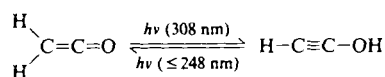


- [8] W. Kinzy, R. R. Schmidt, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 1981–1984.
 [9] M. Kottenhahn, *Dissertation*, Universität Frankfurt 1989.
 [10] W. Holla, *Angew. Chem.* 101 (1989) 222–223; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 220.
 [11] H. M. Flowers, *Carbohydr. Res.* 39 (1975) 245–251.
 [12] N. V. Bovin, S. E. Zurabyau, A. Korlin, *J. Carbohydr. Chem.* 2 (1983) 249–262.
 [13] J. C. Jacquinet, P. Sinay, *Tetrahedron* 35 (1979) 365–371.
 [14] J. Thiem, H. K. Schwentner, J. Schwentner, *Synthesis* 1978, 696–698; J. Thiem, M. Gerken, G. Snatzke, *Liebigs Ann. Chem.* 1983, 448–461.
 [15] F. G. Hanisch, G. H. Farrar, R. Schmalisch, G. Uhlenbruck, *Immunobiology (Stuttgart)* 165 (1983) 147–160.
 [16] Y. S. Klausner, M. Bodanszky, *Synthesis* 1974, 549–559.
 [17] A. Kling, *Dissertation*, Universität Frankfurt 1989.

Reversible Photoisomerisierung von Keten zu Ethinol**

Von Remo Hochstrasser und Jakob Wirz*

Ethanol und substituierte Hydroxyacetylene wurden erst in den letzten Jahren durch Tandem-Massenspektrometrie^[1], Matrix-IR-Spektroskopie^[2] und Blitzlichtphotolyse in wässriger Lösung^[3] charakterisiert. Sie wurden durch Elektronenstoß-initiierte^[1] oder durch thermisch^[2a] oder photochemisch initiierte^[2b, 3] Cycloreversion von Vorläufern erzeugt. Wir haben jetzt gefunden, daß längere Bestrahlung von matrixisoliertem Keten mit einem gepulsten XeCl-Excimerlaser (308 nm) praktisch ausschließlich Ethinol liefert. Das Produkt wird nicht von Fragmentierungsnebenprodukten wie CO im Matrixkäfig beeinflusst. Die Photoisomerisierung von Ethinol zu Keten erfolgt, wie früher beschrieben^[2b], durch Bestrahlung im kurzwelligen UV-Bereich bei 248, 222 oder 185 nm (Schema 1).



Schema 1.

Keten wurde durch Pyrolyse von Acetanhydrid hergestellt^[4], mit einem 200- bis 500fachen Überschuß Argon gemischt und auf einem gekühlten CsI-Fenster abgeschreckt. Das Fenster wurde während der Kondensation bei 23 K gehalten, um eine klare Matrix zu erzeugen. Danach wurde es auf 12 K gekühlt, bevor das FT-IR-Spektrum im Bereich von 3630 bis 630 cm⁻¹ bei einer Auflösung von 0.2 cm⁻¹ mit einem durch flüssigen Stickstoff gekühlten, schmalbandigen Quecksilbercadmiumtellurid(MCT)-Detektor aufgenommen wurde. Sechs verschiedene Mischungen von Acetanhydrid-Isotopomeren wurden durch Reaktion von Natriumacetat mit POCl₃ hergestellt, um die sechs ¹H/²H- und ¹⁶O/¹⁸O-Isotopomere von Keten nachzuweisen^[5]. Die Grundschnitungen sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Lage der Absorptionsbanden der drei ¹H/²H-Ketene stimmt innerhalb weniger cm⁻¹ mit den von Moore und Pimentel^[6] angegebenen Werten überein.

Keten weist im nahen UV eine schwache Absorptionsbande auf, $\lambda_{\text{max}} = 310 \text{ nm}$ ($\epsilon = 10 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)^[7], während Ethinol in diesem Bereich vermutlich nicht absorbiert. Die

Tabelle 1. Fundamentalschnitungen $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$ von Keten und seinen ²H- und ¹⁸O-Isotopomeren.

