

Methanol azeotrop zu entfernen. Nach Zugabe von weiterem Toluol (1 mL) wurde das Gemisch nochmals unter vermindertem Druck auf 0.5 mL eingengt. Dies wurde wiederholt, um sicherzustellen, daß die Lösung methanolfrei war. Das Katalysatormischung wurde dann mit Toluol (ca. 1.5 mL) verdünnt und die Lösung unter Inertgas filtriert. Die resultierende KOMe-[18]Krone-6-Lösung in Toluol war 0.015–0.03 M, wie titrimetrisch bestimmt wurde.

**7a:** Eine Lösung von **2a** (10 mg,  $2.703 \times 10^{-5}$  mol) in Toluol (5.4 mL) wurde zur Entfernung letzter Wasserspuren 30 min in eine Soxhlet-Apparatur, deren Extraktionshülse mit 4-Å-Molekularsieb gefüllt war, unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die KOMe-[18]Krone-6-Lösung (45 µL, 0.03 M,  $1.35 \times 10^{-6}$  mol) zugesetzt. Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch in wäßrige Pufferlösung (pH = 7) gegeben und mit Ethylacetat extrahiert. Die Verbindung **7a** wurde säulen-chromatographisch gereinigt (Stufengradientenelution: EtOAc/MeOH, 10/0, 9/1, 8/2 etc.). Ausbeute 7.7 mg (84%). DC(EtOAc/MeOH, 1/1):  $R_f = 0.17$ .  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.35$  (dd,  $J = 13.4$ , 7.9 Hz, 3H), 1.57 (m, 3H), 1.76 (m, 3H), 1.90 (br. s, 3H), 1.97–2.18 (m, 9H), 2.24 (m, 3H), 2.62 (m, 6H), 2.99 (dd,  $J = 11.2$ , 14.7 Hz, 3H), 3.11 (dd,  $J = 14.7$ , 11.2 Hz, 3H), 3.43 (dd,  $J = 18.4$ , 9.0 Hz, 3H), 3.97 (s, 9H), 6.53 (d,  $J = 10.6$ , 3H), 7.37 (m, 6H), 7.53 (d,  $J = 2.6$  Hz, 3H), 8.01 (d,  $J = 9.2$  Hz, 3H), 8.76 (d,  $J = 4.5$  Hz, 3H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 24.39$ , 25.79, 28.17, 31.96, 38.50, 41.77, 55.71, 56.65, 59.42, 72.09, 102.26, 119.63, 121.24, 127.78, 131.88, 143.69, 144.88, 147.55, 157.88, 171.88; FAB-MS:  $m/z$ : 1015 ( $\text{MH}^+$ ); ES-MS:  $m/z$ : 1015 ( $\text{MH}^+$ ), 508 ( $\text{MH}_2^+$ ), 339 ( $\text{MH}_3^+$ ).

Eingegangen am 18. März,  
veränderte Fassung am 3. Juni 1996 [Z 8941]

**Stichworte:** Alkaloide · Cyclisierungen · Makrocyclen · Massenspektrometrie

- [1] C. A. Hunter, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1181; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1079–1081.
- [2] a) P. Bacter, J. M. Lehn, A. DeCian, J. Fischer, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 92; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 69–72; b) P. Baxter, J. M. Lehn, J. Fischer, M. T. Youinou, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2432; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2284–2287; c) X. Chi, A. J. Guerin, R. A. Haycock, C. A. Hunter, L. D. Sarson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2563–2566, 2567–2569; d) M. Fujita, S. Nagao, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 1649–1650; e) P. J. Stang, K. Chen, A. M. Arif, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 8793–8797.
- [3] P. A. Brady, R. P. Bonar-Law, S. J. Rowan, C. J. Suckling, J. K. M. Sanders, *Chem. Commun.* **1996**, 319–320.
- [4] H. Wynberg in *Topics in Stereochemistry*, Vol. 16 (Hrsg.: E. L. Eliel, S. H. Wilen, N. L. Allinger), Interscience, New York, **1986**, S. 87–129.
- [5] a) H. C. Kolb, M. S. Van Nieuwenhze, K. B. Sharpless, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 2483–2547; b) H. Becker, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 447–449; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 448–451.
- [6] J. Reeder, P. P. Castro, C. B. Knobler, E. Martinborough, L. Owens, F. Diederich, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 3151–3160.
- [7] E. J. Corey, M. C. Noe, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 12579–12580.
- [8] Alle neuen Verbindungen wurden  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch charakterisiert.
- [9] a) G. W. Kabalka, S. W. Slayden, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 125, 273–280; b) G. W. Kabalka, H. C. Hedgecock, Jr., *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 1776–1779.
- [10] Die Ausbeute ist hinsichtlich des Chiningehalts der von Aldrich oder Lancaster bezogenen Präparate korrigiert, die zu 10% Dihydrochinin enthalten.
- [11] Dichlormethan/Methanol + 1% Triethylamin, Hewlett-Packard-1050-HPLC-System, Spherisorb-S5W-Normalphase (25 cm  $\times$  4 mm), Hewlett-Packard-HP1050-Diodenarray-UV-Detektor.
- [12] Ausgewählte spektroskopische Daten des cyclischen Tetramers:  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.45$  (d,  $J = 9.3$  Hz, 4H); ES-MS:  $m/z$ : 1353 ( $\text{MH}^+$ ), 677 ( $\text{MH}_2^+$ ), 452 ( $\text{MH}_3^+$ ), 339 ( $\text{MH}_4^+$ ). Die vollständigen experimentellen und spektroskopischen Details werden an anderer Stelle veröffentlicht.
- [13] S. J. Rowan, P. A. Brady, J. K. M. Sanders, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 6013–6016.
- [14] Die Reaktionsvorschrift ist identisch mit der zur Cyclisierung, statt 5 wurden allerdings 15 Mol-% Katalysator bezüglich der Trimere verwendet, was 5 Mol-% pro Monomereinheit entspricht.
- [15] Die Positiv-Ionen-ES-Massenspektren wurden auf einem VG-BioQ-Dreifach-Quadrupol-Gerät (VG Bio Tech Ltd., Altrincham, Großbritannien) im Bereich  $m/z \leq 4000$  gemessen. Die Elektrosprayquelle wurde auf 70 °C geheizt. Die Konusspannung betrug 105 V, um den Anteil an mehrfach geladenen Ionen zu senken. Die Proben wurden mit einer Shimadzu-LC-9A-LC-Pumpe mit einer Fließgeschwindigkeit von 4 µL min $^{-1}$  (Acetonitril/Wasser, 1/1) in das Massenspektrometer injiziert. Die Kalibrierung wurde mit protoniertem Pferde-Myoglobin vorgenommen. Der Bereich  $m/z$  200–1500 wurde in 10 s durchfahren. Die Daten wurden im Multikanal-Modus gesammelt, und mehrere Scans wurden für das Endspektrum summiert. Zur Probenpräparation für die ES-MS wurden dem Reaktionsgemisch Aliquote entnommen, in wäßrigen Puffer (pH = 7) gegeben und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wurde über

