

Über den Bindungscharakter in β -Diketon-Metallchelaten

Von Bodo Bock, Karsten Flatau, Helmut Junge, Manfred Kuhr und Hans Musso^[*]

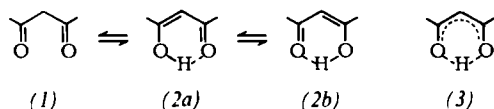
Die Schwingungsspektren ^2H -, ^{13}C - und ^{18}O -markierter Moleküle zeigen an, daß in allen untersuchten Metallchelaten des 2,4-Pentandions (Acetylacetons) der Ausgleich zwischen Doppel- und Einfachbindungen im sechsgliedrigen Ring vollständig ist, im 2,4-Pentandion selbst jedoch nicht. Quecksilber dagegen bindet die Liganden am mittleren C-Atom. Die Kernresonanzspektren der Metallchelate des 3-Mesityl- und 3-Anthryl-2,4-pentandions lassen erkennen, daß die Chelatringe keine mit der des Benzols vergleichbare magnetische Anisotropie besitzen. Es wird kritisch erwogen, wieweit es überhaupt sinnvoll ist, den Bindungszustand solcher Moleküle mit einem „aromatischen Charakter“ in Beziehung zu bringen und warum alle Vergleiche in der chemischen Reaktionsfähigkeit mit der des Benzols bisher zu umstrittenen Aussagen über den Bindungscharakter in den Metallchelaten des Pentandions geführt haben.

1. Einleitung

Der Begriff des aromatischen Charakters hat in verschiedenen Stadien seiner Entwicklung immer wieder Chemiker dazu angeregt, lange bekannte sowie zu diesem Zweck neu entwickelte ungesättigte Ringsysteme mit dem Benzol zu vergleichen. Die formale Ähnlichkeit und der Wunsch, dem Ideal dieses Zustandes nahe zu kommen, sind verlockend; man findet aber mehr oder weniger große Unterschiede in den chemischen und physikalischen Eigenschaften.

Dieser Situation versucht man mit abgestuften Ausdrücken gerecht zu werden – benzoide und nicht-benzoide Aromaten, Heteroaromaten, Quasi- und Pseudoaromaten, nicht-klassische Aromaten und Antiaromaten^[1] – oder es wird die Aromatizität eines Systems sogar in Prozent angegeben^[2]. Unabhängig davon, wie weit diese Begriffe im einzelnen streng definiert und theoretisch begründet sind oder überall im gleichen Sinne verwendet und verstanden werden, ist es sicher interessant, die Methoden und Ergebnisse zu kennen, mit denen man experimentell die Fragen nach dem Bindungscharakter der Atome in solch einem Molekül zu beantworten versucht. Hier werden einige Wege erläutert, die beim 2,4-Pentandion (Acetylaceton) und seinen Metallchelaten ein relativ klares Bild ergeben.

Das Gleichgewicht zwischen der Keto- und Enolform des Pentandions [(1) bzw. (2)] stellt sich bei Raumtemperatur so langsam ein, daß man im Schwingungs- und Kern-



resonanz-Spektrum beide Formen bequem nebeneinander beobachten kann. Die beiden Methylgruppen der Enolform (2) liefern im ^1H -NMR-Spektrum jedoch nur ein

scharfes Signal, obwohl diese in der üblichen Schreibweise (2) verschieden gebunden sind^[3] und es sehr unwahrscheinlich ist, daß sie zufällig zusammenfallen. Entweder wandeln sich die beiden energiegleichen Tautomeren (2a) und (2b) auch bei tiefer Temperatur sehr schnell ineinander um (Doppelminimum im Energieprofil, Abb. 1) oder es liegt eine symmetrische Struktur (3) vor, in der das saure Proton genau gleiche Abstände zu den Sauerstoffatomen einnimmt (nur ein breites Minimum im Energieprofil, Abb. 1).

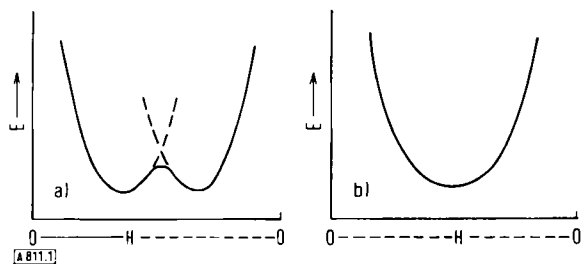


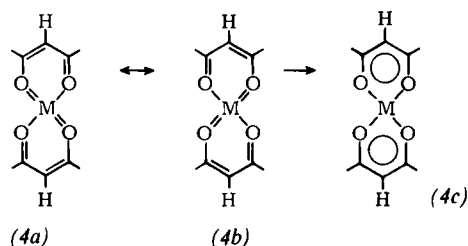
Abb. 1. Energieprofil für a) unsymmetrische und b) symmetrische Wasserstoffbrücke.

2,4-Pentandion reagiert mit vielen Metallionen zu Komplexen^[4]. Die Chrom-, Kobalt- und Rhodium-Komplexe sind so fest, daß man das mittlere H-Atom am Chelatring wie beim Benzol substituieren kann. Mit *N*-Bromsuccinimid oder Jodchlorid lassen die Komplexe sich halogenieren, mit Acetanhydrid und Bortrifluorid acylieren, mit Phosphoroxidchlorid und Dimethylformamid formylieren, mit Sulfonylchloriden in Thioäther und mit Dirhodon in Thiocyanate umwandeln, mit Chlormethyläther chlormethylieren und mit Kupfernitrat in Acetanhydrid nitrieren. Die Nitroverbindung kann zum Amin reduziert werden; dieses liefert ein stabiles Diazoniumsalz, das mit β -Naphthol kuppelt und sich zum Alkohol verkochen läßt. Von Äthanol wird das Diazoniumsalz reduziert, und unter den Bedingungen der Balz-Schiemann-Reaktion läßt es sich sogar in die Fluorverbindung überführen^[5].

Die große Stabilität dieser Chelate hat zuerst Calvin^[4] durch eine benzoide Resonanz zu deuten versucht und durch Grenzstrukturen (4a) \leftrightarrow (4b) symbolisiert, wie wir

[*] Dipl.-Chem. B. Bock, Dr. K. Flatau, Dr. H. Junge, Dr. M. Kuhr und Prof. Dr. H. Musso
Institut für Organische Chemie der Universität
75 Karlsruhe 1, Postfach 6380

sie beim Benzol, dem Prototyp der aromatischen Verbindungen, gewohnt sind zu schreiben. Daß sie sich bei elektrophilen aromatischen Substitutionsreaktionen ähn-



lich wie der Benzolring verhalten, veranlaßt z. B. *Collman*^[5] und *Bayer*^[6], diesen Verbindungen einen aromatischen, quasiaromatischen und pseudoaromatischen Charakter zuzusprechen [siehe (4c)], und immer wieder scheinen experimentelle Arbeiten diese Aussage zu bekräftigen^[7].

2. Struktur des 2,4-Pentandions und seiner Metallchelate

In der Ketoform (1) des Pentandions können die Acetylgruppen um die Bindung zum mittleren C-Atom rotieren, in der Enolform wird die ebene *cis*-Struktur (2) durch die Wasserstoffbrücke fixiert. Ein Versuch, bei der Enolform die Lage des Protons zwischen den O-Atomen durch Röntgen-Strukturanalyse oder Neutronenbeugung festzulegen, ist nicht bekannt. Die Elektronenbeugung im Gaszustand bei ca. 100°C scheint mit der symmetrischen Lage (3) vereinbar^[8], jedoch ist die vollständige Deutung der radialen Verteilungskurve gerade in bezug auf die genaue Lage der leichten Wasserstoffatome nicht eindeutig möglich^[9]. Beim 1,3-Phenyl-1,3-propandion (5) zeigt die Röntgen-Strukturanalyse im Kristall unterschiedliche C—O- und C—C-Bindungslängen an^[10], beim Tetraacetyläthan (6) dagegen soll sich das Proton im Kristall wahrscheinlich genau in der Mitte zwischen den O-Atomen befinden^[11]. Bei älteren Strukturanalysen sind z. B. beim Kupferbis(2,4-pentandionat) noch etwas verschiedene Abstände der C—O- und C—C-Bindungen gefunden worden^[12]; aus den meisten neueren Arbeiten an vielen Chelaten des 2,4-Pentandions mit sehr verschiedenen Metallen und Gruppen (Mn, Zn, Cu, Ni, Cr, Al, Co, VO, Zr,

Fe, Be, Ce^[13], Co^[14], Rh^[15], Ni^[16], Mn^[17], Ce^[18]) ist jedoch eine symmetrische Elektronenverteilung im Chelatring zu entnehmen, wobei die in (7) angegebenen Mittelwerte für die C—O- und C—C-Abstände resultieren^[13].

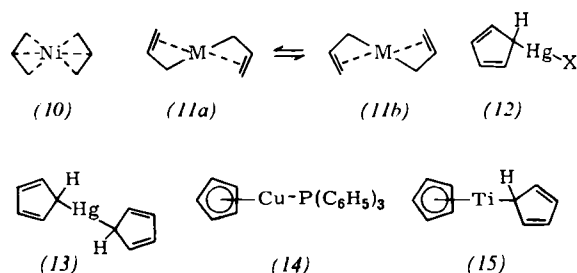
Geringfügige Abweichungen der Liganden von einer C_{2v} -Symmetrie sind selten (Zn^[19], Fe^[20], U^[21], Cu^[22]) und können durch die Fehlerbreite der Methode vorgetäuscht oder durch die spezielle Anordnung im Kristall oder Jahn-Teller-Verzerrung verursacht werden^[22]. Die Schwingungsspektren deuten an, daß in solchen Lösungsmitteln, in denen die Komplexe dissoziieren, das freie Anion die *trans*-Konformationen (8) und (9) bevorzugt^[23].

