (3 H, unaufgelöstes d, $J=6.9$, p.), 2.32–2.22 (3 H, m, Brücke und p.), 1.98 (1 H, unaufgelöstes t, p.), 1.48 (1 H, unaufgelöstes m, Brücke), 1.27 (1 H, d, $J=6.1$, p.), 0.91 (3 H, unaufgelöstes m, Brücke) und Protonen unter dem THF-Signal bei 3.67	175.9, 152.7, 148.7, 146.2, 146.0, 143.6, 140.4, 135.2, 134.2, 134.1, 131.8, 131.0, 130.7, 129.4, 127.4, 125.0, 124.3, 124.0, 120.2, 117.4, 117.1, 116.5, 115.2, 114.6, 104.3, 103.5, 100.8 (arom. C), 37.3, 35.5, 33.2, 33.0 (Brücken-C)
$1^{2\ominus}/2\text{Li}^\ominus$ [d]	9.81 (H _d , d, $J=6.8$, bz.), 8.40 (H _c , d, $J=6.9$, bz.), 7.54 (H _b , d, $J=6.5$, bz.), 6.49 (H _a , d, $J=7.1$, bz.), 5.27 (1 H, t, $J=6.5$, p.), 5.16 (1 H, t, $J=6.7$, p.), 4.64 (1 H, t, $J=7.2$, p.), 4.59 (1 H, d, $J=7.3$, p.), 4.46 (2 H, unaufgelöstes d, p.), 4.01 (1 H, d, $J=6.6$, p.), 3.67 (2 H, unter Lösungsmittel-Signal, p.), 3.15 (1 H, unaufgelöstes m, Brücke), 2.29 (1 H, d, $J=8.0$, p.), 2.82 (1 H, unaufgelöstes d, Brücke), 2.16 (1 H, unaufgelöstes t, p.), 1.65 (1 H, unaufgelöstes m, Brücke), 1.53 (1 H, d, $J=6.2$, p.), 1.30 (1 H, unaufgelöstes m), 1.14 (2 H, unaufgelöstes m, Brücke)	175.5, 151.3, 146.8, 144.8, 144.5, 142.9, 140.6, 133.8, 132.2, 131.6, 130.6, 129.9, 126.6, 125.2, 124.7, 124.1, 123.6, 120.7, 117.4, 116.9, 115.8, 113.7, 104.6, 102.0, 95.0, 70.7 (arom. C), 37.1, 35.5, 33.5, 33.1 (Brücken-C)

[a] Chemische Verschiebungen (δ -Werte) in Bezug auf TMS (int. Standard); Kopplungskonstanten in Hz. Die chemischen Verschiebungen wurden gegen die THF-Linie bei $\delta=3.67$ kalibriert. Die ^{13}C -NMR-Spektren sind ^1H -breitband-entkoppelt und wurden in $[\text{D}_6]\text{THF}$ gemessen. [b] Bei Raumtemperatur. [c] p. = Protonen des polycyclischen Decks, bz. = Protonen des Benzolrings. [d] Bei 195 K.

gendste Eigenschaft dieser Spektren ist das Auftreten extrem tieffeldverschobener Signale, die von H_c und H_d herverursachen werden. Diese Signale werden für $1^{2\ominus}/2\text{Na}^\ominus$ bei $\delta=10.31$ und 8.68 registriert – für einen neutralen Benzolring fürwahr bei tiefem Feld. Die Reduktion von 3 ergab Spezies, die nur sehr breite, keinerlei Feinstruktur aufweisende ^1H -NMR-Signale in derselben Region wie die von $1^{2\ominus}$ aufweisen. Durch Abfangen mit O₂ wurde auch aus $3^{2\ominus}$ der neutrale Kohlenwasserstoff 3 in guter Ausbeute zurückgebildet. Verlängerte Reduktionszeiten führten sowohl im Falle von 1 wie auch von 3 zur Spaltung von Ethanobrücken, wie Abfangversuche zeigten. Ähnliche Spaltungsreaktionen haben Müllen et al. für das nicht-paratropen Anthracenophan-Dianion beobachtet^[4].