$\text{MgSO}_4$  getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Acetonitril/Wasser (1/1) gelöst.

- [16] Eine ähnlich enge Produktverteilung wurde kürzlich von Shea und Mitarbeitern bei der Cyclisierung von Spirocatecholen mit Phenyltriethoxysilan unter Bildung von starren cyclischen Tetrameren festgestellt. Die Ursache der Selektivität wird von diesen Autoren allerdings nicht diskutiert: J. H. Small, D. J. McCord, J. Greaves, K. J. Shea, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11588–11589.
- [17] Dies ist eine Modifizierung der Pederson-Methode: C. J. Pederson, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 7017–7036.

## Dibrommonoxid, $\text{Br}_2\text{O}$ , und Bromdioxid, $\text{OBrO}$ : spektroskopische Eigenschaften, Molekülstrukturen und harmonische Kraftfelder\*\*

Holger S. P. Müller\*, Charles E. Miller und Edward A. Cohen

Halogenoxide zeigen eine große Schwankungsbreite in ihren Strukturparametern sowie in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften. Mehr als ein Dutzend Chloroxide sind bekannt, viele von ihnen gut charakterisiert. Bromoxide sind bei Raumtemperatur instabil, daher sind nur wenige bekannt<sup>[1]</sup>. Noch weniger sind strukturell untersucht worden, und wenn, dann in der Regel im festen Zustand. Strukturbestimmungen der freien Moleküle beschränkten sich auf das  $\text{BrO}$ -Radikal<sup>[2]</sup>.

Kürzlich haben Chlor- und Bromoxide beträchtliches Interesse erregt wegen ihrer Beteiligung in Reaktionscyclen, die zur Zerstörung von atmosphärischem Ozon führen. Von besonderer Bedeutung sind katalytische Kreisläufe, die ClO und BrO beinhalten. Bromdioxid,  $\text{OBrO}$ , wurde kürzlich in der Brom-verstärkten Photolyse von  $\text{O}_3$  beobachtet<sup>[3,4]</sup>.

Dibrommonoxid,  $\text{Br}_2\text{O}$ , wurde in geringen Ausbeuten bei der Reaktion von  $\text{Br}_2$  mit  $\text{HgO}$ <sup>[5]</sup> erhalten. Über Bromdioxid wurde erstmals von Schwarz und Schmeißer berichtet. Danach entsteht diese Verbindung als eigelber Festkörper bei einer  $\text{Br}_2/\text{O}_2$ -Entladung<sup>[6]</sup>. Die Zusammensetzung des Oxids wurde durch eine quantitative Analyse ermittelt. Bei dessen kontrollierter Zersetzung unterhalb 0 °C erhielten Schmeißer und Wiele reines  $\text{Br}_2\text{O}$ <sup>[7]</sup>. Später berichteten Schmeißer und Jörger, daß die Ozonolyse von  $\text{Br}_2$  in gekühlter  $\text{CCl}_3\text{F}$ -Lösung  $\text{OBrO}$  ergäbe<sup>[8]</sup>. Dagegen wurden von Seppelt et al. bei dieser Reaktion Einkristalle von orangem  $\text{Br}_2\text{O}_3$ <sup>[9]</sup> und farblosem  $\text{Br}_2\text{O}_5$ <sup>[10]</sup> erhalten, jedoch keine Hinweise auf molekulares  $\text{OBrO}$ .  $\text{OBrO}$  wurde während massenspektrometrischer Untersuchungen des Reaktionssystems  $\text{O} + \text{Br}_2$ <sup>[11]</sup>, ESR-Studien an röntgenbestrahlten Perbromaten<sup>[12]</sup>, und UV/vis-spektroskopischen Untersuchungen des Reaktionssystems  $\text{Br} + \text{O}_3$ <sup>[3,4]</sup> gefunden. In Ar-Matrices wurden die  $\nu_1$ <sup>[13]</sup>- und  $\nu_3$ <sup>[13,14]</sup>-Streckschwingungen des Oxids beobachtet.