Der Röntgen-Strukturanalyse haften aber in bezug auf diese Frage folgende prinzipielle Schwächen an:

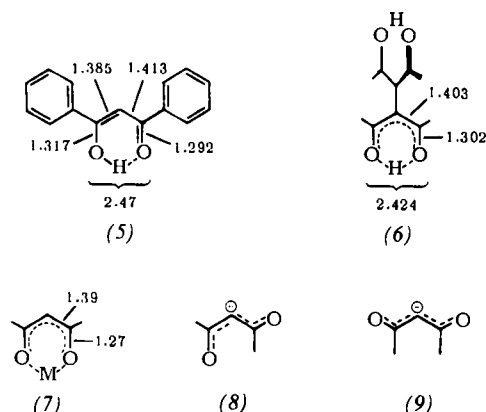
1. Die Aussage ist an den Kristall gebunden. Die Struktur kann durch die Wechselwirkung mit den Nachbarmolekülen im Kristallverband anders sein als im Gaszustand oder in Lösung.
2. Es ist außerordentlich schwierig zu entscheiden, ob wirklich symmetrische Liganden vorliegen oder ob sie nur wenig von einer C_{2v} -Symmetrie abweichen – gleichgültig ob sie in regelmäßigem Wechsel angeordnet sind, ob sie statistisch verteilt sind oder sich in einem schnell einstellenden Gleichgewicht befinden.

3. Die Röntgen-Strukturanalyse liefert nur Abstände und keine direkte Aussage, ob die Konjugation im Chelatring cyclisch über das Metallion hinweg erfolgt, auch wenn der mittlere C—C-Abstand wie im Benzol 1.39 Å beträgt.

Dieses am 2,4-Pentandion erläuterte Doppelminimum- oder Einfachminimum-Problem taucht bei vielen anderen Molekülen auf und wird in der Literatur immer wieder diskutiert, z. B. beim Carboxylation^[24], bei nichtklassischen Carboniumionen^[25] und bei σ - und π -Allyl-Metallkomplexen, bei denen je nach Zentralatom und Liganden



offenbar beide Fälle vorkommen. Allylreste sind am Ni und Pd wie in (10) symmetrisch gebunden^[26], an Rh und Ru unsymmetrisch; Phosphane oder Arsane als weitere Liganden können den Platzwechsel im Allylrest über Gleichgewichte zwischen σ - und π -Bindungen begünstigen [(11a) \rightleftharpoons (11b)]^[27]. Cyclopentadien wird an Quecksilberhalogenide und Quecksilber wie in (12) und (13) σ -gebunden^[28–31], wobei ein rascher Platzwechsel zwischen allen fünf C-Atomen auftritt, der durch Spuren Quecksilbersalze katalysiert wird^[31] und der z. B. bei NMR-Untersuchungen eine symmetrische *pentahapto*-Bindung vortäuschen kann. Bei Verbindungen mit anderen Metallen, z. B. im Cyclopentadienyl-triphenylphosphankupfer (14), ist solch eine Bindung jedoch durch IR-Spektren^[32] und



Röntgen-Strukturanalyse^[33] gesichert. Bei vergleichbaren Titanverbindungen sollen der σ - und *pentahapto*- π -Typ wie in (15) nebeneinander am gleichen Zentralatom existieren und in einem sich rasch einstellenden Gleichgewicht vorliegen^[34].

Wenn wie beim 2,4-Pentandion die NMR-Spektroskopie zu langsam registriert, um die Tautomeren oder Valenzisomeren getrennt zu erfassen, so verspricht die Schwingungsspektroskopie mehr Erfolg. Im Bereich der C—C-, C—O- und O—H-Valenzschwingungen sollten Strukturen mit einer Lebensdauer bis hinab zu 10^{-12} s noch erkannt werden können. Erst wenn die Energieschwelle zwischen den Tautomeren (2a) und (2b) (Abb. 1) in die Größenordnung der Schwingungsquanten absinkt, muß man mit einer Bandenverbreiterung rechnen. Unterschreitet die Energieschwelle das erste Schwingungsniveau, so ist es, solange man Schwingungsspektren betrachtet, nicht mehr sinnvoll, von getrennten Strukturen zu sprechen, denn dabei handelt es sich für das IR-Spektrometer um Schwingungsamplituden der symmetrischen Struktur. Pendelt ein Proton wie beim Enol des Pentandions zwischen zwei Sauerstoffatomen hin und her, so kann die Frequenz des Platzwechsels bei geringem O—O-Abstand durch den Tunneffekt in den Bereich von 10^{11} , also in die Nähe des zeitlichen Auflösungsvermögens der Schwingungsspektroskopie, gelangen^[35]; dann können aber die Elektronenspektren weiter helfen (vgl. Abschnitt 6^[100, 102]).

3. Analyse der Schwingungsspektren

Will man aus dem Schwingungsspektrum Aussagen über die Symmetrie eines Moleküls gewinnen, so muß man zunächst alle Banden möglichst vollständig und eindeutig

zuordnen. Zu Beginn unserer Bemühungen herrschte über die Herkunft der Banden im IR-Spektrum von Kupferbis(pentandionat) (Abb. 2) und anderen β -Diketonchelaten in der Literatur keine einhellige Meinung. Zuerst sollen nur die ersten vier intensiven Banden bei 1578, 1527, 1397 und 1281 cm^{-1} besprochen werden.

Während z. B. Collman^[36] und West^[37] zunächst empirisch die erste Bande im Carbonylgebiet bei 1578 cm^{-1} der C=O- und die zweite bei 1527 cm^{-1} der C=C-Valenzschwingung zuordneten, kam Nakamoto^[38] mit seinen Mitarbeitern aufgrund einer Normalkoordinatenanalyse zum Ergebnis, daß die erste Bande zu 75% auf C=C- und nur zu 25% auf C=O-Schwingungen beruhen soll und die zweite Bande durch Beanspruchung der gleichen Bindungen, nur im umgekehrten Verhältnis, zustande käme. Mecke und Funk^[39] vermeiden es wiederum, diese Banden den Schwingungen diskreter Gruppen zuzusprechen, denn bei starkem Bindungsausgleich sei nicht mehr mit der Lokalisierung der Schwingungsenergie in einer bestimmten Bindung zu rechnen. Sie schlagen vor, diese vier Banden wie beim Benzol als charakteristische Valenzschwingungen des ganzen Chelatringes zu betrachten.

Unklarheiten in der Zuordnung von Frequenzen im Schwingungsspektrum kann man experimentell beseitigen, indem man einzelne Atome im betreffenden Molekül durch schwere Isotope ersetzt. Dadurch wird nach der Schwingungsgleichung für einen harmonischen Oszillator [Gl. (1)]

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (1)$$

die Absorptionsbande nach längeren Wellen verschoben, weil die Masse der schwingenden Atome in der Wurzel unter dem Bruchstrich steht. Markiert man das Atom nur in

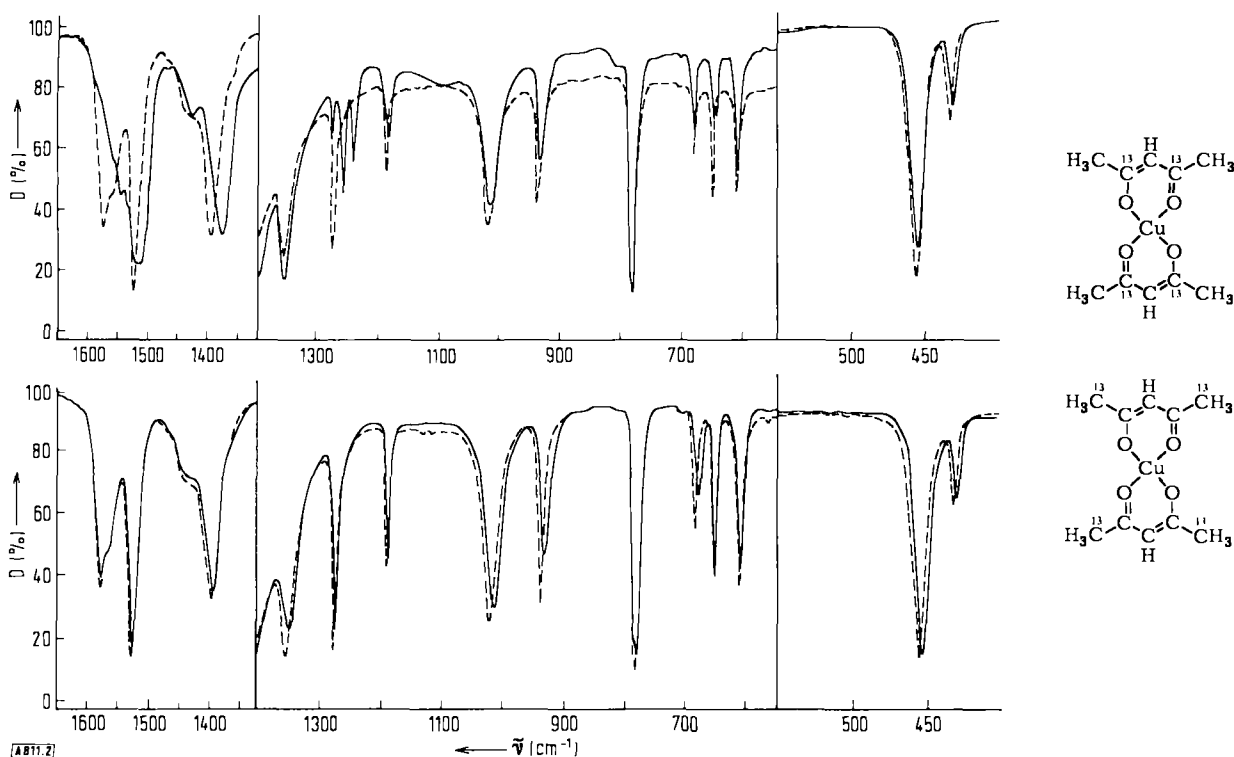


Abb. 2. IR-Spektrum des Kupferbis(2,4-pentandionat)-Komplexes, unmarkiert —; oben: $[2,4-^{13}\text{C}_2]$ -markiert; unten: $[1,5-^{13}\text{C}_2]$ -markiert.

