

entstehen mit Iod, Methyliodid oder Diiodmethan im Überschuß die an Luft stabilen Iridium(II)-Komplexe **4** (rot, 64% Ausbeute), **5** (orangebraun, 73%) bzw. **6** (orange, 66%). Diese Reaktionen sind in wenigen Minuten vollständig, dauern aber einen Tag, wenn sie unter Lichtausschluß durchgeführt werden. Dies ist in Einklang mit den photoreduzierenden Eigenschaften von zweikernigen d<sup>8</sup>-d<sup>8</sup>-Iridium(I)-Komplexen<sup>[5]</sup>.

Abbildung 1 zeigt die röntgenographisch bestimmte Struktur von **6**<sup>[9]</sup>. Der Abstand der beiden über die N- und S-Atome zweier 2-Pyridinthiolato-Liganden verbrückten Ir-Atome entspricht mit 2.695(2) Å einer Metall-Metall-Bindung. Die beiden Ir-Atome haben eine unterschiedliche Umgebung (I bzw. CH<sub>2</sub>I als sechsten Liganden).

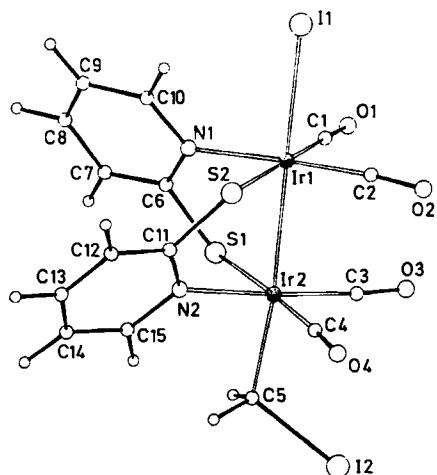


Abb. 1. Struktur von **6** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ir1-Ir2 2.695(2), Ir1-I1 2.833(2), Ir1-S2 2.360(4), Ir1-N1 2.112(12), Ir1-C1 1.878(17), Ir1-C2 1.826(17), Ir2-S1 2.361(4), Ir2-N2 2.109(11), Ir2-C3 1.874(14), Ir2-C4 1.906(13), Ir2-C5 2.173(15), I2-C5 2.133(15), S1-C6 1.761(12), S2-C11 1.742(16); Ir2-Ir1-I1 173.7(1), I1-Ir1-N1 96.8(3), I1-Ir1-S2 90.3(1), N1-Ir1-S2 88.0(3), Ir1-Ir2-C5 172.6(4), C5-Ir2-S1 88.4(4), C5-Ir2-N2 91.0(5), S1-Ir2-N2 87.3(3), Ir2-C5-I2 115.0(7).

Bemerkenswerterweise entsteht beim Erhitzen von **6** in Toluol unter Rückfluß entgegen früheren Beobachtungen<sup>[4, 5]</sup> nicht das erwartete Produkt **7**. Ein Vergleich der Strukturen von **1** und **6** zeigt eine deutlich unterschiedliche Position des Halogenatoms der Halogenmethylgruppe relativ zum benachbarten Metallatom. Die Photosensitivität der hier beschriebenen Reaktionen von **3** und die stark lösungsmittelabhängigen Ergebnisse lassen einen Radikalmechanismus vermuten<sup>[10]</sup>. Wird allerdings **3** in Dichlormethan mit Diiodmethan in Gegenwart großer Mengen [Bu<sub>4</sub>N]Cl umgesetzt, entsteht **8** als Hauptprodukt. Darüber hinaus wird der Iodo-Ligand von **6** vollständig gegen Chlor ausgetauscht, wenn **6** und [Bu<sub>4</sub>N]Cl in Dichlormethan bei Raumtemperatur umgesetzt oder 1 h unter Rückfluß erhitzt werden. Die Reaktion von Diiodmethan mit **3** in Dichlormethan in Gegenwart von [Bu<sub>4</sub>N]Br liefert – eine 20:10:70-Mischung von **6**, **8** und **9**. Die Bildung von **8** zeigt, daß das chlorierte Lösungsmittel an der Reaktion teilnehmen kann.