Studien an  $\text{Br}_2\text{O}$  beinhalteten die Bestimmung des Schmelzpunktes<sup>[7]</sup>, des UV/Vis-Spektrums in Lösung<sup>[5c]</sup> und in der Gasphase<sup>[15]</sup>, des Festkörper-Raman-Spektrums<sup>[16]</sup>, der Kristall-

[\*] Dr. H. S. P. Müller, Dr. C. E. Miller, Dr. E. A. Cohen  
Jet Propulsion Laboratory  
California Institute of Technology  
Mail Stop 183–301  
4800 Oak Grove Drive, Pasadena, CA 91109-8099 (USA)  
E-mail: hspm@spec.jpl.nasa.gov  
Fax: 001-818-354-8460

[\*\*] H. S. P. M. und C. E. M. danken dem National Research Council für NRC-NASA Resident Research Associateships. Die Forschung wurde am Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, im Rahmen eines Vertrages mit der National Aeronautics and Space Administration durchgeführt.

struktur mit EXAFS-Daten (EXAFS = Extended X-ray Absorption Fine Structure)<sup>[17]</sup>, und der Bildungswärme<sup>[15]</sup>. Die symmetrische ( $\nu_1$ )<sup>[14]</sup> oder beide Streckschwingungen<sup>[17, 18]</sup> wurden in Ar-<sup>[14, 18]</sup> oder N<sub>2</sub>-Matrices<sup>[17]</sup> beobachtet.

Wir haben die Rotationsspektren der dreiatomigen Oxide Br<sub>2</sub>O und OBrO im Millimeter- und Submillimeterwellenbereich mit einem Spektrometer aufgenommen, das in Lit.<sup>[19]</sup> näher beschrieben ist. Wir berichten über einige der fundamentalen spektroskopischen Konstanten und abgeleiteten Eigenschaften, wie der Strukturen und der harmonischen Kraftfelder.

Zunächst wurde Br<sub>2</sub>O dadurch erhalten, daß Br<sub>2</sub> durch eine HgO-haltige Kolonne bei Raumtemperatur geleitet wurde und die Produkte anschließend durch die Mikrowellenabsorptionszelle gespült wurden. Obwohl die Ausbeuten, in Übereinstimmung mit früheren Arbeiten<sup>[5]</sup>, gering waren, gelang es, zahlreiche Übergänge ohne oder nur mit geringer Signalmittelung zu beobachten.

OBrO wurde gebildet, wenn Reaktionsprodukte einer O<sub>2</sub>-Entladung plus Br<sub>2</sub> an der Wand der Mikrowellenabsorptionszelle bei -20 °C ausgefroren wurden. Nachdem der Fluß von O<sub>2</sub> und Br<sub>2</sub> gestoppt wurde, wurden Spektren der Gase aufgenommen, während auf dem Kondensat gepumpt wurde. Die Identität des Produktes an der Wand ist unklar. Es könnte OBrO, ein komplexeres Bromoxid, oder eine Mischung von Oxiden sein, die sich langsam zu OBrO zersetzt. Bei niedrigen Temperaturen (~ -20 °C) und Drücken (~ 0.1 Pa) können nahezu alle Absorptionen OBrO zugeordnet werden, wenngleich auch schwache BrO-Banden auftraten. Bei höheren Temperaturen nahm die Menge an OBrO zu. Als Ursache dafür kommen das Ansteigen des Dampfdrucks von OBrO oder eine stärkere Zersetzung des Vorläufers in Betracht. Das BrO/OBrO-Verhältnis nahm auch zu, vermutlich wegen des beschleunigten Zerfalls von OBrO. Starke Absorptionen von Br<sub>2</sub>O traten bei gesteigerten Drücken (geringere Durchflußraten) und höheren Temperaturen auf. Diese Methode wurde anschließend für weitere Untersuchungen auf Br<sub>2</sub>O benutzt.

Die Hyperfeinmuster von <sup>79</sup>Br<sub>2</sub>O und <sup>81</sup>Br<sub>2</sub>O sind in Einklang mit ihrer C<sub>2v</sub>-Symmetrie; <sup>79/81</sup>Br<sub>2</sub>O dagegen hat C<sub>s</sub>-Symmetrie. Bei niedrigen *J*- oder *K<sub>a</sub>*-Quantenzahlen können die Hyperfeinaufspaltungen ein Vielfaches von 10 MHz betragen, und die Muster sind oft komplex. Bei höheren *J*- und *K<sub>a</sub>*-Quantenzahlen überlappen zahlreiche Komponenten, und symmetrische Triplets oder Quartets oder sogar einzelne Linien sind das Ergebnis (Abb. 1). Zusätzliche Schwierigkeiten rühren von Störungen der Quadrupolmuster durch die nebendiagonale Quadrupolkopplungskonstante  $\chi_{ab}$  her.