50% der Moleküle, so treten im Spektrum zwei Banden auf (Abb. 3); die Differenz zwischen der Schwingung des unmarkierten und des markierten Moleküls kann man berechnen. Sie ist ein Maß dafür, wie stark sich das isotop substituierte Atom bei der Schwingung bewegt. Dabei wird vorausgesetzt, daß die Kraftkonstante gleich bleibt, und das ist sogar beim größtmöglichen Austausch von Wasserstoff gegen Deuterium mit genügender Genauigkeit der Fall^[40]. Im Spektrum einer Verbindung mit vielen

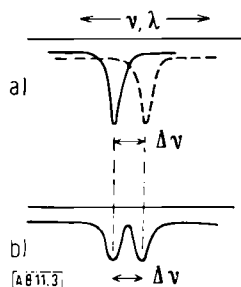


Abb. 3. a) Frequenzverschiebung durch 100-proz. Einbau eines schweren Isotops ---, b) Schwingungsspektrum einer Verbindung, bei der 50% der Moleküle durch ein schweres Isotop markiert sind.

Atomen – hier sind es 29 – werden die Gleichungen entsprechend kompliziert. Die Schwingungen sind mehr oder weniger stark gekoppelt, so daß mehrere Banden gleichzeitig verschoben werden^[41], man sieht aber direkt, welche Frequenzen im Spektrum mit der Schwingung eines bestimmten Atoms zusammenhängen^[42]. Wenn sich dieses Atom bei einer bestimmten Schwingung des Moleküls nicht bewegt, dann kann man seine Masse beliebig verändern, ohne daß sich die betreffende Bande im Spektrum verschiebt.

Also wurden im 2,4-Pentandion möglichst viele Atome einzeln und in den in Abbildung 4 gezeigten Kombinationen durch die Isotope ^{13}C , ^{18}O und ^2H zu über 50% ersetzt. In den Spektren der daraus hergestellten Komplexe

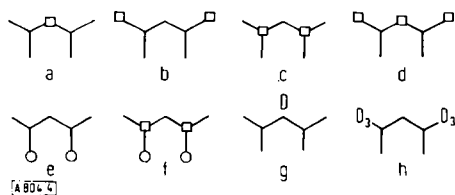


Abb. 4. Zusammenstellung der verwendeten isotopenmarkierten 2,4-Pentandione (a–h). □: ^{13}C 50% angereichert; ○: ^{18}O 70% angereichert; D: ^2H über 90% angereichert.

mit vielen Metallen wurden zahlreiche Bandenverschiebungen beobachtet. Das umfangreiche Material läßt sich in Amplitudenbildern (Abb. 5) übersichtlich zusammenfassen und auswerten^[43, 44].

Kennzeichnet man die Größe der Verschiebung einer bestimmten Bande im Spektrum durch einen Kreis entsprechender Größe um das markierte Atom in der Formel, so erkennt man sofort, wie stark sich jedes Atom an der genannten Schwingung beteiligt. Die Schwingungsrichtung ist absichtlich nicht eingetragen, da sie aus der Bandenverschiebung zunächst nicht hervorgeht. Die Bande bei

1578 cm^{-1} wird um -30 cm^{-1} langwellig verschoben (Abb. 2 und 5), wenn man die C-Atome 2 und 4 durch ^{13}C ersetzt. Tut man das mit den Atomen 1, 3 und 5, so beobachtet man bei dieser Bande nur eine äußerst geringe Verschiebung; tauscht man dagegen die O-Atome gegen ^{18}O aus, so wird die gleiche Bande wieder um -26 cm^{-1} langwellig verlagert. Diese Bande besitzt also eindeutig hohen C—O-Valenzschwingungscharakter, die zweite bei 1527 cm^{-1} ist die antisymmetrische Schwingung des C—C—C-Teilstücks vom Chelatring und die vierte bei 1281 cm^{-1} die entsprechende symmetrische, bei der sich die C-Atome 2 und 4 gleichsinnig auf das C-Atom 3 zu oder von ihm fort bewegen. Die dritte Bande bei 1397 cm^{-1} ist wieder zur Hauptsache eine C—O-Schwingung. Auf diese Weise kann man auch die meisten weiteren Banden im Spektrum zuordnen. Die Banden in der Mitte (Abb. 2) entsprechen Deformationsschwingungen, und am langwelligen Ende sind die Metall-Sauerstoff-Frequenzen zu erkennen^[44].

Die hier besprochene Zuordnung besonders der C—O- und C—C—C-Banden konnte auch von anderer Seite durch ^{18}O -Markierung erreicht werden^[45]. Normalkoordinatenanalysen führen bei diesem Molekül mit 29

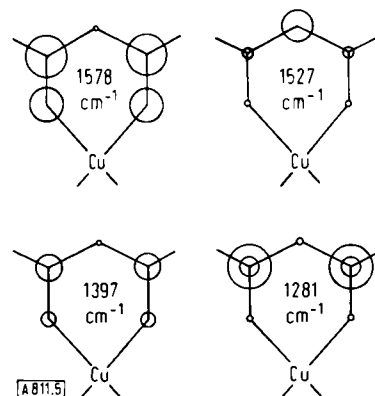


Abb. 5. Amplitudenbilder für einige Banden aus dem IR-Spektrum von Kupferbis(2,4-pentandionat). Die Kreise geben die Größe der Verschiebung der betreffenden Banden nach langen Wellen wieder, die eintritt, wenn man diese Atome durch schwere Isotope ersetzt.

Atomen jedoch nicht eindeutig zum Ziel. Neuere Rechnungen am Cu- und Eu-Komplex^[46] liefern das gleiche Ergebnis wie die ältere^[38]; durch Verbesserung des für die erste Berechnung verwendeten Kraftfeldes konnte jedoch eine Übereinstimmung mit der hier experimentell gegebenen Zuordnung erzielt werden^[47]. Neuerdings sind auch die Spektren von Pentandionaten untersucht worden, in denen schwere Metallisotope hochprozentig angereichert waren ($^{54}\text{Fe}/^{57}\text{Fe}$, $^{50}\text{Cr}/^{53}\text{Cr}$, $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$, $^{104}\text{Pd}/^{110}\text{Pd}$), wodurch die Zuordnung der Metall-Sauerstoff-Schwingungen zusätzlich gesichert wird^[48].

Die Frage, welche der beiden C—O-Schwingungen die antisymmetrische und welche die symmetrische ist, kann man anhand der Spektren von in gestreckten Folien orientierten Molekülen mit polarisiertem IR-Licht beantworten. Die Moleküle arrangieren sich dabei mit ihrer Längsachse in der Streckrichtung. Die Banden sind intensiv, wenn die Polarisationssebene der Strahlung mit der Richtung des Übergangsmoments der Schwingung zusammenfällt, und schwach, wenn beide Vektoren senkrecht aufeinander

stehn. Aus Abbildung 6 geht hervor, daß die Bande bei 1578 cm^{-1} die symmetrische C—O-Schwingung ist^[44]. – Der Organische Chemiker ist gewohnt, daß z. B. bei der NH_2 -, NO_2 - und CO_2^- -Gruppe die antisymmetrische Schwingung die höhere Frequenz besitzt; welche Frequenz höher ist, hängt aber stark vom Winkel der beiden Schwingungen zueinander ab.

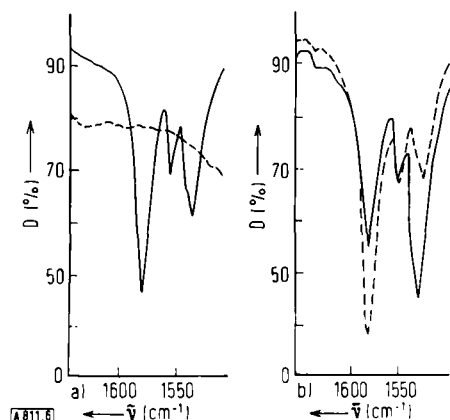


Abb. 6. a) — IR-Spektrum von Kupferbis(2,4-pentandionat) in gestreckter Polyäthylenfolie, Schichtdicke $4 \cdot 10^{-3}\text{ cm}$, ohne Polarisator gegen Polyäthylenfolie der Schichtdicke $4 \cdot 10^{-3}\text{ cm}$. ---- IR-Spektrum einer gestreckten Polyäthylenfolie der Schichtdicke $4 \cdot 10^{-3}\text{ cm}$ gegen Luft. b): IR-Spektrum von Kupferbis(2,4-pentandionat) in gestreckter Polyäthylenfolie der Schichtdicke $4 \cdot 10^{-3}\text{ cm}$ gegen Polyäthylenfolie der Schichtdicke $4 \cdot 10^{-3}\text{ cm}$, mit Polarisator, \odot senkrecht — und \odot parallel ---- zur Streckrichtung.

4. Symmetrie der Chelatringe

Es fällt auf, daß die symmetrische Valenzschwingung des C—C—C-Teilstücks im Spektrum des $[2,4\text{-}^{13}\text{C}_2]$ -markierten Cu-Komplexes bei 1281 cm^{-1} in drei äquidistante scharfe Banden mit sehr verschiedener Intensität aufspaltet; die Verschiebungen betragen -16.5 und -33.5 cm^{-1} . Da man hieraus besonders viel über die Symmetrie des Komplexes entnehmen kann, sei diese Bandengruppe vergrößert wiedergegeben und genauer analysiert (Abb. 7).

Bei der Herstellung des Komplexes wurde von Essigsäure ausgegangen, die am C-Atom der Carboxylgruppe zu 52.5% mit ^{13}C angereichert war. Der Komplex besteht also aus einer Mischung von 22.6% unmarkierter Substanz,

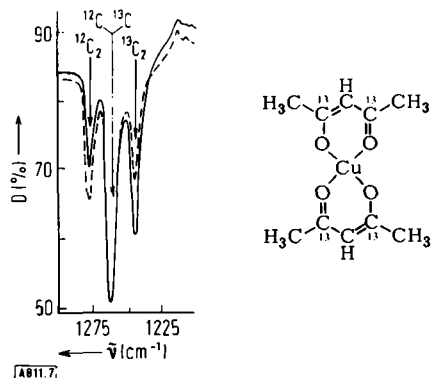


Abb. 7. Aufspaltungsmuster der Bande bei 1281 cm^{-1} des Kupferbis(2,4-pentandionat)-Komplexes bei verschieden hoher ^{13}C -Markierung. (—, 52.5% $[^{13}\text{C}_1]$ -Essigsäure als Ausgangsmaterial, ----, 43.9%).