Von allen neuen Verbindungen wurden zufriedenstellende Elementaranalysen erhalten; ausgewählte spektroskopische Daten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

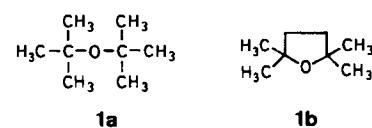
Eingegangen am 18. November 1986,  
veränderte Fassung am 24. Februar 1987 [Z 1989]

- [1] C. E. Sumner, Jr., P. E. Riley, R. E. Davis, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 1752; K. H. Theopold, R. G. Bergman, *ibid.* **105** (1983) 464.
- [2] a) P. Jandik, U. Schubert, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **94** (1982) 74; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 73; b) A. L. Balch, C. T. Hunt, C. L. Lee, M. M. Olmstead, J. P. Farr, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 3764; c) M. El-Amanc, A. Maisonnat, F. Dahan, R. Prince, R. Poilblanc, *Organometallics* **4** (1985) 773; d) D. G. Harrison, S. R. Stobart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 285.
- [3] W. A. Herrmann, *Adv. Organomet. Chem.* **20** (1982) 159; J. E. Hahn, *Prog. Inorg. Chem.* **31** (1984) 205.
- [4] H. H. Murray, J. P. Fackler, Jr., D. A. Tocher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1278.
- [5] J. V. Caspar, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 3029.
- [6] P. von R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, C. Rohde, D. Arad, K. N. Houk, N. G. Rondan, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 6467; E. K. Barefield, P. McCarten, M. C. Hillhouse, *Organometallics* **4** (1985) 1682, zit. Lit.
- [7] R. Zolk, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **303** (1986) 233.
- [8] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **94** (1982) 118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 117.
- [9] Siemens-AED-Diffraktometer (MoK<sub>α</sub>); **6**: triklin,  $P\bar{1}$ ,  $Z=2$ ,  $a=10.714(6)$ ,  $b=11.761(7)$ ,  $c=9.046(4)$  Å,  $\alpha=92.57(1)$ ,  $\beta=71.95(2)$ ,  $\gamma=97.48(1)$ ,  $V=1075(1)$  Å<sup>3</sup>;  $3 < \theta < 27^\circ$ , 4632 unabhängige Reflexe, 3444 beobachtet mit  $I > 2\sigma(I)$ ,  $R=0.0524$ ,  $R_w=0.0570$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52319, der Autoren und des Zeitschriftenzitals angefordert werden.
- [10] J. A. Labinger, J. A. Osborn, N. J. Coville, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 3236.

### Photo-CIDNP im Vakuum-UV: Di-*tert*-butylether und 2,2,5,5-Tetramethyltetrahydrofuran in wässriger Lösung\*\*

Von Knut Hildenbrand, Heinz-Peter Schuchmann und Clemens von Sonntag\*

Bei der Vakuum-UV-Photolyse gesättigter Ether treten häufig homolytische Bindungsbrüche auf (Übersichtsartikel siehe<sup>[1]</sup>). Insbesondere ist die Photolyse der Titelverbindungen **1a** und **1b** in flüssigem Zustand mit UV-Strah-



lung der Wellenlänge 185 nm untersucht worden<sup>[2,3]</sup>. Neben den homolytischen Bindungsbrüchen (Bildung freier Radikale) sollten nichtradikalische Spaltungsreaktionen auftreten, die man jedoch durch Produktanalyse nicht von Rekombinierungsreaktionen im Käfig unterscheiden kann. Die Photolyse von 1,4-Dioxan<sup>[4,5]</sup> und Dimethylether<sup>[6]</sup> ist zudem in wässriger Lösung untersucht worden, wobei deutliche Hinweise nicht nur auf eine Spaltung in freie Radikale<sup>[6]</sup>, sondern auch auf Photoionisation erhalten wurden. Die UV-Photolyse ditertiärer Ether wurde bisher in wässri-