Das OBrO-Rotationsspektrum ist, wie das von OCIO, das eines C<sub>2v</sub>-symmetrischen Moleküls im elektronischen Grundzustand <sup>2</sup>B<sub>1</sub>. Im allgemeinen ist jeder Rotationsübergang beobachtbar als ein Dublett von Quartets. Dies ist in Abbildung 2 für einen Übergang mit recht kleinen Aufspaltungen verdeutlicht. Die Dubletts zeigen die Anwesenheit eines ungepaarten Elektrons an, die Quartets rühren von einem Kern mit Spin 3/2 (<sup>79</sup>Br oder <sup>81</sup>Br) her.

Eine große Zahl von Linien wurde für Br<sub>2</sub>O (> 700) und OBrO (> 1400) beobachtet, wodurch genaue Rotations-, Zentrifugalverzerrungs-, Fein- (nur OBrO), und Br-Hyperfeinstrukturkonstanten sowie Verzerrungsterme für Fein- und einige Hyperfeinkonstanten bestimmt wurden. Rotations- und quartische Zentrifugalverzerrungskonstanten für den Schwingungsgrundzustand sind in Tabelle 1 für <sup>79</sup>Br<sub>2</sub>O und O<sup>79</sup>BrO gegeben.

Die Hauptplanarmomente wurden zur Berechnung der *r<sub>0</sub>*-Strukturen herangezogen. Diese sind in Tabelle 2 angegeben, zusammen mit den Daten der verwandten Chlorverbindungen.

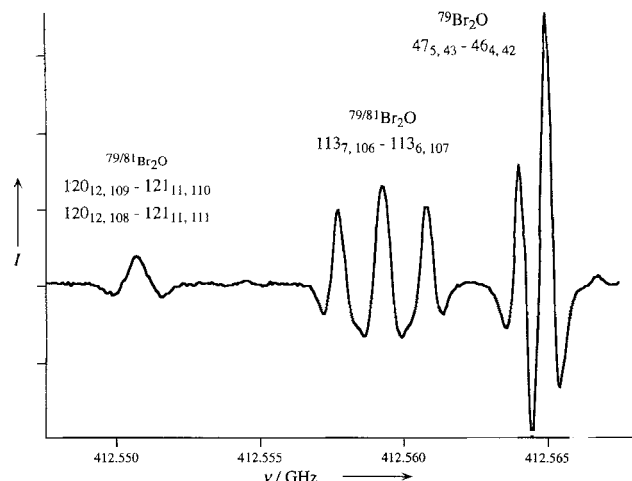


Abb. 1. Ausschnitt aus dem Submillimeterspektrum von Br<sub>2</sub>O, die signifikante Intensität und Quadrupolaufspaltungen für Übergänge mit hohem *J* verdeutlichend. Das asymmetrische Muster des 475,43–464,42-Übergangs ist durch die nebendiagonale Quadrupolkopplungskonstante  $\chi_{ab}$  verursacht. *I* = Intensität (willkürliche Einheiten).

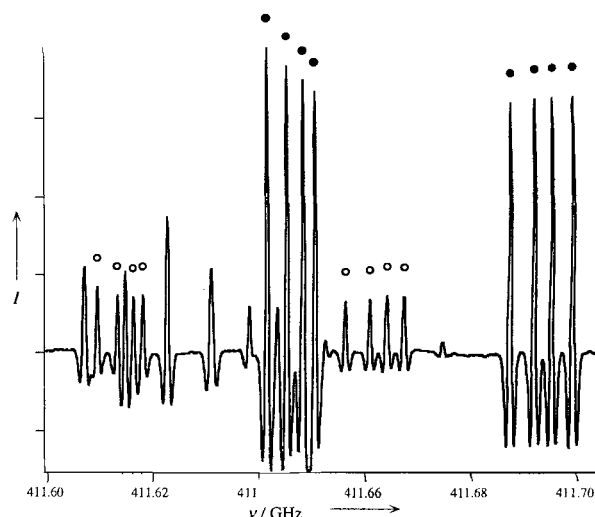


Abb. 2. Ausschnitt aus dem Submillimeterspektrum des Bromdioxidradikals. Der 311,30–302,29-Übergang von O<sup>81</sup>BrO im Schwingungsgrundzustand (gefüllte Kreise) und von O<sup>79</sup>BrO im ersten angeregten Biegezustand (offene Kreise) sind gekennzeichnet. Im allgemeinen tritt jeder Übergang als ein Dublett von Quartets auf; siehe Text.

Tabelle 1. Rotations- [MHz] und quartische Zentrifugalverzerrungskonstanten [a] [kHz] von <sup>79</sup>Br<sub>2</sub>O und O<sup>79</sup>BrO im Schwingungsgrundzustand.