49.9% der Moleküle enthalten nur ein ^{13}C -Atom in 2- oder 4-Stellung, und 27.6% sind an diesen Stellen doppelt markiert. Da die Intensitäten der drei Banden im Spektrum diesen Prozentzahlen entsprechen, wird die erste Bande dem nicht markierten Komplex, die zweite dem einfach und die dritte dem doppelt markierten Komplex zugeordnet. Das läßt sich einfach beweisen, indem man von einer nur zu 43.9% $^{13}\text{C}_1$ -markierten Essigsäure ausgeht; dann ändern sich die Intensitäten dieser drei Banden entsprechend dem berechneten Verhältnis zu 31.5, 49.2 und 19.3%.

Diese Bandenaufspaltung hängt in folgender Weise mit der Symmetrie des Moleküls zusammen: Bei einem Molekül A mit verschiedenen starken Bindungen zwischen drei gleichen Atomen (Abb. 8) wird beim Austausch des Atoms M1 durch ein schweres Isotop die Bande der Valenzschwingung $\nu_{\text{M1-M2}}$ stark (ν_2) und durch Koppelung auch die Bande der zweiten Valenzschwingung $\nu_{\text{M2-M3}}$ schwach nach längeren Wellen verschoben (ν_1). Entsprechendes gilt für den Ersatz des Atoms M3. Substituiert man an beiden Enden M1 und M3, so werden beide Frequenzen noch stärker verändert (ν_3). Das IR-Spektrum eines Gemisches aus allen drei isotopisomeren Molekülsorten muß also für beide Banden neben der Komponente für das unsubstituierte Molekül ν_0 drei verschobene Teilbanden aufweisen (ν_1, ν_2 und ν_3). Sind die Kraftkonstanten beider Bindungen wie in B gleich groß (Abb. 8, $K_1 = K_2$), so

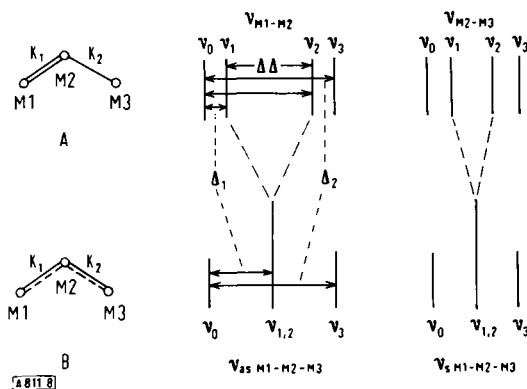


Abb. 8. Aufspaltung der Valenzschwingungen für den unsymmetrischen Fall A und den symmetrischen Fall B.

treten im Schwingungsspektrum ebenfalls die Banden zweier Valenzschwingungen auf, eine antisymmetrische und eine symmetrische. Im Gegensatz zu A ist jetzt der Austausch von M1 nicht mehr von dem von M3 zu unterscheiden, und die beiden Banden mit mittleren Frequenzen (ν_1 und ν_2) fallen zusammen. Für jede Bande von B resultiert ein Triplet, und die Verschiebungen für die Komponenten jedes Triplets Δ_1 und Δ_2 müssen sich wie 1 zu 2 verhalten. Berechnet man mit Hilfe des Valenzkraftsystems die Verschiebungen für ein gewinkeltes C—C—C-System und für den Austausch von ^{12}C gegen ^{13}C , indem man die Kraftkonstanten zwischen den Atomen ausgehend von Einfach- und Doppelbindung (A, $K_1/K_2 = 2.0$) einander nähert, bis sie wie in B ($K_1/K_2 = 1.0$) gleich werden, so sieht man (Abb. 9), wie die Differenz $\Delta\Delta$ zwischen den mittleren Komponenten ν_1 und ν_2 immer kleiner wird. Für einen Unterschied in den Kraftkonstanten von 10% ($K_1/K_2 = 1.1$) erhält man eine Aufspaltung von 3.5 cm^{-1} .

Der Meßfehler im IR-Spektrum von $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ bedeutet einen Unterschied in den Kraftkonstanten von 3%. Umgerechnet auf Bindungsabstände entspricht das einer Genauigkeit von $\pm 0.01 \text{ \AA}$; das ist ebenso genau und in vielen Fällen besser als eine sorgfältige Röntgen-Strukturanalyse.

Das IR-Spektrum partiell isotop substituierter Präparate bietet somit die Möglichkeit, eindeutig zu entscheiden, ob ein Gleichgewicht zwischen tautomeren oder valenzisomeren Strukturen oder nur eine Struktur mit vollständigem Ausgleich zwischen Doppel- und Einfachbindungen vorliegt (Doppel- oder Einfachminimum im Energieprofil, Abb. 1 und 8). Zwei wichtige Voraussetzungen müssen aber erfüllt sein: Die entsprechenden Banden im Spektrum

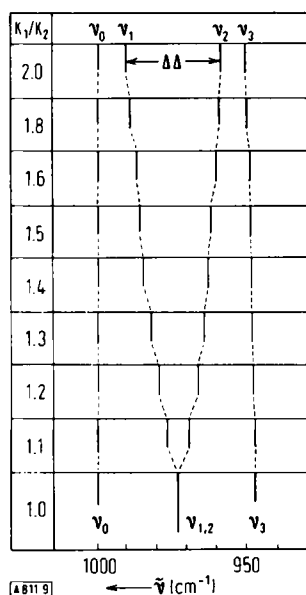


Abb. 9. Berechnete Aufspaltung für verschiedene Kraftkonstantenverhältnisse K_1/K_2 .

müssen sich eindeutig lokalisieren lassen, und die Halbwertsbreiten der Teilbanden im Aufspaltungsmuster müssen klein gegenüber ihrer Verschiebung zur Bande der nichtmarkierten Verbindung sein.

Diese Bedingungen sind bei vielen Metallkomplexen des 2,4-Pentandions gegeben. Die Halbwertsbreiten der drei Teilbanden (Abb. 7) in den Spektren der Komplexe mit Cu, Li, Na, Mg, Be und Pd stimmen sowohl im Kristall als auch in Lösung auf $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ überein. Somit sind die Kraftkonstanten zwischen den C-Atomen des Chelatringes gleich, und die Doppelbindungen sind vollständig delokalisiert^[49, 50]. Die für das symmetrische Molekül (7) berechneten und gefundenen Verschiebungen der Bande bei 1281 cm^{-1} stimmen innerhalb des Meßfehlers überein (Tabelle 1)^[51].

Tabelle 1. Verschiebung der 1281 cm^{-1} -Bande von Kupferbis(2,4-pentandionat) bei Substitution der C-Atome 2 und 4 durch ^{13}C .

Δ_1	Δ_2
ber. 17.2 cm^{-1}	33.3 cm^{-1}
gef. $16.5 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$	$33.5 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$

Als Gegenprobe wurde auch der Kupferkomplex des $[1,3-^{13}\text{C}_2]$ -markierten Acetessigesters vermessen. Nach der Röntgen-Strukturanalyse von (16) sind die C—C-Abstände im Ring mit 1.31 und 1.39 \AA (± 0.025)^[52] deutlich verschieden; das entspricht einem Kraftkonstantenverhältnis von 1.3:1.

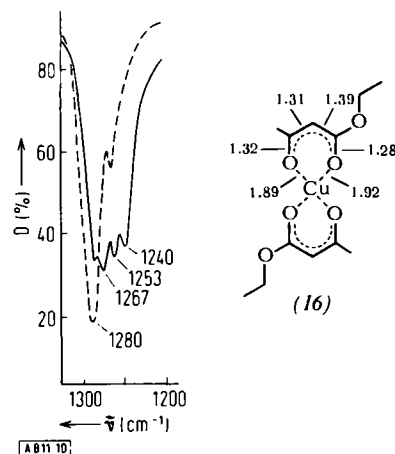


Abb. 10. Ausschnitt aus dem IR-Spektrum des $[1,3-^{13}\text{C}_2]$ -markierten Cu-Komplexes des Acetessigesters (16), unmarkiert ----.

Im Spektrum (Abb. 10) treten tatsächlich drei verschobene Banden auf, und aus der Verschiebungsdifferenz $\Delta\Delta = 14 \text{ cm}^{-1}$ kann man ein Kraftkonstantenverhältnis von 1.4:1 oder eine Differenz in den Bindungslängen von 0.1 \AA berechnen^[50].

Beim $[2,4-^{13}\text{C}_2]$ -Pentandion zeigt das IR-Spektrum bei Raumtemperatur nur eine stark verbreiterte, nach langen Wellen verschobene C—C—C-Bande der Enolform um

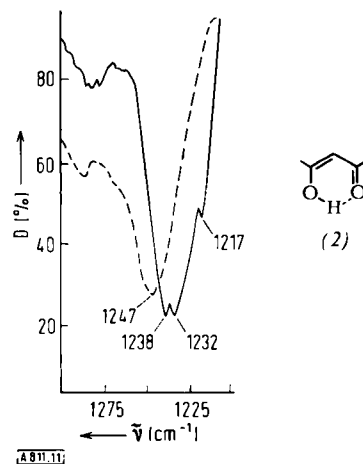
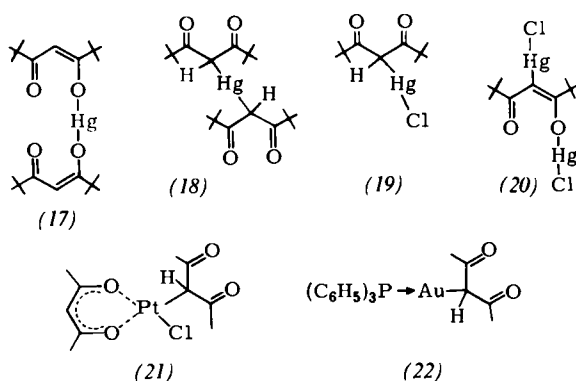


Abb. 11. Ausschnitt aus dem IR-Spektrum des $[2,4-^{13}\text{C}_2]$ -markierten Pentandions (2), unmarkiert ----.