Wenn ein doppelagiges Dianion wie $1^{2\ominus}$ gebildet wird, so kann mit den folgenden ^1H -NMR-spektroskopischen Veränderungen gerechnet werden: a) einer Hochfeldverschiebung der Signale der Protonen des geladenen Polycyclus als Folge der negativen Ladung und insbesondere wegen der Bildung einer paratropen $4n\pi$ -Spezies^[11, 12] und b) einer Verschiebung der Signale des ungeladenen Benzolrings als Folge der through-space-Wechselwirkung zwischen den beiden konjugierten Decks.

Die Signale der Protonen des geladenen polycyclischen Decks von $1^{2\ominus}$ sind in der Tat ausgeprägt hochfeldverschoben. Die überraschende und ungewöhnlich starke Tieffeldverschiebung der Signale des ungeladenen Decks wird durch die Wechselwirkung zwischen den beiden π -Elektronensystemen verursacht und beruht auf der Anisotropie der doppelt geladenen $4n\pi$ -Untereinheit von $1^{2\ominus}$. Die extreme Tieffeldlage eines der Signale der Benzolringprotonen ($\delta=10.31$ in $1^{2\ominus}/2\text{Na}^\ominus$) demonstriert, wie ausgeprägt diese Wechselwirkung sein muß. In dem neutralen Kohlenwasserstoff 1 sind die Protonen H_c und H_d hochfeldverschoben (Tabelle 1); es erscheint plausibel, daß H_d stärker verschoben ist als H_c^[2a], wohingegen H_a und H_b im „normalen“ Bereich aromatischer Protonen absorbieren. Wegen seiner anderen elektronischen Struktur und seiner Anisotropie sind diese Argumente für das Dianion $1^{2\ominus}$ gerade zu vertauschen. Die Protonen H_c und H_d werden von der Paratropizität des geladenen $4n\pi$ -Decks stärker beeinflußt, und das H_d-Signal wird am stärksten verschoben.

Die ^{13}C -NMR-Signale der Aren-C-Atome von $1^{2\ominus}/2\text{Li}^\ominus$ und $1^{2\ominus}/2\text{Na}^\ominus$ liegen im Bereich von $\delta=70$ bis 175 verglichen mit $\delta=120$ –140 für 1 (Tabelle 1). Der Schwerpunkt in den ^{13}C -NMR-Spektren von $1^{2\ominus}/2\text{Li}^\ominus$ und $1^{2\ominus}/2\text{Na}^\ominus$ hat sich gegenüber dem von 1 nicht signifikant verschoben, was an den schon erwähnten gegenläufigen Auswirkungen von Ladung und Anisotropie liegen könnte. Daß vom Dianion von [2.2](1,4)Chrysenoparacyclophan $3^{2\ominus}$ kein ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet werden konnte, liegt nicht nur an der Brückenspaltung, sondern in der Natur des Dianions^[13]. Es ist bereits früher gezeigt worden, daß Erscheinung und Linienform der NMR-Spektren von polycyclischen, konjugierten $4n\pi$ -Dianionen eine Funktion mehrerer Parameter sind^[12]. Auch das Chrysen-Dianion weist ein viel schlechter aufgelöstes ^1H -NMR-Spektrum auf als das Benzo[g]chrysen-Dianion^[10].

Insgesamt demonstrieren unsere Befunde, daß es in dem ersten paratropen dreidimensionalen $4n\pi$ -Elektronensystem $1^{2\ominus}$ zu einer neuartigen through-space-Wechselwirkung zwischen einem geladenen polycyclischen Deck und einem neutralen Benzolring kommt; darin erinnert das System an die von Staab et al. studierten Donor-Acceptor-Paracyclophan-Systeme^[14].

Eingegangen am 16. Oktober,
veränderte Fassung am 5. Dezember 1986 [Z 1953]

- [1] Neuere Überblicke über die Chemie der [2_n]Cyclophane: a) V. Boekelheide, *Acc. Chem. Res.* 13 (1980) 65; b) H. Hopf, J. Kleinschroth, *Angew. Chem.* 94 (1982) 485; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 469; c) V. Boekelheide, *Top. Curr. Chem.* 113 (1983) 87; d) H. Hopf in P. M. Keehn, S. M. Rosenfeld (Hrsg.): *The Cyclophanes*, Academic Press, New York 1983, S. 521 ff; e) E. Heilbronner, Z. Yang, *Top. Curr. Chem.* 115 (1984) 1; f) F. Gerson, *ibid.* 115 (1984) 57.