Parameter	<sup>79</sup> Br <sub>2</sub> O	O <sup>79</sup> BrO
<i>A</i>	33 220.617 2 (64)	28 024.517 86 (111)
<i>B</i>	1 368.304 33 (29)	8 233.172 65 (32)
<i>C</i>	1 313.376 07 (39)	6 345.433 14 (32)
<i>D<sub>J</sub></i>	0.285 030 (82)	7.134 86 (48)
<i>D<sub>JK</sub></i>	–19.136 5 (26)	–70.692 5 (33)
<i>D<sub>K</sub></i>	1 051.319 (126)	714.380 (27)
1000 <i>d<sub>1</sub></i>	–19.672 3 (124)	–2 637.543 (124)
1000 <i>d<sub>2</sub></i>	–0.353 3 (29)	–156.555 (53)

[a] Zahlen in Klammern geben zwei Standardabweichungen in Einheiten der am wenigsten signifikanten Stellen an. Watsons S-Reduktion ist in der Repräsentation I' benutzt worden [20].

Die Strukturdaten einer Reihe von Isotopomeren stimmen besser überein als auf die angegebenen Stellen. Allerdings sorgen Schwingungseffekte für Strukturunsicherheiten, die bis zu ± 0.2 pm und 0.2° für Br<sub>2</sub>O, und ± 0.15 pm und 0.25° für OBrO

Tabelle 2. Strukturdaten [pm, deg] [a] und harmonische Kraftkonstanten [N m<sup>-1</sup>] von Br<sub>2</sub>O und OBrO im Vergleich mit verwandten Chlorverbindungen.

Parameter	Br <sub>2</sub> O [a]	Cl <sub>2</sub> O [b,c]	OBrO [a]	OCIO [b,d]
<i>r</i>	184.29 (20)	169.59	164.91 (15)	146.984
<i>α</i>	112.24 (20)	110.88	114.44 (25)	117.403
<i>f<sub>i</sub></i>	288.2	294.9	530.5	711.0
<i>f<sub>z</sub></i>	103.3	123.7	99.5	137.2
<i>f<sub>rr</sub></i>	38.7	50.4	-3.1	-25.0
<i>f<sub>rx</sub></i>	29.6	31.2	-4.1	-2.7

[a] Diese Arbeit; *r<sub>0</sub>*-Struktur mit geschätzten Obergrenzen für die Unsicherheiten, siehe Text. [b] Gleichgewichtsstruktur. [c] Lit. [21]. [d] Lit. [22, 23].

betragen können<sup>[20]</sup>. Die Gleichgewichtsstrukturen (*r<sub>e</sub>*) von Br<sub>2</sub>O und OBrO sind nicht bestimmt worden. Für beide Moleküle wurde aus dem Unterschied für verwandte Verbindungen abgeschätzt, daß die *r<sub>e</sub>*-Bindungslängen ca. 0.5 pm kürzer sind als die *r<sub>0</sub>*-Bindungslängen; es wird erwartet, daß sich die *r<sub>e</sub>*- von den *r<sub>0</sub>*-Bindungswinkeln nur innerhalb der den Schwingungseffekten zugeschriebenen Unsicherheiten unterscheiden.

Die vorliegenden Strukturdaten von Br<sub>2</sub>O stützen die EXAFS-Ergebnisse (185(1) pm und 112(2)<sup>°</sup>)<sup>[17]</sup> für den Molekülkristall. Jedoch sind die vorliegenden Daten genauer und beziehen sich auf das freie Molekül. Die Änderungen in den Strukturen von Cl<sub>2</sub>O zu Br<sub>2</sub>O sind kleiner als die von Cl<sub>2</sub>O zu F<sub>2</sub>O, was in Einklang mit den entsprechenden Befunden in der Reihe HOBr, HOCl und HOF steht<sup>[1]</sup>.

Der Unterschied in den Bindungslängen von Br<sub>2</sub>O und Cl<sub>2</sub>O (14.2 pm) ist kleiner als der von OBrO zu OCIO (17.4 pm). Dies kann durch die im Vergleich zu Cl geringere Tendenz von Br zur Bildung von Doppelbindungen erklärt werden. Für beide Chloroxide sind bekannte *r<sub>e</sub>*-Werte benutzt worden, für die zwei Bromoxide die Schätzungen von *r<sub>e</sub>*.

Die quartischen Verzerrungskonstanten wurden in der Berechnung der harmonischen Kraftfelder beider Bromoxide verwendet. Für Br<sub>2</sub>O wurden auch Schwingungsdaten von Lit. <sup>[18]</sup> berücksichtigt. Die Kraftkonstanten sind ebenfalls in Tabelle 2 angegeben, zusammen mit denen verwandter Moleküle.

Die Streckkraftkonstanten *f<sub>i</sub>* von Br<sub>2</sub>O und Cl<sub>2</sub>O sind bemerkenswert ähnlich, was möglicherweise den reinen Einzelbindungscharakter widerspiegelt. Die größeren Streckkraftkonstanten und kürzeren Bindungslängen in OBrO und OCIO verglichen mit denen in Br<sub>2</sub>O und Cl<sub>2</sub>O zeigen deutlichen Doppelbindungscharakter der Halogen-Sauerstoff-Bindungen der Dioxide an.

Für Br<sub>2</sub>O hängen *f<sub>z</sub>* und *f<sub>rx</sub>* stark von den quartischen Zentrifugalverzerrungskonstanten ab und umgekehrt. Das gegenwärtige Kraftfeld deutet einen Wert von 180 cm<sup>-1</sup> für das *v<sub>2</sub>*-Bandenzentrum an; im Feststoff werden 197 cm<sup>-1</sup> gefunden<sup>[16]</sup>.