Mode	¹ H ₂ CC ¹⁶ O/ ¹⁸ O	¹ H ² HCC ¹⁶ O/ ¹⁸ O	² H ₂ CC ¹⁶ O/ ¹⁸ O
$\nu_1(A_1, \nu_1(\text{CH}))$	3063.0 3062.9	3108.8 3109.0	2259.8 2255.9
$\nu_2(A_1, \nu(\text{C}=\text{O}))$	2142.2 2115.4	2131.9 2102.3	2112.7 2087.9
$\nu_3(A_1, \nu(^{13}\text{C}=\text{O}))$	2085.6 2058.0		
$\nu_4(A_1, \delta(\text{CH}_2))$	1380.4 1376.6	1287.5 1278.3	1225.0 1213.5
$\nu_5(A_1, \nu(\text{C}=\text{C}))$	1111.4 1108.0		920.2 915.2
$\nu_6(B_1, \nu_{\text{as}}(\text{CH}))$	3154.8 3154.6	2311.1 2307.9	2374.2 2373.8
$\nu_7(B_1, \nu(\text{CH}_2))$	973.2 972.2	860.9 858.9	848.9 847.4
$\nu_8(B_2, \gamma(\text{C}=\text{C}=\text{O}))$	438 434	398 395	371 368
$\nu_9(B_2, \omega(\text{CH}_2))$	590 587	555 550	542 537
$\nu_{10}(B_2, \delta(\text{C}=\text{C}=\text{O}))$	524 524	492 492	433 433

Proben wurden daher mit einem XeCl-Excimerlaser bestrahlt (308 nm, 20 ns, 50 mJ pro Puls). Der Reaktionsablauf wurde durch IR-Spektroskopie verfolgt. Nach 5 d Bestrahlung mit einer Pulsrate von 20 Hz waren ca. 90% des Ausgangsmaterials umgesetzt. Die meisten neuen Banden konnten durch Vergleich mit früher gewonnenen Daten^[2b] problemlos den Banden ν_1 bis ν_5 von Ethinol und seinen Isotopomeren zugeordnet werden (Tabelle 2). Alle diese Banden zeigten keine Aufspaltungen und nahmen mit zunehmender Bestrahlungsdosis kontinuierlich zu; ihre Intensitätsverhältnisse blieben während des ganzen Experiments erhalten. Drei weitere Banden konnten Kohlenmonoxid (2138 cm⁻¹ für C¹⁶O und 2087 cm⁻¹ für C¹⁸O) und Ethen (1439 und 952 cm⁻¹) zugeordnet werden. Einige schwache Banden zwischen 2110 und 1900 cm⁻¹ konnten nicht identifiziert werden. Die OH-Gruppe erwies sich als besonders empfindlich für Matrix-Umgebungseffekte: Die O¹H-Streckschnitungen der CO-komplexierten Moleküle^[2b] waren um 90–130 cm⁻¹ gegenüber denen von isoliertem Ethinol rotverschoben.

Tabelle 2. Fundamentalschnitungen $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$ oberhalb 630 cm⁻¹ (relative Intensität in Klammern) von isoliertem Ethinol und dessen ²H- und ¹⁸O-Isotopomeren, gebildet durch Photoisomerisierung von Keten.

	ν_1 (A', $\nu(\text{OH}))$	ν_2 (A', $\nu(\text{CH}))$	ν_3 (A', $\nu(\text{C} \equiv \text{C})$)	ν_4 (A', $\nu(\text{CO}))$	ν_5 (A', $\delta(\text{COH}))$
¹ HCC ¹⁶ O ¹ H	3588.2(70)	3345.2(75)	2202.1(80)	1054.6(15) [a]	1231.3(100)
¹ HCC ¹⁶ O ² H	2650.2(35)	3345.1(30)	2199.4(100)	1043.6(25)	944.4(15)
² HCC ¹⁶ O ¹ H	3588.2(30)	2624.6(100)	2099.1(10)	1045.8(20)	1230.1(30)
² HCC ¹⁶ O ² H	2650.6(20)	2624.4(100)	2094.5(20)	1040.9(60)	943.0(15)
¹ HCC ¹⁸ O ¹ H	3577.0(50)	3344.2(90)	2194.2(100)	1019.0(50)	1226.3(70)
¹ HCC ¹⁸ O ² H	2634.0(30)	3344.2(40)	2192.4(100)	1009.6(30)	937.2(30)
² HCC ¹⁸ O ¹ H	3577.0(40)	2623.3(100)	2068.7(30)	1018.1(60)	1224.8(40)
² HCC ¹⁸ O ² H	2635.2(10)	2623.3(100)	2066.0(50)	1009.6(20)	936.2(30)

[a] Breit (ca. 5 cm⁻¹ Weite auf halber Höhe). Aufgrund der Summenregel wäre die Bande bei ca. 1049 cm⁻¹ zu erwarten.