[\*] Prof. Dr. C. von Sonntag, Dr. K. Hildenbrand, Dr. H.-P. Schuchmann Max-Planck-Institut für Strahlenchemie Stiftstraße 34–36, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

[\*\*] Wir danken Herrn Professor H. Fischer für hilfreiche Diskussionen und Herrn Dr. H. Görner für die Unterstützung bei den Laser-Experimenten.

gen Lösungen nicht untersucht; es ist jedoch zu erwarten, daß dabei die Photoionisation von Bedeutung ist. Abschätzungen ergaben, daß das Gasphasen-Ionisationspotential von Di-*tert*-butylether um mehr als ein halbes eV unter dem primärer Ether liegt<sup>[7]</sup>. Um die photochemische Reaktion von Ethern spektroskopisch zu verfolgen, wurden Photo-CIDNP-Experimente mit Laseranregung (ArF-Excimer-Laser,  $\lambda = 193 \text{ nm}$ ) durchgeführt. Nichtwässrige Lösungen (Ether unverdünnt und in *cyclo*-C<sub>6</sub>D<sub>12</sub> gelöst) sowie wässrige Lösungen primärer, sekundärer und monotertiärer Ether zeigten keine polarisierten NMR-Signale im Anschluß an die Belichtung. Nur in Lösungen von Di-*tert*-butylether **1a** und 2,2,5,5-Tetramethyltetrahydrofuran **1b** in sauerstofffreiem D<sub>2</sub>O (Konzentration = 0.01 M) trat ein Signal in verstärkter Absorption ( $\delta = 0.23$ ) mit einer 1 : 1 : 1-Tripletaufspaltung von 1.9 Hz auf, welches der Verbindung CH<sub>3</sub>D zugeordnet wurde, sowie ein Singulett-Emissionsignal der chemischen Verschiebung  $\delta = 0.9$  (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) (Abb. 1).

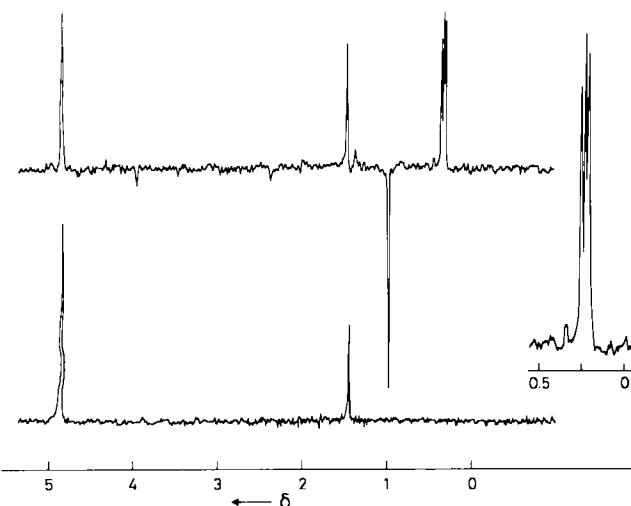
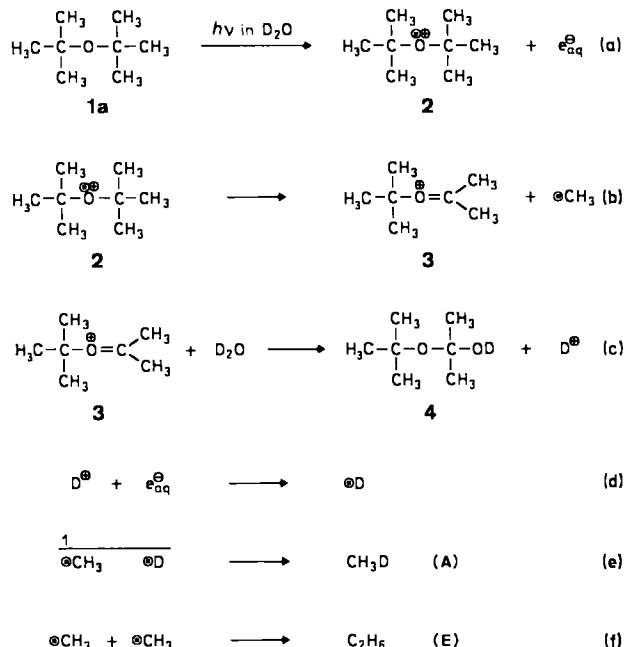