Wir haben außerdem die *v<sub>3</sub>*-Bande von OBrO in der Gasphase beobachtet (Abb. 3). Die Q-Zweigposition von O<sup>79</sup>BrO bei 848.6 cm<sup>-1</sup> und die Isotopenverschiebung von 2.4 cm<sup>-1</sup> stimmen gut mit den Werten aus dem Kraftfeld (851.2 und 2.35 cm<sup>-1</sup>) überein, wie auch die Lage von *v<sub>1</sub>* in einer Argonmatrix (794.6 versus 794.1 cm<sup>-1</sup> von Lit. <sup>[13]</sup>). Die berechnete Isotopenverschiebung für *v<sub>1</sub>* ist 1.15 cm<sup>-1</sup>; eine beobachtete Aufspaltung von 2.9 cm<sup>-1</sup> ist eher ein Matrixeffekt; siehe zum Beispiel Lit. [23], wo diese Effekte für OCIO genauer studiert worden sind. Obwohl die Biegeschwingung bislang nicht direkt beobachtet worden ist, ergibt sich aus unseren Rechnungen ein Wert von 311 cm<sup>-1</sup> für O<sup>79</sup>BrO, der zu den beobachteten relativen Intensitäten von Rotationsübergängen im Schwingungsgrundzustand und im *v<sub>2</sub>* = 1-Zustand (Abb. 2) paßt.

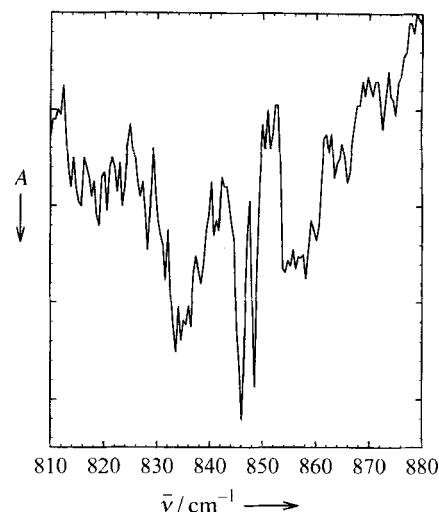


Abb. 3. Das Infrarotspektrum von gasförmigem OBrO im Bereich der *v<sub>3</sub>*-Fundamentalschwingung mit PQR-Zweigstruktur (Auflösung: 1 cm<sup>-1</sup>).

Die Br-Hauptquadrupolkonstanten von Br<sub>2</sub>O wurden durch Diagonalisierung des Quadrupoltensors erhalten. Der Wert *χ<sub>zz</sub>* = 928 MHz ist nahe dem von Br<sub>2</sub>, der 810 MHz beträgt<sup>[24]</sup>; dies deutet eine überwiegend kovalente BrO-Bindung an<sup>[20]</sup>. Beiträge ionischer Formen Br<sup>+</sup>OBr<sup>-</sup> und BrO<sup>-</sup>Br<sup>+</sup> machen ca. 12 % aus, und *π*-Bindung ist fast vernachlässigbar (~2 %). Der ionische Charakter ist geringfügig größer als in BrCl (9 %)<sup>[25]</sup> und im wesentlichen gleich dem in HOBr<sup>[26]</sup>, das ist konsistent mit der Auffassung, daß die OX-Gruppe (X = H, Halogen) geringfügig elektronegativer ist als das Cl-Atom. Die quadrupolare *z*-Achse weicht deutlich von der BrO-Bindung ab (ca. 2.4<sup>°</sup>; Abb. 4). Würde man annehmen, die *z*-Achse wäre mit der BrO-Bindung identisch, so würde man einen ionischen Charakter der BrO-Bindung in Br<sub>2</sub>O von ~45 % ableiten, mehr als in BrF (35 %)<sup>[27]</sup>, und einen substantiellen Grad von *π*-Bindung.

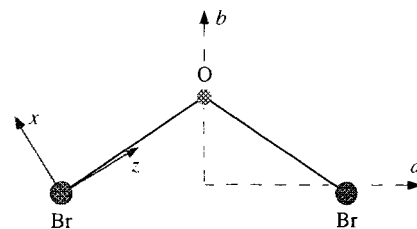


Abb. 4. Das Inertial- (gestrichelte Pfeile) und Quadrupolhauptachsensystem (durchgezogene Pfeile) von Br<sub>2</sub>O (*c* ≡ *y* ist senkrecht zur Molekülebene).

Eine detaillierte Diskussion der Fein- und Hyperfeinstrukturkonstanten ist im Rahmen einer Kurzmitteilung nicht möglich, doch sei darauf hingewiesen, daß frühere ESR-Ergebnisse<sup>[12]</sup> mit denen der vorliegenden Studie in Einklang sind. Daher bleibt die Folgerung von Lit. <sup>[12]</sup> bestehen, daß, wie in OCIO, die Hälfte der Spindichte am Halogenatom ist, und zwar fast vollständig im *p*-Orbital senkrecht zur Molekülebene.