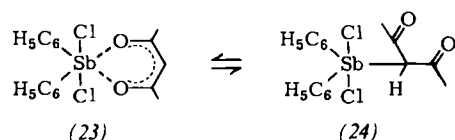
1240 cm^{-1} . Beim kristallinen Enol wird die Bande bei -176°C soviel schärfer, daß die Aufspaltung der mittleren Komponenten ν_1 und ν_2 von 6 cm^{-1} deutlich erkennbar wird (Abb. 11)^[50]. Das Kraftkonstantenverhältnis beträgt demnach 1.20:1. Nakamoto^[53] erhielt bei der Normalkoordinatenanalyse des gesamten Spektrums $K_1/K_2 = 1.18$.

5. C-gebundene Schwermetallkomplexe des 2,4-Pentandions

Die IR-Spektren sehr vieler Metallkomplexe des 2,4-Pentandions zeigen im Bereich von $1500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ überall den gleichen Bindungstyp an^[54]. Es werden Kraftkonstanten für die Metall-Sauerstoff-Bindung angegeben^[46], und es wird die Art der π -Bindung diskutiert^[55]. Eine krasse Ausnahme bildet Quecksilber, das dazu neigt, organische Liganden linear anzuordnen^[56] und dessen sehr schwer löslicher Komplex mit 2,4-Pentandion im IR-Spektrum eine scharfe und intensive $\text{C}=\text{O}$ -Bande bei 1678 cm^{-1} aufweist. Für den besser löslichen Komplex des Quecksilbers mit 2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandion, bei dem die gleiche IR-Bande auftritt, hat Nonhebel^[57] die offene Enolatstruktur (17) vorgeschlagen. Das NMR-Spektrum dieser Verbindung bei -40°C in CDCl_3 zeigt

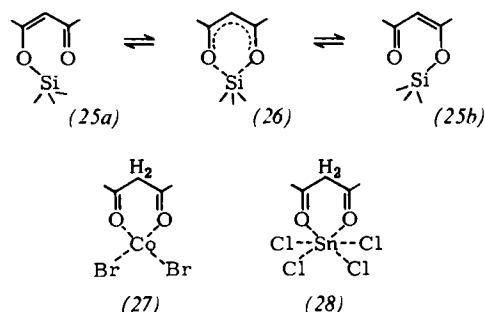


jedoch am Signal für das Proton am mittleren C-Atom bei -4.86 ppm eine $\text{H}-\text{C}-^{199}\text{Hg}$ -Kopplung von $J=221\text{ Hz}$ an^[58]. Die β -Diketonreste müssen also wie in (18) mit den C-Atomen 3 am Quecksilber gebunden sein. Das NMR-Spektrum läßt daneben ca. 3% Enolatstrukturen [z. B. (17)] erkennen. Um den durch Quecksilbersalze katalysierten Ligandenaustausch^[31] bei der NMR-Messung auszuschließen, wurden die β -Diketone nach der von Lorberth^[59] für reines Dicyclopentadienylquecksilber (13) verwendeten Methode mit Bis(hexamethyl-disilylamido)-quecksilber^[60] in trockenem Äther umgesetzt, wobei der Komplex zwischen Pentandionat und Quecksilber erstmals analysenrein erhalten werden konnte. Alle älteren Verfahren liefern Präparate, die mehr oder weniger viel Hydroxid, Acetat oder Chlorid enthalten^[61, 62]. Für die Quecksilberhalogenidkomplexe werden aus den IR-Spektren ebenfalls C-gebundene Strukturen abgeleitet [(19), $\text{C}=\text{O}=1684\text{ cm}^{-1}$; (20), $\text{C}=\text{O}=1668\text{ cm}^{-1}$, $\text{C}=\text{C}=1602\text{ cm}^{-1}$]^[61-63]. Bei ionischen Platinchloridkomplexen wie (21) liegt nach den IR-^[64] und NMR-Spektren^[65] sowie der Röntgen-Strukturanalyse^[66] ein Pentandionrest als Chelat, der andere C-gebunden vor. Auch für den Goldkomplex (22) wird eine C-gebundene Pentandiongruppe angegeben^[67]. Beim Dichlordiphenylantimonkomplex stellt sich das Gleichgewicht zwischen Chelat (23)



und $\text{C}-\text{Sb}$ -Form (24) so langsam ein, daß man beide Formen im NMR-Spektrum erkennen kann^[68].

Bor wird bekanntlich als RB oder F_2B in den Chelatring eingebaut^[69-71]. Bei Trialkylsilyl-enoläthern von β -Diketonen gibt es *cis-trans*-Isomere. Für den raschen Platz-

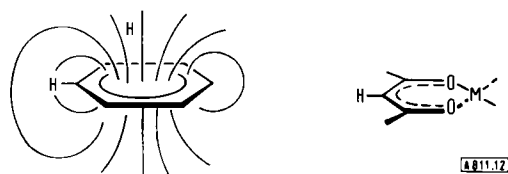


wechsel der Trimethylsilylgruppe zwischen den O-Atomen der *cis*-Form (25) wird ein chelierter Übergangszustand (26) mit einer Aktivierungsenergie von 13.8 kcal/mol angegeben^[72]. Es sind auch Komplexe des Pentandions mit Kobalt und Brom^[73], mit Zinn-, Titan- und Zirkoniumtetrachlorid^[74] sowie mit Nickel^[75] beschrieben worden, denen nach den IR-Spektren (Banden bei $1700\text{--}1722\text{ cm}^{-1}$) Strukturen wie z. B. (27) und (28) zugeordnet werden, in denen die Ketoform über beide Sauerstoffatome als Ligand gebunden sein soll und die sich zum Teil leicht in Chelate überführen lassen.

6. Magnetische Anisotropie der Chelatringe

Aus dem bisher Gesagten sieht man, daß anhand des Schwingungsspektrums sicher und einfach zwischen Chelat, offenem Enolat und C-gebundener Struktur unterschieden werden kann. Eine genaue Analyse der Spektren von partiell isotop substituierten Präparaten gestattet es auch, den vollständigen Bindungsausgleich und die Symmetrie der Liganden zu ermitteln. Die Schwingungsspektroskopie ist jedoch überfragt, wenn man versuchen will, den Bindungszustand des Chelatringes mit dem des Benzols zu vergleichen, auch wenn die Metall-Sauerstoff-Bindung einen π -Bindungsanteil haben sollte.

Der Effekt, den die magnetische Anisotropie eines aromatischen Ringes auf die Lage eines Protonensignals im NMR-

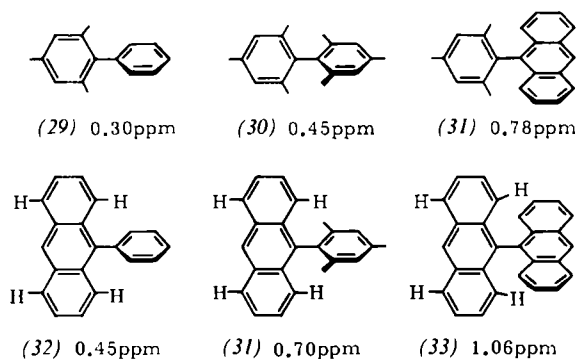


Spektrum ausübt, ist allgemein bekannt^[76, 77] (Abb. 12) und wird heute als vielleicht einfachstes experimentelles Kriterium für den „aromatischen Charakter“ akzeptiert. Protonen in der Ebene des Aromaten werden nach tiefem,

solche oberhalb und unterhalb nach hohem Magnetfeld verschoben, und die Größe der Verschiebung läßt sich berechnen^[77]. Eindrucksvolle Beispiele für die Anwendung dieser Vorstellung sind Ansaverbindungen^[78], Cyclophane^[79], Annulene^[80], überbrückte Annulene^[81], das *trans*-15,16-Dimethyl-dihydro-pyren^[82] und polykondensierte Systeme vom Azulentyp^[83].

Zahlreiche Versuche, den aromatischen Charakter wie beim Benzol auch bei den Metallchelaten des 2,4-Pentandions aus der chemischen Verschiebung des Signals für das am Chelatring in der Ebene gebundene Proton abzuleiten, wurden zunächst sehr unterschiedlich interpretiert^[84]. Einige Autoren argumentierten dafür^[85, 86], andere in zunehmendem Maße dagegen^[70, 87, 88]. Die Lage dieses Protons wird offenbar durch polare Effekte beeinflusst^[89]; diese Vorstellung wird durch Rechnungen über die Verschiebung der C—H-Signale sowie der ¹³C—H-Kopplung mit Hilfe des elektrischen Feldes in der Ringebene gestützt^[90, 91].