Für den Bereich von 630 bis 220 cm⁻¹ wurde ein DTGS-Detektor (DTGS = deuteriertes Triglycinsulfat) verwendet. Hier mußte die Auslösung auf 1 cm⁻¹ begrenzt werden, um Störungen durch die Schnitungen des geschlossenen He-Kühlsystems zu vermeiden. Die spektroskopischen Änderungen bei der Bestrahlung waren jedoch zu gering, um die Ethinol-Biegeschwingungen ν_6 bis ν_9 eindeutig zu identifizieren. Höhere Konzentrationen von Ethinol konnten durch Bestrahlung von Hydroxycyclobutendion^[2b] erzeugt werden, aber dies führte zu Bandenaufspaltungen, die nicht durchwegs aufgelöst werden konnten. Bereiche für die Lage der Biegeschwingungen ν_6 bis ν_9 sind in Tabelle 3 angeführt. Einige der Zuordnungen bleiben unsicher; zudem muß daran erinnert werden, daß diese Werte durch die Wechselwirkungen mit den CO-Fragmenten beeinflusst sind.

Für Ethinol sind zwei theoretische Kraftfelder bestimmt worden (3-31G^[8a] und MP2/6-31G^{**[8b]}). Die Bandenlagen

[*] Prof. Dr. J. Wirz, Dr. R. Hochstrasser
 Institut für Physikalische Chemie der Universität
 Klingelbergstrasse 80, CH-4056 Basel (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Teil des Projekts Nr. 2000-5.515) sowie von den Firmen Ciba-Geigy AG, Sandoz AG, F. Hoffmann-La Roche & Cie. AG und von der Ciba-Stiftung unterstützt.

Tabelle 3. Bereiche der Fundamentalschwingungen [cm^{-1}] mit Wellenzahlen kleiner 630 cm^{-1} (für alle „sites“; Intensität: medium, weak oder very weak) von Ethinol und dessen ^2H -Isotopomeren, gebildet durch Photolyse von Hydroxycyclobutendion.

	ν_6 (A', $\delta(\text{CCH})$)	ν_7 (A', $\delta(\text{CCO})$)	ν_8 (A'', $\gamma(\text{CCH})$)	ν_9 (A'', $\gamma(\text{CCO})$)
$^1\text{HCCO}^1\text{H}$	590–605(w)	380–390(vw)	520–535(m)	330–350(w)
$^1\text{HCCO}^2\text{H}$	590–605(w) [a]	290–300(vw)	520–535(m)	260–270(w)
$^2\text{HCCO}^1\text{H}$	450–460(w)	380–390(vw) [b]	370–380(m) [b]	330–350(w)
$^2\text{HCCO}^2\text{H}$	450–460(w) [a]	290–300(vw)	370–380(m)	260–270(w)

[a] Infolge Überlagerung mit der ν_6 -Bande der im Gemisch vorhandenen O^1H -Isotopomeren nicht eindeutig nachweisbar. [b] Die Bereiche der „sites“ sind möglicherweise überlappend.

der Grundschwingungen ν_1 bis ν_5 aller Isotopomere stimmen innerhalb 2% mit den Werten überein, die aus dem unskalierten, harmonischen ab-initio-Kraftfeld^[8b] berechnet^[9] wurden. Die fünf höchsten Diagonalelemente des berechneten Kraftfeldes wurden dann variiert, um eine bessere Anpassung an die experimentellen Daten der Tabelle 1 zu bekommen. Die so erhaltenen semiempirischen Kraftkonstanten^[10] gaben eine zufriedenstellende Übereinstimmung (40 Datenpaare, 15 cm^{-1} Standardabweichung). Eine zusätzliche Anpassung der Kreuzterme gab keine signifikante Verbesserung. Relativ große Abweichungen blieben für das $\text{O}^1\text{H}/\text{O}^2\text{H}$ -Verhältnis der Streckschwingung ν_1 (gefunden: 1.35; berechnet: 1.40; vermutlich Anharmonizitätseffekte) und für die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingungen ν_3 von $^2\text{HCC}^{\text{X}}\text{O}^{\text{Y}}\text{H}$. Letztere können einer Fermi-Kopplung von $2\nu_4$ mit ν_3 zugeschrieben werden, die bei den $^1\text{HCC}^{\text{X}}\text{O}^{\text{Y}}\text{H}$ -Isotopomeren vernachlässigbar ist. Dies äußert sich auch in signifikanten Abweichungen von der Summenregel bei den ν_3 -Banden und in der Tatsache, daß die ν_3 -Banden von $^2\text{HCC}^{\text{X}}\text{O}^{\text{Y}}\text{H}$ durch Komplexierung mit CO ^[2b] um ca. 60 cm^{-1} rotverschoben werden, während die entsprechenden Banden der $^1\text{HCC}^{\text{X}}\text{O}^{\text{Y}}\text{H}$ -Isotopomere nur um 7 cm^{-1} verschoben werden.