Abb. 1. Oben:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer Lösung von Di-*tert*-butylether **1a** in  $\text{D}_2\text{O}$  (0.01 M; sauerstofffrei) direkt nach Belichtung mit 20 Laserpulsen ( $\lambda = 193 \text{ nm}$ , Frequenz = 1 Hz). Rechts ist das polarisierte  $\text{CH}_3\text{D}$ -Signal vergrößert dargestellt. Unten:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum derselben Lösung 2 min nach Beendigung des CIDNP-Experiments aufgenommen. In beiden Experimenten wurden fünf Einzelspektren akkumuliert.

In Anwesenheit von H<sub>2</sub>O war das Triplet von einem Singulett bei  $\delta = 0.25$  (CH<sub>4</sub>) überlagert. Die relative Intensität der Resonanzen von CH<sub>4</sub> und CH<sub>3</sub>D war proportional zum Verhältnis H<sub>2</sub>O : D<sub>2</sub>O, was die Beteiligung der wässrigen Umgebung der Ethermoleküle an der Photoreaktion noch unterstreicht. Diese Zuordnungen wurden durch Produktanalysen erhärtet<sup>[8]</sup>.

Die Beteiligung des Wassers schien zunächst überraschend, da die Konzentration der Ether so gewählt war, daß praktisch kein Licht vom Wasser absorbiert wird. Die Mitwirkung des Wassers am CIDNP-Effekt kann verstanden werden, wenn man bedenkt, daß die Ionisationsschwelle eines in wäßrigem Medium gelösten Moleküls um etwa 3 eV niedriger als sein Gasphasen-Ionisationspotential ist<sup>[9]</sup>. Für die Titelverbindungen erwartet man ein Gasphasen-Ionisationspotential unterhalb 9.2 eV<sup>[7, 10]</sup>, und Photoionisation in wässriger Lösung mit Licht der Wellenlänge 193 nm (~ 6.4 eV) erscheint möglich<sup>[11]</sup>. Unter dieser Voraussetzung lassen sich die experimentellen Befunde durch die Reaktionen (a)-(f) beschreiben.

Durch Photoionisation entstehen aus dem Ether **1a** das Radikalkation **2** und ein solvatisiertes Elektron [Reaktion (a)]. Das Radikalkation **2** spaltet ein Methylradikal ab [Re-



aktion (b)]. Das hierbei entstehende Oxonium-Ion 3 reagiert rasch mit Wasser unter Bildung des Halbacetals 4 und eines Deuterons [Reaktion (c)]. Laufen diese drei Reaktionen mit ausreichender Geschwindigkeit ab, so werden aus dem solvatisierten Elektron und dem Deuteron mit hoher Wahrscheinlichkeit Deuteriumatome gebildet [Reaktion (d)]. Als Käfigprodukt entsteht dann  $\text{CH}_3\text{D}$  [Reaktion (e)], während als Fluchtprodukte  $\text{C}_2\text{H}_6$  [Reaktion (f)] und  $\text{D}_2$  auftreten sollten. Die Produkte  $\text{CH}_3\text{D}$  und  $\text{C}_2\text{H}_6$  sind nachgewiesen worden;  $\text{D}_2$  wird in diesem  $^1\text{H-NMR}$ -Experiment nicht erfaßt. (A) und (E) in Reaktion (e) bzw. (f) bedeuten erhöhte Absorption bzw. Emission der entsprechenden NMR-Signale.