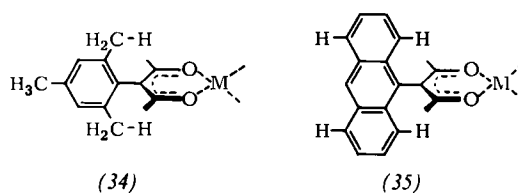
Um nun auf andere Art zu klären, ob in diesen Chelaten wirklich eine cyclische Konjugation von sechs Elektronen über das Metallatom hinweg stattfindet oder nicht und ob sie einen mit dem des Benzols vergleichbaren magnetischen Anisotropie-Effekt hervorruft, wurden Pentandionate hergestellt, in denen Protonen oberhalb und unterhalb des Chelatringes angeordnet sind^[92, 93]. Die aus den NMR-Spektren der Modellverbindungen (29) bis (33) ermittelten chemischen Verschiebungen gaben eine Vorstellung, welche Größe die chemischen Verschiebungen bei aromatischen Pentandionaten haben müßten. So zeigen die unter



den Formeln angegebenen Verschiebungsdifferenzen $\Delta\delta$ der Protonen in den *o*- und *p*-Methylgruppen von Phenylmesitylen (29), Bimesityl (30) und 9-Mesityl-anthracen (31) sowie der 1,8- und 4,5-H-Atome von 9-Phenyl-anthracen (32), (31) und 9,9'-Bianthryl (33), daß die Differenz bei einem echten Aromaten ca. 0.5 ppm betragen muß. Die Unterschiede bei den Modellen (0.30–1.06 ppm) beruhen zum einen auf den etwas verschiedenen mittleren Winkeln zwischen den beiden aromatischen Systemen und zum anderen darauf, daß die 1,8-Anthryl-Wasserstoffatome besser über dem anderen Ring fixiert sind als die Wasserstoffatome der rasch rotierenden Methylgruppen, bei denen nur Mittelwerte für günstige und ungünstige Positionen zum anderen Ring angezeigt werden. Zuletzt ist natürlich auch die Elektronendichte im Phenyl-, Mesityl- und Anthracenring etwas verschieden. Es sei erwähnt, daß

die Berechnung dieser Verschiebung nach den üblichen Methoden^[77] zu Werten führt, die mit den gemessenen befriedigend übereinstimmen, auch wenn man die lokalen Beiträge der Atome an der gesamten Anisotropie berücksichtigt^[94] [z. B. (30) ber. 0.50, (31) 0.80].

Aus den NMR-Spektren der entsprechenden mesityl- und anthrylsubstituierten Pentandione (34) bzw. (35) und ihrer Metallchelate erhält man Verschiebungsdifferenzen von 0.20 bzw. 0.05 ppm, die innerhalb der Fehlergrenze von ± 0.02 ppm nur sehr wenig schwanken, unabhängig davon, ob man die freie Säure, die in Dimethylsulfoxid mehr oder weniger dissoziierten Salze mit K, Na und Li oder die Chelate mit Be, Al, Co und Pd untersuchte (Tab. 2). Mit zunehmender Festigkeit der Komplexe tritt keine zusätzliche Verschiebung der darüber liegenden Protonen zu höherem Magnetfeld auf, und die Werte sind bei den Anthrylderivaten (35) nicht größer, sondern kleiner als bei den Mesitylverbindungen (34). Damit besitzt zumindest der gewinkelte C—C—C-Teil dieser Chelatringe keine mit der des Benzols vergleichbare magnetische Anisotropie,



und wenn man dieses als Kriterium anerkennt, läßt sich bei den hier untersuchten β -Diketon-Metallkomplexen kein Argument für einen aromatischen Bindungscharakter ableiten^[92].

Natürlich müssen noch weitere Chelate mit anderen Metallen untersucht werden, und es wäre interessant, aromatische Modelle heranzuziehen, in denen die Elektronendichte im Ring durch geeignete Substituenten systematisch variiert wird und in denen die Ringe z. B. positive und negative Ladungen tragen. Ferner sei erwähnt, daß die Genauigkeit der $\Delta\delta$ -Werte verbessert werden sollte. Bei den

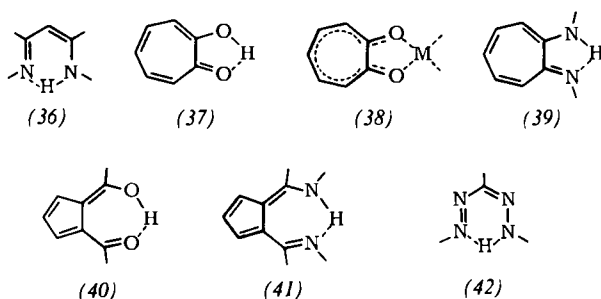
Tabelle 2. $\Delta\delta$ -Werte aus den NMR-Spektren von (34) und (35).

M	(34) Lösungs- mittel	$\Delta\delta$	M	(35) Lösungs- mittel	$\Delta\delta$
H	CDCl ₃	0.20	H	CDCl ₃	0.05
H	DMSO	0.19	H	DMSO	0.10
K	DMSO	0.17	K	DMSO	0.13
Na	DMSO	0.13	Li	DMSO	0.07
Li	DMSO	0.14	Be	CDCl ₃	0.12
Be	CDCl ₃	0.14	Pd	CDCl ₃	0.08
Al	CDCl ₃	0.13			
Co	CDCl ₃	0.16			
Pd	CDCl ₃	0.22			

Anthrylderivaten (31)–(33) und (35) ist die Analyse eines häufig nicht sehr gut aufgelösten ABCDX-Spektrums erforderlich^[95]. In einigen Fällen wurden die 2,3,6,7-Tetramethyl-anthrylderivate hergestellt, um die Ermittlung von $\Delta\delta$ aus dem Spektrum zu erleichtern^[93].

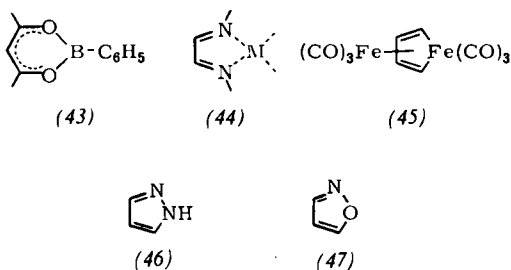
Diesem Ergebnis stehen neuere Arbeiten gegenüber, in denen aus dem Elektronenspektrum und auch aus NMR- und ESR-Daten bei einigen Schwermetallchelaten von β -Diketonen eine je nach Metall verschieden starke Donor- oder Acceptor- π -Bindung zwischen Metall und Sauerstoff abgeleitet wird^[96, 97]. Versucht man aber nach dem Ringstrommodell^[77] ein Elektron um den Chelatring zu führen, so muß es bei den Metallatomen eine relativ hohe Potentialschwelle überwinden und fällt beim Sauerstoff in eine verhältnismäßig tiefe Mulde, was beim gleichen Versuch am Benzol nicht der Fall ist^[98, 99].

Zum selben Ergebnis über den Bindungscharakter in β -Diketon-Chelatringen kommt Daltrozzi^[100, 101] auf unabhängigen Wege durch die Analyse der Intensitäten in der Feinstruktur von Elektronenspektren und aus NMR-Spektren. Danach sind auch die Amino-Imino-Derivate von β -Diketonen (36) genau wie die Enolform des 2,4-Pentandions (2a) \rightleftharpoons (2b) nicht symmetrisch^[102].



Das gleiche gilt für Tropolon (37)^[103] und dessen Amino-Imino-Derivat (39)^[104] sowie die Verbindungen (40)^[105], (41)^[106] und (42)^[107], für die früher zum Teil symmetrische Strukturen analog (3) und die Bezeichnung „nicht-klassische Aromaten“ vorgeschlagen wurden^[104, 108, 109]. In den Anionen und Metallchelaten dürfte der Bindungsausgleich wieder vollständig sein, wie es die Röntgenstrukturanalysen der Tropolonate (38) anzeigen^[110].

Es erscheint natürlich reizvoll, jetzt andere Ringsysteme, denen aufgrund der chemischen Verschiebung ihrer Protonen in der Ringebene oder anderer Kriterien ein mehr oder weniger aromatischer Charakter nachgesagt wird,

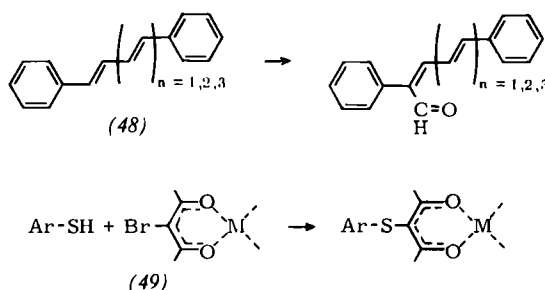


mit der hier geschilderten Methode zu untersuchen, z.B. Phenyl-borhelate (43)^[69, 70], Metallkomplexe des Glyoxaldimins (44), Carbonyleisenkomplexe (45)^[111] und viele Stickstoff-, Schwefel- und Sauerstoffheterocyclen, z.B. (46) und (47)^[112].

7. Schlußbetrachtung

Früher waren die Chemiker darauf angewiesen, den Charakter einer Bindung allein aus dem Vergleich von chemischen Reaktionen zu ermitteln, bei denen die Bindung selbst oder eine Bindung in unmittelbarer Nähe gebrochen oder geschlossen wird. Dabei wurde meist sehr grob qualitativ argumentiert. Inzwischen haben wir gelernt, dafür quantitative physikalisch-chemische Messungen zu verwenden: Atomabstände aus Röntgen-Daten, Kraftkonstanten aus Schwingungsspektren und Differenzen der chemischen Verschiebung aus den Kernresonanzspektren.

Wenn man Chelatringe mit Benzol anhand chemischer Reaktionen vergleicht, dann sollte man genaue kinetische Parameter ermitteln und vor allem sicher sein, daß die zum Vergleich herangezogene Reaktion in beiden Fällen genau nach dem gleichen Mechanismus verläuft. Gerade das ist bei den am Anfang genannten Reaktionen in keinem Falle geklärt worden. Außerdem gelingt z.B. die Formylierung nach Vilsmeier auch bei offenkettigen Systemen, z.B. (48)^[113], und kürzlich wurde eine nucleophile Substitution am Chelatring (49) bekannt, die am Benzolring nicht erfolgt^[114].



Man könnte darüber streiten, was aromatisch ist und ob es überhaupt sinnvoll erscheint, nach solch einem Charakter oder nach Aromatizität bei einer Verbindung zu suchen. Solange dieses Konzept neue Verbindungen und neue Erkenntnisse hervorbringt, wird man es als fruchtbar be-

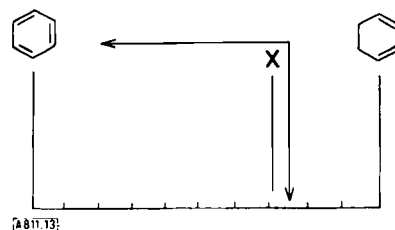


Abb. 13. Ist die Verbindung X aromatisch?

zeichnen. Über eines muß man sich jedoch im klaren sein: Benzol ist eigentlich die Ausnahme, und seine Vollkommenheit geht verloren, sobald man irgendetwas daran verändert. Unabhängig davon, welche Eigenschaft man dem Vergleich zugrunde legt, immer steht Benzol am einen Ende der Skala und ein offenkettiges oder partiell hydriertes System, das man als nicht aromatisch definiert, am anderen (Abb. 13). Jeder mag dann den Trennungsstrich

so ziehen, daß die von ihm untersuchte Verbindung X links davon steht, um sie noch als aromatisch erscheinen zu lassen.