Aus den Grundschwingungsdaten dieser Arbeit und den theoretischen Rotationskonstanten^[8b] erhält man durch Anwendung der üblichen statistisch-mechanischen Beziehungen eine zuverlässige Schätzung der absoluten Entropie, $S_m^\circ(298 \text{ K}) = 250 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, und des Wärmeinhalts, $H_m^\circ(298 \text{ K}) - H_m^\circ(0 \text{ K}) = 12.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, von gasförmigem Ethinol. Die Entropieänderung bei der Umwandlung von Keten^[6b] in Ethinol berechnet sich zu $\Delta_r S_m^\circ(298 \text{ K}) = 8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Unsere Experimente beweisen, daß bei der Bestrahlung von Keten in einer Argonmatrix Ethinol gebildet wird. Folgende Beobachtungen lassen vermuten, daß die Reaktion schrittweise, durch Decarbonylierung von Keten und anschließende Insertion von CO in die C–H-Bindung von Methylen, erfolgt. 1) Die Quantenausbeute der Photoenolisierung von Keten in der Matrix ist sehr gering, $\phi \approx 10^{-3}$ ^[11]. Dagegen ist bekannt, daß Keten bei Bestrahlung in der Gasphase mit Licht von 308 nm mit hoher Quantenausbeute zu CO und CH_2 zerfällt^[12]. Vermutlich rekombinieren die Fragmente CH_2 und CO im Matrixkäfig vorwiegend wieder zu Keten und nur selten zu Ethinol. 2) Die Bestrahlung von matrixisoliertem Methylketen gibt ausschließlich CO und Ethen, wie zu erwarten ist, wenn Methylcarben als Primärprodukt bei der Decarbonylierung gebildet wird. 3) Bei genügend hoher Verdünnung entstehen bei der Photoisomerisierung von Keten keine Nebenprodukte. Bei reduziertem Wirt/Gast-Verhältnis gewinnt die Dimerisierung von Methylen zu Ethen zunehmend an Bedeutung.

Oxiren, Oxiranyliden und Formylmethylen wurden als mögliche Zwischenprodukte der Isomerisierung von Keten

zu Ethinol in Betracht gezogen^[13]. Die gleichen Spezies könnten auch bei der Wolff-Umlagerung eine Rolle spielen^[14]. Wir fanden keinen Hinweis für das Auftreten solcher Zwischenstufen in der reversiblen Photoisomerisierung von Keten zu Ethinol in einer Argonmatrix bei 12 K.

Eingegangen am 27. Dezember 1989 [Z 3707]