Mit den Kapteinschen Regeln<sup>[12]</sup> und den Parametern  $g(^{\circ}\text{CH}_3) = 2.0025$ <sup>[13]</sup>,  $g(^{\circ}\text{D}) = 2.00223$ <sup>[13]</sup> sowie  $A(^{\circ}\text{CH}_3) = -23.04 \text{ Gauss}$ <sup>[13]</sup> kann man die Vorzeichen der Polarisierungen erklären, wenn man annimmt, daß das Radikalpaar  ${}^{\circ}\text{CH}_3\text{--}{}^{\circ}\text{D}$  sich zunächst in einem korrelierten Singulettzustand befindet, bevor die Zumischung des T<sub>0</sub>-Zustandes stattfindet und  ${}^{\circ}\text{CH}_3$  und  ${}^{\circ}\text{D}$  aus dem Käfig diffundieren.

Da über Photo-CIDNP-Experimente im Vakuum-UV noch nicht berichtet wurde, soll der hierfür nötige experimentelle Aufbau im folgenden etwas detaillierter beschrieben werden.

## *Experimentelles*

Die NMR-Experimente wurden mit einem Bruker-WH90-FT-NMR-Spektrometer durchgeführt. Die Proben wurden *in situ* mit einem Excimer-Laser (EMG 200, Lambda-Physik) belichtet. Das Licht trat durch eine Öffnung in der Rückseite des Probenkopfes in die NMR-Apparatur ein. Der Einsatz besteht aus einem Suprasilzylinder mit einfacher Wandung. Essential für das Vakuum-UV-Experiment ist, daß die Spule nicht dicht gewickelt und nur an der dem Lichteintritt abgewandten Seite verklebt ist. Für die Messungen wurden Quarzröhren mit 5 mm Durchmesser der Fa. Wilmad verwendet. Die Proben wurden mit einer Folge von 20 Laserpulsen belichtet (100 mJ/Puls am Laserausgang, 20 mJ/Puls in der Probe, Frequenz = 1 Hz); anschließend wurde das NMR-Experiment gestartet ( $\text{RF-Puls} \approx 25^\circ$ , 8 K Datenspeicher). Zur Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses wurde der Vorgang mit einem zeitlichen Abstand von 2 min fünfmal wiederholt. Zur Zuordnung der polarisierten Signale wurde die Probe nach Beendigung der CIDNP-Experimente mit  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_6$  gesättigt. Chemische Verschiebungen wurden relativ zum Natriumsalz der 3-Trimethylsilylpropionsäure ( $\delta = 0$ ) gemessen.

Eingegangen am 11. Dezember 1986,  
veränderte Fassung am 20. Februar 1987 [Z 2005]

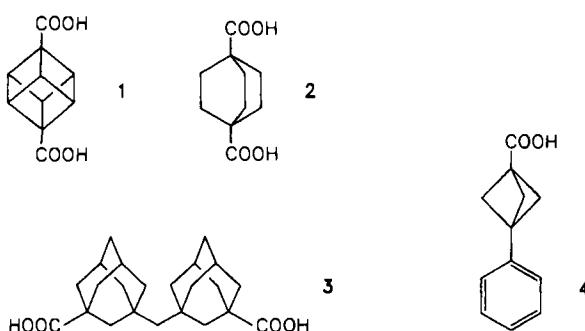
- [1] C. von Sonntag, H.-P. Schuchmann in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of Functional Groups. Suppl. E*. Wiley, New York 1980, S. 903.
  - [2] H.-P. Schuchmann, C. von Sonntag, *Tetrahedron* 29 (1973) 3351.
  - [3] N. Kizilkilic, H.-P. Schuchmann, C. von Sonntag, *Can. J. Chem.* 58 (1980) 2819.
  - [4] H.-P. Schuchmann, H. Bandmann, C. von Sonntag, *Z. Naturforsch. B* 34 (1979) 327.
  - [5] C. von Sonntag, H. Bandmann, *J. Phys. Chem.* 78 (1974) 2181.
  - [6] H.-P. Schuchmann, C. von Sonntag, *J. Photochem.* 16 (1981) 289.
  - [7] B. W. Levitt, L. S. Levitt, *Experientia* 26 (1970) 1183.
  - [8] C. von Sonntag et al., unveröffentlicht.
  - [9] A. Bernas, M. Gauthier, D. Grand, G. Parlant, *Chem. Phys. Lett.* 17 (1972) 439; A. Bernas, J. Blais, M. Gauthier, D. Grand, *ibid.* 30 (1975) 383.
  - [10] K. Watanabe, T. Nakayama, J. Mottl, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 2 (1962) 369.
  - [11] P. Ausloos, C. Lutz, F. Schwarz, S. G. Lias, *Radiat. Phys. Chem.* 23 (1984) 97.
  - [12] R. Kaptein, *Chem. Commun.* 1971, 732.
  - [13] R. W. Fessenden, R. H. Schuler, *J. Phys. Chem.* 59 (1953) 2147.