Die hier erwähnten eigenen Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Herr Prof. Dr. W. Lüttke, Göttingen, und Herr Prof. Dr. H. Kuhn, Marburg, haben durch Ratschläge und Diskussionen zur Entwicklung beigetragen. Allen danken wir sehr herzlich.

Eingegangen am 18. Dezember 1970 [A 811]

- [1] Benzozide, nicht-benzozide und Antiaromaten sind wie Homo- und Bicycloaromaten von der Theorie her feste Begriffe (Aromaticity. Spec. Publ. Chem. Soc. London Nr. 21, 1967). Quasi- und Pseudoaromaten sind zwar von D.M.G. Lloyd und D.R. Marshall, Chem. Ind. (London) 1964, 1760, klar definiert worden, doch sehen viele Chemiker darin doch einen etwas aromatischen Charakter.
- [2] J.A. Elvidge u. L.M. Jackman, J. Chem. Soc. 1961, 859; J.A. Elvidge, Chem. Commun. 1965, 160; 2-Pyridon 35%, Furan 46%, Pyrrol 59%, Thiophen 75%.
- [3] L.W. Reeves, Can. J. Chem. 35, 1351 (1957).
- [4] R.E. Martell u. M. Calvin: Die Chemie der Metallchelateverbindungen. Verlag Chemie, Weinheim 1958; M. Calvin u. K.W. Wilson, J. Amer. Chem. Soc. 67, 2003 (1945).
- [5] J.P. Collman, Angew. Chem. 77, 154 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 132 (1965).
- [6] E. Bayer, Angew. Chem. 76, 76 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 325 (1964).
- [7] T. Sasaki, K. Kanematsu u. G. Kinoshita, J. Org. Chem. 33, 680 (1968); J. Chem. Soc. C 1969, 951; P.R. Singh u. R. Sahai, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 4, 513 (1968); C. Djordjević, J. Lewis u. R.S. Nyholm, J. Chem. Soc. 1962, 4778.
- [8] A.H. Lowrey, C.F. George, P.D'Antonio u. J. Karle, Collected Abstr. 8. Internat. Congr. Crystallography 1969.
- [9] J. Karle, persönliche Mitteilung.
- [10] D.E. Williams, Acta Crystallogr. 21, 340 (1966).
- [11] J.P. Schaefer u. P.J. Wheatley, J. Chem. Soc. A 1966, 528.
- [12] E.A. Shugam, Doklady Akad. Nauk SSSR 81, 853 (1951); Chem. Abstr. 46, 3894 (1952); H. Koyama, Y. Saito u. H. Kuroya, J. Inst. Polytech., Osaka City Univ. Ser. C 4, 43 (1953).
- [13] E.A. Lingafelter u. R.L. Braun, J. Amer. Chem. Soc. 88, 2951 (1966); siehe neuerdings auch VO(acac)₃ · Dioxan: K. Dichmann, G. Hamer, S.C. Nyburg u. W.F. Reynolds, Chem. Commun. 1970, 1295; FeCl(acac)₃: P.F. Lindley u. A.W. Smith, ibid. 1970, 1355.
- [14] F.A. Cotton u. R. Eiss, J. Amer. Chem. Soc. 90, 38 (1968).
- [15] N.A. Bailey, E. Coates, G.B. Robertson, F. Bonati u. R. Ugo, Chem. Commun. 1967, 1041.
- [16] G.J. Bullen, R. Mason u. P. Pauling, Inorg. Chem. 4, 456 (1965).
- [17] H. Montgomery, Acta Crystallogr. B 24, 1127 (1968).
- [18] H. Titze, Acta Chem. Scand. 23, 399 (1969).
- [19] M.J. Bennett, F.A. Cotton u. R. Eiss, Acta Crystallogr. B 24, 904 (1968).
- [20] J. Iball u. C.H. Morgan, Acta Crystallogr. 23, 239 (1967).
- [21] H. Titze, Acta Chem. Scand. 24, 405 (1970).
- [22] M.V. Veidis, G.H. Schreiber, T.E. Gough u. G.J. Palenik, J. Amer. Chem. Soc. 91, 1859 (1969); M.A. Bush, D.E. Fenton, R.S. Nyholm u. M.R. Truter, Chem. Commun. 1970, 1335.
- [23] W.O. George u. F.V. Robinson, J. Chem. Soc. A 1968, 1950; E.E. Ernstbrunner, ibid. 1970, 1558.
- [24] E. Spinner, J. Chem. Soc. B 1967, 874, 879, glaubt aus den Schwingungsspektren diskrete C=O- und C—O-Bindungen ableiten zu müssen; vgl. jedoch H. Junge u. H. Musso, J. Chem. Soc. B 1968, 389.
- [25] P.D. Bartlett: Nonclassical Ions. Benjamin, New York 1965; G. A. Olah, A.M. White, J.R. De Member, A. Commeyras u. C.Y. Lui, J. Amer. Chem. Soc. 92, 4627 (1970).
- [26] G. Wilke, Angew. Chem. 75, 10 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 105 (1963); W.E. Oberhansli u. L.F. Dahl, J. Organometal. Chem. 3, 43 (1965); R. Mason u. A.G. Wheeler, J. Chem. Soc. A 1968, 2543, 2549; M.R. Churchill u. T.A. O'Brien, Inorg. Chem. 6, 1386 (1967); R. Mason, G.B. Robertson u. P.O. Whimp, Chem. Commun. 1968, 1655; G.R. Davies, R.H.B. Mais, S. O'Brien u. P.G. Owston, ibid. 1967, 1151.
- [27] J. Powell u. B.L. Shaw, J. Chem. Soc. A 1968, 159, 583; K.C. Ramey, D.C. Lini u. W.B. Wise, J. Amer. Chem. Soc. 90, 4275 (1968); H.C. Volger u. K. Vrieze, J. Organometal. Chem. 9, 527, 537 (1967).
- [28] P. West, M.C. Woodville u. M.D. Rausch, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5649 (1969).
- [29] E. Maslowsky u. K. Nakamoto, Chem. Commun. 1968, 257.
- [30] J. Lorberth, J. Organometal. Chem. 19, 189 (1969).
- [31] W. Kitching u. B. F. Hegarty, J. Organometal. Chem. 16, P 39 (1969).
- [32] F.A. Cotton u. T.J. Marks, J. Amer. Chem. Soc. 91, 7281 (1969); 92, 5114 (1970).
- [33] F.A. Cotton u. J. Takats, J. Amer. Chem. Soc. 92, 2353 (1970).
- [34] J.L. Calderon, F.A. Cotton, B.G. De Boer u. J. Takats, J. Amer. Chem. Soc. 92, 3801 (1970); H.H. Brinzinger u. J.E. Bercaw, ibid. 92, 6182 (1970); weitere Beispiele siehe: F.A. Cotton, Accounts Chem. Res. 1, 257 (1968).
- [35] J. Brickmann u. H. Zimmermann, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 70, 521 (1966); 71, 160 (1967).
- [36] H.F. Holtzclaw u. J.P. Collman, J. Amer. Chem. Soc. 79, 3318 (1957).
- [37] R. West u. R. Riley, J. Inorg. Nucl. Chem. 5, 295 (1958).
- [38] K. Nakamoto u. A.E. Martell, J. Chem. Phys. 32, 588 (1960); K. Nakamoto, P.J. McCarthy, A. Ruby u. A.E. Martell, J. Amer. Chem. Soc. 83, 1066, 1272 (1961).
- [39] R. Mecke u. E. Funk, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 60, 1124 (1956).
- [40] Beispielsweise o-Aminophenol, $\tilde{\nu}$ OH 3616 cm⁻¹; $\tilde{\nu}$ OD 2673 cm⁻¹, ber. 1. 356, gef. 1. 353; H. Musso u. G. Sandrock, Chem. Ber. 97, 2076 (1964); weitere Beispiele: V. v. Keussler u. G. Rossmay, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 60, 136 (1956).
- [41] In speziellen Fällen können bei mehratomigen Molekülen einzelne Banden auch nach kürzeren Wellen verschoben werden.
- [42] R. Kübler, W. Lüttke u. S. Weckherlin, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 64, 650 (1960).
- [43] H. Musso u. H. Junge, Tetrahedron Lett. 1966, 4003.
- [44] H. Junge u. H. Musso, Spectrochim. Acta A 24, 1219 (1968).
- [45] S. Pinchas, B.L. Silver u. J. Laulicht, J. Chem. Phys. 46, 1506 (1967).
- [46] M. Mikami, I. Nakagawa u. T. Shimanouchi, Spectrochim. Acta A 23, 1037 (1967); C.Y. Liang, E.J. Schimitschek, D.H. Stephens u. J.A. Trias, J. Chem. Phys. 46, 1588 (1967).
- [47] G.T. Behnke u. K. Nakamoto, Inorg. Chem. 6, 433 (1967).
- [48] K. Nakamoto, C. Uodorich u. J. Takemoto, J. Amer. Chem. Soc. 92, 3973 (1970).
- [49] H. Junge u. H. Musso, Tetrahedron Lett. 1966, 4009.
- [50] H. Musso u. H. Junge, Chem. Ber. 101, 801 (1968).
- [51] Die bei der Rechnung gemachten Vereinfachungen verfälschen das Ergebnis nicht und werden in [50] näher diskutiert.
- [52] G.A. Barclay u. A. Cooper, J. Chem. Soc. 1965, 3746; D. Hall, A.J. McKinnon u. T.N. Waters, ibid. A 1966, 615.
- [53] H. Ogoshi u. K. Nakamoto, J. Chem. Phys. 45, 3113 (1966).
- [54] K.E. Lawson, Spectrochim. Acta 17, 248 (1961).
- [55] R.D. Hancock u. D.A. Thornton, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 3, 419 (1967).
- [56] G. Schwarzenbach u. G. Anderegg, Z. Anorg. Allg. Chem. 282, 286 (1955).
- [57] D.C. Nonhebel, J. Chem. Soc. 1963, 738; G.S. Hammond, D.C. Nonhebel u. C.H.S. Wu, Inorg. Chem. 2, 73 (1963).
- [58] K. Flatau u. H. Musso, Angew. Chem. 82, 390 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 379 (1970).
- [59] J. Lorberth, J. Organometal. Chem. 19, 189 (1969).
- [60] H. Bürger, W. Sowodny u. U. Wannagat, J. Organometal. Chem. 3, 113 (1965).
- [61] F. Bonati u. G. Minghetti, J. Organometal. Chem. 22, 5 (1970).
- [62] K. Flatau, Dissertation, Universität Bochum 1970.
- [63] F. Bonati u. G. Minghetti, Angew. Chem. 80, 664 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 629 (1968).
- [64] G.T. Behnke u. K. Nakamoto, Inorg. Chem. 7, 330 (1968).
- [65] J. Lewis u. C. Oldham, J. Chem. Soc. A 1966, 1453, 1456.
- [66] R. Mason, G.B. Robertson u. P. J. Pauling, J. Chem. Soc. A 1969, 485.
- [67] D. Gibson, B.F.G. Johnson, J. Lewis u. C. Oldham, Chem. Ind. (London) 1966, 342; D. Gibson, B.F.G. Johnson u. J. Lewis, J. Chem. Soc. A 1970, 367.