[2] a) H. Hopf, C. Mlynek, S. El-Tamany, L. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6620; b) R. T. Swann, A. W. Hanson, V. Boekelheide, *ibid.* 108 (1986) 3324; c) H. Hopf, *Naturwissenschaften* 70 (1983) 349.

[3] M. W. Haenel, *Tetrahedron Lett.* 1977, 1273.

[4] W. Huber, H. Unterberg, K. Müllen, *Angew. Chem.* 95 (1983) 239; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 242; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 288.

[5] Zwei s-Indacenophan-Dianionen sind von Hafner et al. hergestellt worden; siehe P. Bickert, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt 1983.

[6] a) W. Huber, K. Müllen, O. Wennerström, *Angew. Chem.* 92 (1980) 636; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 624; b) K. Müllen, H. Unterberg, W. Huber, O. Wennerström, U. Norinder, D. Tanner, B. Thulin, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 7514.

[7] R. Frim, F.-W. Raulfs, H. Hopf, M. Rabinovitz, *Angew. Chem.* 98 (1986) 160; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 174.

[8] J. Hücker, *Diplomarbeit*, Technische Universität Braunschweig 1986.

[9] Alle neuen Verbindungen wurden durch NMR-, IR-, UV- und Massenspektren sowie Elementaranalysen charakterisiert.

[10] A. Manschreck, R. Frim, M. Rabinovitz, unveröffentlicht. Das ¹H-NMR-Spektrum des 12,14-Di-*tert*-butyl-benzol[*g*]chrysen-Dianions gleicht demjenigen der Benzol[*g*]chrysen-Einheit in ¹²⁰I in auffälliger Weise.

[11] H. Günther: *NMR Spectroscopy*, Wiley, New York 1980, S. 63–120.

[12] a) G. Fraenkel, R. E. Carter, A. McLachlan, J. H. Richards, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 5846; b) R. Schaefer, W. F. Schneider, *Can. J. Chem.* 41 (1963) 966; c) H. Spiesecke, W. F. Schneider, *Tetrahedron Lett.* 1961, 468.

[13] a) A. Minsky, A. Y. Meyer, R. Poupko, M. Rabinovitz, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2164; b) A. Minsky, A. Y. Meyer, M. Rabinovitz, *Tetrahedron* 41 (1985) 785.

[14] a) J. Weiser, H. A. Staab, *Angew. Chem.* 96 (1984) 602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 623; b) B. Rosenau, C. Krieger, H. A. Staab, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 2081; c) H. Vogler, L. Schanne, H. A. Staab, *Chem. Ber.* 118 (1985) 1254.

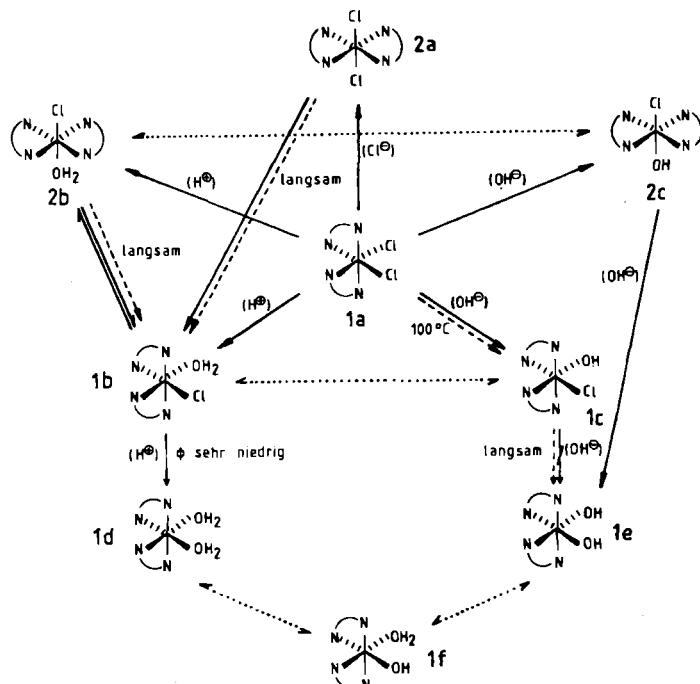
Photoisomerisierung von Bis(bipyridyl)rhodium(III)-Komplexen; Darstellung von *trans*-[Rh(bpy)₂YCl]ⁿ⁺, Y = Cl, H₂O^{**}