- [1] a) B. van Baar, T. Weiske, J. K. Terlouw, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 98 (1986) 275; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 282; b) J. K. Terlouw, P. C. Burgers, B. L. M. van Baar, T. Weiske, H. Schwarz, *Chimia* 40 (1986) 357; c) J. K. Terlouw, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 829; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 805.
- [2] a) C. Wentrup, P. Lorenčák, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 1880; b) R. Hochstrasser, J. Wirz, *Angew. Chem.* 101 (1989) 183; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 181.
- [3] Y. Chiang, A. J. Kresge, R. Hochstrasser, J. Wirz, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 2355.
- [4] G. J. Fisher, A. F. MacLean, A. W. Schnizer, *J. Org. Chem.* 18 (1953) 1055.
- [5] Teilweise deuterierte Essigsäure wurde durch unvollständigen $^1\text{H}/^2\text{H}$ -Austausch von Malonsäure und nachfolgende Decarboxylierung erhalten; ^{18}O wurde durch basische Hydrolyse von Acetonitril in ^{18}O -angereichertem (75%) schwerem Wasser eingeführt. Dies ergab die folgenden H- und O-isotopomeren Zusammensetzungen (ungefähre %-Gehalte) von Keten: $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ (99); $^2\text{H}_2^{16}\text{O}$ (97); $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ (50) + $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$ (40) + $^2\text{H}_2^{16}\text{O}$ (10); $^2\text{H}_2^{16}\text{O}$ (64) + $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$ (35); $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$ (64) + $^2\text{H}_2^{16}\text{O}$ (32) + $^1\text{H}^2\text{H}^{18}\text{O}$ (3) + $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$ (1); $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$ (36) + $^1\text{H}^2\text{H}^{18}\text{O}$ (24) + $^2\text{H}_2^{16}\text{O}$ (20) + $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$ (12) + $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$ (4) + $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ (2).
- [6] a) C. B. Moore, G. C. Pimentel, *J. Phys. Chem.* 38 (1963) 2816; b) P. D. Mallinson, L. Nemes, *J. Mol. Spectrosc.* 59 (1976) 470.
- [7] C. Reid, *Chem. Rev.* 71 (1971) 73.
- [8] a) D. J. DeFrees, A. D. McLean, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 2835; b) J. Dommen, M. Rodler, T.-K. Ha, *Chem. Phys.* 117 (1987) 65.
- [9] D. F. MacIntosh, M. R. Peterson, *QCPE-Programm Nr. 342*.
- [10] $S(\text{OH}) = 7.25$; $S(\text{CO}) = 8.07$; $S(\text{CC}) = 15.55$; $S(\text{CH}) = 5.94 \text{ mdy} \text{ n } \text{\AA}^{-1}$; $S(\text{COH}) = 0.73 \text{ mdy} \text{ n } \text{\AA} \text{ rad}^{-2}$. Die übrigen Kraftkonstanten sind in Tabelle 2 in [8 b] angegeben. Die in jener Arbeit vorgeschlagenen empirischen Skalierungsfaktoren wurden nicht verwendet.
- [11] Diese Schätzung geht aus von der Menge Keten, die auf dem Fenster von 5 cm^2 isoliert wurde (ca. 0.05 mmol), dem Extinktionskoeffizienten von Keten (ca. $10 \text{ m}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 308 nm)^[7] und der Lichtmenge (ca. 0.2 mol), die nötig war, um 50% des Ketens umzusetzen.
- [12] a) R. K. Lengel, R. N. Zare, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7495; b) C. C. Hayden, D. M. Neumark, K. Shobatake, R. L. Sparks, Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 3607; c) H. Petek, D. J. Nesbitt, P. R. Ogilby, C. B. Moore, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 5367; d) H. M. Frey, R. Walsh, *ibid.* 89 (1985) 2445; e) I.-C. Chen, C. B. Moore, *ibid.* 94 (1990) 263, 269.
- [13] a) K. Tanaka, M. Yoshimine, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7655; b) W. J. Bouma, R. H. Nobes, L. Radom, C. E. Woodward, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 1869; c) S. Schröder, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7985; d) M. Yoshimine, *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 378.
- [14] a) G. Maier, H. P. Reisenauer, T. Sayrac, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2192; b) E. G. Lewars, *Chem. Rev.* 83 (1983) 519.

Synthese und Strukturbestimmung von bicyclischem $[\text{Li}(\text{tmeda})_2[\text{S}_6]]^{**}$

Von Kazuyuki Tatsumi*, Yoshihisa Inoue, Akira Nakamura*, Roger E. Cramer*, William VanDoorne und John W. Gilje

Obwohl die Lithium-Schwefel-Batterie als potentielle Stromquelle hoher Energiedichte anerkannt ist^[1], gab es bis

[*] Dr. K. Tatsumi, Prof. Dr. A. Nakamura, Y. Inoue
Department of Macromolecular Science, Faculty of Science
Osaka University
Toyonaka, Osaka 560 (Japan)

Prof. Dr. R. E. Cramer, Prof. Dr. W. VanDoorne [+],
Prof. Dr. J. W. Gilje
Department of Chemistry, University of Hawaii
Honolulu, HI 96822 (USA)

[+] Derzeitige Adresse: Department of Chemistry, Calvin College
Grand Rapids, MI 49506 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant CHE 85-19289 für R. E. C. und J. W. G.) und dem von der American Chemical Society verwalteten Petroleum Research Fund gefördert.