- [68] H.A. Meinema u. J.G. Noltes, *J. Organometal. Chem.* **16**, 257 (1969).
- [69] A. Barabás, E. Isfan, M. Roman, M. Paraschiv, E. Romas u. A.T. Balaban, *Tetrahedron* **24**, 1133 (1968).
- [70] A. Trestianu, H. Niculescu-Majewska, I. Bally, A. Barabás u. A.T. Balaban, *Tetrahedron* **24**, 2499 (1968).
- [71] N.M.D. Brown u. P. Bladon, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 526.
- [72] T.J. Pinnavia, W.T. Collins u. J.J. Howe, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 5378 (1969); **92**, 4544 (1970).
- [73] Y. Nakamura u. S. Kawaguchi, *Chem. Commun.* **1968**, 716.
- [74] A.L. Allred u. D.W. Thompson, *Inorg. Chem.* **7**, 1196 (1968).
- [75] P.W.N.M. van Leeuwen, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **87**, 396 (1968).
- [76] J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **24**, 1111 (1956).
- [77] C.E. Johnson u. F.A. Bovey, *J. Chem. Phys.* **29**, 1012 (1958).
- [78] J.S. Waugh u. R.W. Fessenden, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 846 (1956).
- [79] D.J. Wilson, V. Boekelheide u. R.W. Griffin jr., *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 6302 (1960).
- [80] L.M. Jackman, F. Sondheimer, Y. Amiel, D.A. Ben-Efraim, Y. Gaoni, R. Wolovsky u. A.A. Bothner-By, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 4307 (1962); I.C. Calder u. F. Sondheimer, *Chem. Commun.* **1966**, 904; I.C. Calder, Y. Gaoni, P.J. Garratt u. F. Sondheimer, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 4954 (1968); G.W. Brown u. F. Sondheimer, *ibid.* **91**, 760 (1969); J.F.M. Oth u. J.M. Gilles, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 6259.
- [81] E. Vogel, A. Vogel, H. K. Kübbeler u. W. Sturm, *Angew. Chem.* **82**, 512 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* **9**, 514 (1970); E. Vogel, W. Sturm u. H.D. Cremer, *Angew. Chem.* **82**, 513 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* **9**, 516 (1970) und frühere Arbeiten.
- [82] V. Boekelheide u. J.B. Philipps, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 1895 (1967).
- [83] K. Hafner u. R. Fleischer, *Angew. Chem.* **82**, 217 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* **9**, 247 (1970); K. Hafner u. W. Rieper, *Angew. Chem.* **82**, 218 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* **9**, 248 (1970) und frühere Arbeiten.
- [84] J.P. Fackler, *Progr. Inorg. Chem.* **7**, 374 (1966).
- [85] J.P. Collman, R.L. Marshall u. W.L. Young, *Chem. Ind. (London)* **1962**, 1380; W.L. Young, *Diss. Abstracts* **26 B**, 1358 (1965).
- [86] R.E. Hester, *Chem. Ind. (London)* **1963**, 1397.
- [87] R.H. Holm u. F.A. Cotton, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 5658 (1958).
- [88] J.A.S. Smith u. E.J. Wilkins, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1749.
- [89] R.C. Fay u. N. Serpone, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 5701 (1968).
- [90] J.C. Hammel, J.A.S. Smith u. E.J. Wilkins, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1461.
- [91] J.C. Hammel u. J.A.S. Smith, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1852.
- [92] M. Kuhr u. H. Musso, *Angew. Chem.* **81**, 150 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* **8**, 147 (1969).
- [93] M. Kuhr, Dissertation, Universität Bochum 1969.
- [94] B.P. Dailey, *J. Chem. Phys.* **41**, 2304 (1964); J.A. Pople, *ibid.* **41**, 2559 (1964); F.A. Ferguson u. J.A. Pople, *ibid.* **42**, 1560 (1965).
- [95] Wir danken Herrn Prof. Dr. N.S. Bowman, University of Tennessee, für die Hilfe bei der Analyse der NMR-Spektren.
- [96] B.J. Hathaway, D.E. Billing u. R.J. Dudley, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1420; R.J. Dudley u. B.J. Hathaway, *ibid.* **1970**, 1725, 2794.
- [97] R.D. Hancock u. D.A. Thornton, *Theoret. Chim. Acta* **18**, 67 (1970).
- [98] H. Kuhn, persönliche Mitteilung.
- [99] Vgl. auch R.G. Linck u. R.E. Sievers, *Inorg. Chem.* **5**, 806 (1966).
- [100] E. Daltrozzi u. K. Feldmann, *Angew. Chem.* **79**, 153 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 182 (1967).
- [101] Vgl. auch K.J. Fisher, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2613.
- [102] E. Daltrozzi u. K. Feldmann, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 4983; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **72**, 1140 (1969).
- [103] H. Shimanouchi u. Y. Sasada, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2421.
- [104] R.E. Benson, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 5948 (1960); **83**, 3125 (1961).
- [105] K. Hafner, H.E.A. Kramer, H. Musso, G. Ploss u. G. Schulz, *Chem. Ber.* **97**, 2066 (1964).
- [106] U. Müller-Westerhoff, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 4849 (1970).
- [107] L. Mester, A. Stephen u. J. Parello, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 4119; P.B. Fischer, B.L. Kaul u. H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **51**, 1449 (1968).
- [108] L.C. Dorman, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 459.
- [109] H.C. Mez, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **72**, 389 (1968).
- [110] R. Shiono, *Acta Crystallogr.* **14**, 42 (1961); T.A. Hamor u. D.J. Watkin, *Chem. Commun.* **1969**, 440.
- [111] E. Bayer, E. Breitmayer u. V. Schurig, *Chem. Ber.* **101**, 1594 (1968).
- [112] B. Bock u. H. Musso, unveröffentlichte Versuche; B. Bock, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe 1969.
- [113] C. Jutz u. R. Heinicke, *Chem. Ber.* **102**, 623 (1969).
- [114] Z. Yoshida, H. Ogoshi u. Y. Shimidzu, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2255.

ZUSCHRIFTEN

Photochemische Synthese von Bis(1,3-dien)monocarbonyleisen-Verbindungen

Von Ernst Koerner von Gustorf, Jürgen Buchkremer, Zorka Pfajfer und Friedrich-Wilhelm Grevels^[*]

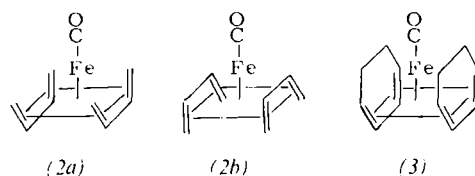
Bei der thermischen Umsetzung von Butadien mit Carbonyl-Eisen-Komplexen werden höchstens zwei CO-Liganden am Eisen durch Butadien ersetzt^[1]. So entsteht aus Butadien und Fe(CO)₅ bei 140°C im Autoklaven Butadien-tricarbonyleisen (1) in 42% Ausbeute^[2].

Ergiebiger ist die photochemische Darstellung von (1) bei 20°C^[3,4]. Als Nebenprodukt fanden wir hierbei Bis(butadien)monocarbonyleisen (2), das erste Beispiel eines neuartigen Typs von Olefin-Carbonyl-Eisen-Komplexen^[5]. (2) wird bei geeigneter Versuchsführung (siehe Arbeitsvorschrift) zum Hauptprodukt. Der Komplex kristallisiert

aus Pentan bei -78°C in zentimeterlangen, orangefarbenen tetragonalen Kristallen (Fp = 130-135°C, Zers.), die bei Raumtemperatur auch an der Luft beständig sind.

Die Struktur von (2) geht aus dem ¹H-NMR-Spektrum hervor, dessen Aufspaltungsbild deckungsgleich mit demjenigen^[6] von (1) ist und so die symmetrische Anordnung der beiden Butadien-Einheiten ausweist. Die sich aus der Röntgen-Strukturanalyse^[5,7] ergebende Raumgruppe P4₂1₂ bestätigt diese Annahme. In Analogie zur Anordnung des Butadiens^[8] in (1) ist von den Alternativen (2a) und (2b) die erstere wahrscheinlicher.

Das Massenspektrum von (2) zeigt neben dem Molekülion Fragmentationen, die von dem sukzessiven Verlust von



[*] Dr. E. Koerner von Gustorf, Dipl.-Chem. J. Buchkremer, Dipl.-Ing. Z. Pfajfer und Dr. F.-W. Grevels
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Abteilung Strahlenchemie
433 Mülheim-Ruhr, Stiftstraße 34-36