## **Verkürzte C-C-Bindungen und antiplanare O=C—O—H-Torsionswinkel in 1,4-Cubaniccarbonsäure\*\***

Von Otto Ermer\* und Johannes Lex

Während viele Moleküle mit beträchtlich gedehnten C-C-Bindungen bekannt sind (über 50 Fälle mit C-C-Abständen > 1.60 Å), gibt es relativ wenige Daten über verkürzte C-C-Bindungen<sup>[1]</sup>. Verkürzungen von C-C-Bindungen lassen sich allgemein erwarten, wenn die betrachtete Bindung an über ihren Normalwert aufgeweiteten Bindungswinkeln beteiligt ist. Dies folgt gleichermaßen aus Hybridisierungsbetrachtungen und der Analyse des Einflusses von "Stretch-Bend"-Kreuztermen oder 1,3-Abstötungen in molekularen Kraftfeldern<sup>[1,2]</sup>. An gestauchten Bindungswinkeln beteiligte C-C-Bindungen dagegen sollten gedehnt sein<sup>[2]</sup>.

Wir berichten nun über die Kristallstrukturanalyse von 1,4-Cubaniccarbonsäure **1<sup>[3]</sup>**. Diese weist verkürzte C(sp<sup>3</sup>)–C(sp<sup>2</sup>)-Bindungen zwischen Cuban- und Carboxy-C-Atomen auf, da im starren Cubangerüst von **1** die endocyclischen C-C-C-Winkel auf ca. 90° gestaucht und die exocyclischen damit auf ca. 125° aufgeweitet sind.



Wichtige Ergebnisse der Röntgen-Strukturanalyse sind in den Abbildungen 1 und 2 zusammengefaßt<sup>[4]</sup>. Die Dichte von 1 ist mit  $1.643 \text{ gcm}^{-3}$  hoch, wobei die aus den kleinen Bindungswinkeln folgende Kompression der Cuban-C-Atome eine Rolle spielen dürfte. In den Kristallen von 1 liegen zwei konformativ unterschiedliche zentro-

symmetrische Moleküle vor. Die C(sp<sup>3</sup>)–C(sp<sup>2</sup>)-Bindungen sind in beiden Fällen 1.480(1) Å lang (librationskorrigiert jeweils 1.481 Å). Die entsprechenden, nicht an aufgeweiteten Bindungswinkel beteiligten C–C-Bindungen von **2** und **3** sind 1.513(4) und 1.523(4)<sup>[5]</sup> bzw. 1.518(2) Å<sup>[6]</sup> lang. Daraus folgt, daß die C(sp<sup>3</sup>)–C(sp<sup>2</sup>)-Bindungen in **1** um ca. 0.04 Å verkürzt sind. Bicyclo[1.1.1]pentan ist an den