Wir haben das Reaktionssystem O + Br<sub>2</sub> zur Untersuchung von Br<sub>2</sub>O und des OBrO-Radikals genutzt. Die Anwesenheit einer Mischung von Bromoxiden unter bestimmten Bedingungen deutet auf eine komplexe Folgechemie hin, welche wiederum für Vorgänge in der Atmosphäre von Bedeutung sein könnte. Die spektroskopischen und kinetischen Studien an diesen interessanten Molekülen werden fortgesetzt.

Eingegangen am 20. April,  
veränderte Fassung am 3. Juni 1996 [Z 9058]

**Stichworte:** Bromoxide • Halogenverbindungen • Radikale • Spektroskopie • Strukturaufklärung

- [1] R. P. Wayne, G. Poulet, P. Biggs, J. P. Burrows, R. A. Cox, P. J. Crutzen, G. D. Hayman, M. E. Jenkin, G. Le Bras, G. K. Moortgat, U. Platt, R. N. Schindler, *Atmos. Envir.* **1995**, 29, 2677–2881.
- [2] E. A. Cohen, H. M. Pickett, M. Geller, *J. Mol. Spectrosc.* **1981**, 87, 459, zit. Lit.
- [3] a) O. V. Rattigan, R. L. Jones, R. A. Cox, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 230, 121; b) *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, 91, 4189.
- [4] D. M. Rowley, M. H. Harwood, R. A. Freshwater, R. L. Jones, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 3020.
- [5] a) E. Zintl, G. Rienäcker, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1930**, 63, 1098; W. Brenschede, H. J. Schumacher, b) *Z. Phys. Chem. Abt. B* **1935**, 29, 356; c) *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1936**, 226, 370.
- [6] R. Schwarz, M. Schmeißer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1937**, 70, 1163.
- [7] a) R. Schwarz, H. Wiele, *Naturwissenschaften* **1938**, 26, 742; b) *J. Prakt. Chem.* **1939**, 152, 157.
- [8] M. Schmeißer, K. Jörger, *Angew. Chem.* **1959**, 71, 523.
- [9] R. Kuschel, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1734; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1632.
- [10] D. Leopold, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1043; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 975.
- [11] N. I. Butkovskaya, I. I. Morozov, V. L. Tal'rose, E. S. Vasiliev, *Chem. Phys.* **1983**, 79, 21.
- [12] J. R. Byberg, *J. Chem. Phys.* a) **1971**, 55, 4867; b) *ibid.* **1986**, 85, 4790; c) J. R. Byberg, J. Linderberg, *Chem. Phys. Lett.* **1975**, 33, 612.
- [13] G. Maier, A. Bothur, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 743.
- [14] D. E. Tevault, N. Walker, R. R. Smardzewski, W. B. Fox, *J. Phys. Chem.* **1978**, 82, 2733.
- [15] J. J. Orlando, J. B. Burkholder, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 1143.
- [16] C. Campbell, J. P. M. Jones, J. J. Turner, *Chem. Commun.* **1968**, 888.
- [17] W. Levason, J. S. Ogden, M. D. Spicer, N. A. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1019.
- [18] S. D. Allen, M. Poliakoff, J. J. Turner, *J. Mol. Struct.* **1987**, 157, 1.
- [19] M. Birk, R. R. Friedl, E. A. Cohen, H. M. Pickett, S. P. Sander, *J. Chem. Phys.* **1989**, 91, 6588.
- [20] W. Gordy, R. L. Cook, *Microwave Molecular Spectra*, 3rd Ed., Wiley, New York, **1984**.
- [21] M. Sugie, M. Ayabe, H. Takeo, C. Matsumura, *J. Mol. Struct.* **1995**, 352/353, 259.
- [22] K. Miyazaki, M. Tanoura, K. Tanaka, T. Tanaka, *J. Mol. Spectrosc.* **1986**, 116, 435.
- [23] H. S. P. Müller, H. Willner, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 10589, zit. Lit.
- [24] N. Bettin, H. Knöckel, T. Tiemann, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, 80, 386.
- [25] A. C. Legon, J. C. Thorn, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 215, 554.
- [26] Y. Koga, H. Takeo, S. Kondo, M. Sugie, C. Matsumura, G. A. McRae, E. A. Cohen, *J. Mol. Spectrosc.* **1989**, 138, 467.
- [27] H. S. P. Müller, M. C. L. Gerry, *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 577.

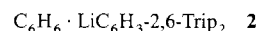
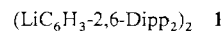
## Stabilisierung einer ungewöhnlichen monomeren Aryllithiumverbindung mit Li-C- $\sigma$ -Bindung durch eine schwache Lithium-Benzol-Wechselwirkung\*\*

Berthold Schiemenz und Philip P. Power\*

Alkyl- und Aryllithiumverbindungen mit Li-C- $\sigma$ -Bindungen sind von großer Bedeutung in der Anorganischen und Organischen Chemie<sup>[1]</sup>. Ihre Strukturen<sup>[2]</sup> können in zwei Klassen unterteilt werden: a) unkomplexierte Verbindungen mit normalerweise elektronenarmen, aggregierten Gerüsten und b) Verbindungen mit koordinierten Lewis-Basen (fast ausschließlich Ether und tertiäre Amine), die sowohl aggregiert als auch frei vorliegen können. Die Zahl der Strukturen von Organolithiumverbindungen, die durch Lewis-Basen komplexiert sind und die

Li-C- $\sigma$ -Bindungen enthalten, ist inzwischen recht groß<sup>[2]</sup>; von unkomplexierten Organolithiumverbindungen sind dagegen nur etwa ein Dutzend<sup>[3,4]</sup>, meistens Alkylolithiumverbindungen<sup>[3]</sup>, bekannt. Über viele dieser Strukturen, z.B. (LiPr)<sub>6</sub><sup>[3c]</sup>, (LinBu)<sub>6</sub><sup>[3d]</sup>, (Li<sup>+</sup>LiBu)<sub>4</sub><sup>[3d]</sup> und [LiC(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub><sup>[3i]</sup> wurde erst in jüngster Zeit berichtet.