Von Gerd Krüger, Stefan Wieland und Rudi van Eldik*

Untersuchungen an d⁶-Übergangsmetall-poly(pyridyl)-Komplexen haben zu grundlegenden Erkenntnissen der anorganischen Photochemie beigetragen^[1]. Art und Anordnung der Liganden können die photophysikalischen Eigenschaften und damit das photochemische Verhalten entscheidend beeinflussen. Demnach hat neben dem „tuning“ der Liganden^[2] auch ihre relative Lage im Komplex im Hinblick auf eine Erweiterung eines π -Systems große Bedeutung.

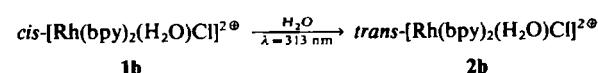
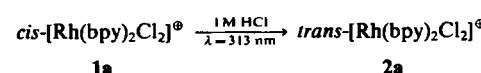
In oktaedrischen Komplexen $[M(bpy)_2XY]^{n\pm}$ mit zwei-zähnig koordinierten 1,4-Diazabutadienen vom Typ 2,2'-Bipyridyl (bpy) wurde die *trans*-Anordnung aufgrund der räumlichen Nähe der Protonen gegenüberliegender bpy-Liganden ($H-6\alpha$, $H-6\beta$ bzw. $H-6'\alpha'$, $H-6'\beta'$) lange für unwahrscheinlich gehalten^[3]. Die Bis(bipyridyl)-Komplexe der d^8 -Metallionen $Pd^{2\pm}$ und $Pt^{2\pm}$ mit vorwiegend quadratisch-planarer Umgebung begegnen den sterischen Zwängen durch Verzerrung entweder des MN_4 -Komplexeils oder der Liganden^[4].

Wie bei den sehr langsamen thermischen Austauschreaktionen wurde auch bei früheren Photolysen mit Rhodium(III)-Komplexen nach einleitender Anregung der Intraliganden-Zustände (**1a** mit $\lambda_{\text{max}} = 311 \text{ nm}$), LF-Zustände (**1a** mit Schulter bei $\lambda = 380 \text{ nm}$) oder eventueller $\pi^*(\text{bpy}) \leftarrow \text{d}(\text{Rh})$ -CT-Zustände nur eine Photoaquatisierung unter Retention der *cis*-Konfiguration beobachtet^[5]. In einer hochdruckkinetischen Untersuchung im Hinblick auf Reaktionsmechanismus und Quantenausbeute der Photolyse von **1a** wurde erstmalig außer auf die Photoaquatisierung auch auf eine eventuelle Neben- oder Folgereaktion mit ähnlichen stereochemischen Konsequenzen wie bei der *cis-trans*-Isomerisierung von $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ aufmerksam gemacht^[6].



- | | |
|-----------------------------------------|----------------------------------------|
| 1a: X = Y = Cl | 2a: X = Y = Cl |
| 1b: X = Cl, Y = OH ₂ | 2b: X = Cl, Y = OH ₂ |
| 1c: X = Cl, Y = OH | 2c: X = Cl, Y = OH |
| 1d: X = Y = OH ₂ | 2d: X = Y = OH ₂ |
| 1e: X = Y = OH | |
| 1f: X = OH ₂ , Y = OH | |

Wir berichten nun anhand UV- und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Befunde an Photolyselösungen von **1a-f** über eine lichtinduzierte *cis-trans*-Isomerisierung von Bis(bipyridyl)-Komplexen und die Isolierung der neuen Verbindungen **2a** Cl und **2b** (ClO_4)₂.



Die Charakterisierung der isolierten *trans*-Komplexsalze stützt sich (neben den Werten der Elementaranalysen) auf die deutliche Rotverschiebung der Absorptionsbanden der d-d-Übergänge gegenüber denen der *cis*-Komplexe sowie auf den Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von *cis*- und

[*] Priv.-Doz. Dr. R. van Eldik, Dipl.-Chem. G. Krüger,
Dipl.-Chem. S. Wieland
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität
Niederselters-Hahn, D-6000 Frankfurt am Main 50

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Max-Buchner-Forschungsstiftung gefördert.