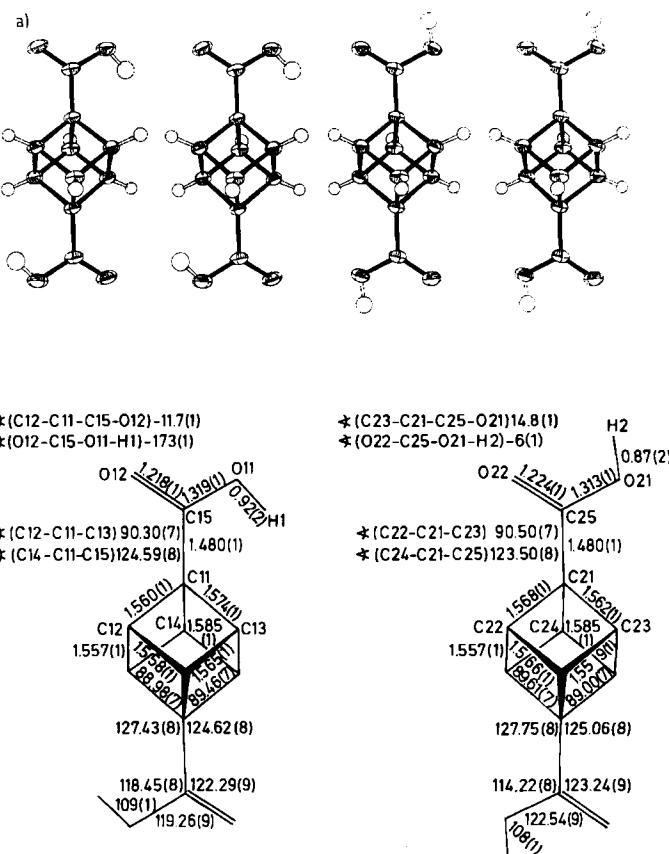


Abb. 1. a) Stereoansicht der beiden Konformere von I im Kristall mit Schwingungsellipsoiden (50% Wahrscheinlichkeit); Temperaturfaktoren der H-Atome halbiert. b) Wichtige Bindungsängen [ $\text{\AA}$ ], Bindungs- und Torsionswinkel [ $^\circ$ ] sowie Atommumerierung beider Konformere von I.

Brückenkopf-C-Atomen ähnlich winkeldeformiert wie Cubanen<sup>[7]</sup>. Entsprechend ergibt eine Röntgen-Strukturanalyse der 3-Phenylbicyclo[1.1.1]pentan-1-carbonsäure **4** vergleichbar verkürzte C(sp<sup>3</sup>)–C(sp<sup>2</sup>)-Bindungen (1.47(1) und 1.46(1) Å für die von den Atomen C1 bzw. C3 ausgehenden exocyclischen Bindungen)<sup>[8]</sup>. Auch in 1,1'-Binorbornyl ist die zentrale C–C-Bindung (1.515(5) Å) leicht verkürzt, was mäßigen exocyclischen Winkelauflösungen an den Brückenkopf-C-Atomen zugeschrieben werden kann<sup>[9]</sup>.

Rechnungen an Methylcuban mit unserem konsistenten Kraftfeld<sup>[10a]</sup> ergeben eine etwa doppelt so große Verkürzung der exocyclischen C–C-Bindung wie die in 1 beobachtete und überbewerteten auch die durch Winkelstauchungen hervorgerufenen Bindungsdehnungen<sup>[10b]</sup>. Dies liegt an den relativ großen Stretch-Bend-Kreuztermen des Potentials, die für eine gute Wiedergabe von Schwingungsfrequenzen nötig sind. Das MM2-Kraftfeld<sup>[11]</sup> gibt bessere Bindungslängeneffekte<sup>[2b]</sup>, da hier diese Kreuzterme kleiner sind und auf vibratorische Daten kein Wert gelegt wird. Die Cuban-C–C-Bindungen von 1 sind jeweils an vier gestauchten und zwei aufgeweiteten Bindungswinkeln

[\*] Prof. Dr. O. Ermer, Dr. J. Lex  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Greinstrasse 4, D-5000 Köln 41

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.