Im Gegensatz dazu wurden Strukturen von unkomplexierten, homoeptischen Organolithiumverbindungen mit Lithium-Aryl- $\sigma$ -Bindungen kaum untersucht<sup>[4]</sup>. Die beiden einzigen Aryllithiumverbindungen mit bekannter Struktur sind (LiTrip)<sub>4</sub> und (LiC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2,6-Mes<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (Trip = 2,4,6-*i*Pr<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, Mes = 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)<sup>[5a]</sup>. Zwei weitere verwandte, gemischte Aryllithium/lithiumphosphid- und Aryl/Alkylolithium-Komplexe, [LiP(H)Mes\*LiMes\*]<sub>2</sub><sup>[5b]</sup> bzw. (LiMes\*LinBu)<sub>2</sub><sup>[5a]</sup> (Mes\* = 2,4,6-*i*Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) konnten ebenfalls strukturell charakterisiert werden. Die Strukturen dieser Verbindungen unterscheiden sich deutlich von denen der Alkylolithiumverbindungen. Von zusätzlichem Interesse ist, daß noch keine monomeren, Aryl- oder Alkylolithiumverbindungen mit Li-C- $\sigma$ -Bindung ohne zusätzliche Koordination von Lewis-Basen an das Li<sup>+</sup>-Ion im festen Zustand strukturell charakterisiert worden sind. Aus diesen Gründen setzten wir nun sterisch anspruchsvolle, *ortho*-substituierte Terphenylliganden<sup>[6]</sup> ein, um die ersten Lewis-Basefreien, monomeren Organolithiumverbindungen herzustellen. Wir beschreiben hier zwei neue Aryllithiumverbindungen, das Dimer **1** (Dipp = 2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) und die mit Benzol komplexierte Verbindung **2**, welche eine präzedenzlose monomere



Struktur mit Li-C(Aryl)- $\sigma$ -Bindung hat, die nur durch sterische Effekte und den schwach koordinierten Benzolliganden stabilisiert wird.

Die Verbindungen **1** und **2** wurden in guten Ausbeuten durch Umsetzung des entsprechenden Aryliodids mit einem Äquivalent *n*BuLi in Hexan dargestellt (siehe Experimentelles). Sie wurden <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>7</sup>Li-NMR-spektroskopisch charakterisiert. Kristalle für die Röntgenstrukturanalysen wurden aus Toluol- (**1**) oder Benzollösungen (**2**) erhalten. Die Abbildungen 1 und 2 zeigen die Strukturen<sup>[6]</sup> von **1** bzw. **2** im Kristall. Jedes Li<sup>+</sup>-Ion in **1** ist  $\eta^1$  an den zentralen Phenylring eines 2,6-

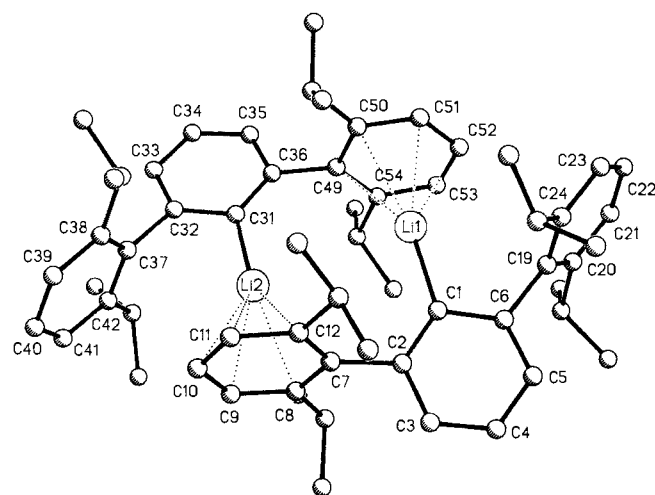


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (H-Atome nicht gezeigt). Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Li1-C1 2.067(6), Li2-C31 2.069(6), Li1...C49...54 2.534(6), 2.528(6), 2.426(6), 2.372(7), 2.366(7), 2.435(6), Li2...C7-12 2.526(6), 2.464(6), 2.390(7), 2.385(7), 2.418(6), 2.504(6); C2-C1-C6 113.6(3), C32-C31-C36 113.7(3).

[\*] Prof. P. P. Power, Dr. B. Schiemenz  
Department of Chemistry  
University of California  
Davis, CA 95616 (USA)  
Telefax: Int. + 916/752-8995

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und vom Petroleum Research Fund, verwaltet von der American Chemical Society, gefördert. Wir bedanken uns außerdem für ein DAAD/NATO-Postdoktorandenstipendium (B.S.).