

(2) konnte schließlich durch Säulenchromatographie an basischem Al_2O_3 rein erhalten und charakterisiert werden (Ausbeute 45%): $^1\text{H-NMR}$: $\tau=2.3-2.8$ (20H/m); $\tau=5.78$ (2H/s); UV: λ_{max} (CH_3CN) = 292 nm ($\log \epsilon=4.38$). Zum Vergleich: *cis*-Stilben hat λ_{max} ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) = 290 nm ($\log \epsilon=4.0$)^[6]; $\text{Fp}=156^\circ\text{C}$ (Kofflerbank); dabei wandelt es sich exotherm in 1,2,4,5-Tetraphenylbenzol (3) vom $\text{Fp}=268^\circ\text{C}$ um (identisch mit authentischer Probe)^[7]; $t_{1/2}$ der thermischen Umlagerung (2) \rightarrow (3) in siedendem CDCl_3 : $15^{1/2}$ Std.

Orientierende Versuche mit mehreren substituierten Bicyclopropenylen deuten an, daß die neue Dewar-Benzol-Synthese verallgemeinerungsfähig ist. Mechanistische Details der Reaktion werden z. Z. untersucht.

Eingegangen am 5. August 1971 [Z 491]

Atomreaktionen mit Carbonylmetall-Verbindungen^[**]

Von Karl H. Becker und Maria Schürgers^[*]

Carbonylmetall-Verbindungen reagieren in der Gasphase bei kleinen Drucken sehr schnell mit Sauerstoff-, Wasserstoff- oder Stickstoffatomen unter Bildung elektronisch angeregter Produkte, die ein charakteristisches Spektrum emittieren.

Aufgrund ihrer Reaktivität kommt den Carbonylmetall-Verbindungen als Katalysatoren bei Oxidationsprozessen in der verschmutzten Atmosphäre eine besondere Bedeutung zu. Zum Beispiel bewirken schon geringe Mengen $\text{Fe}(\text{CO})_5$ eine erhebliche Beschleunigung der Oxidation von NO zu NO_2 ^[1]. Spuren von Carbonylmetall-Verbindungen löschen in Kohlenwasserstoff-Luft-Gemischen die Flamme oder verringern zumindest die Verbrennungsgeschwindigkeit^[2], weshalb $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bei Kraftstoffverbrennungen als Anti-Klopf-Mittel verwendet werden kann^[3].

Wir untersuchten die Reaktionen von $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit Sauerstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffatomen. Die Atome wurden in einer Mikrowellenentladung erzeugt und in der Reaktionskammer mit den Carbonylmetall-Verbindungen gemischt. Der Gesamtdruck in der Reaktionskammer betrug einige Torr, der Partialdruck der Carbonylmetall-Verbindungen 10^{-6} Torr bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 3 l/s.

Die bei den Reaktionen beobachtete Chemilumineszenz wurde von einer Detektoranordnung, bestehend aus einem 1.5-m-Czerny-Turner-Monochromator mit einem EMI-9665-B-Photomultiplier, bei einer spektralen Auflösung von etwa $\Delta\lambda=10\text{ \AA}$ registriert.

Ein Überblick über alle Spektren erlaubt folgende Feststellungen:

1. Bei den Reaktionen von Carbonylmetall-Verbindungen mit Sauerstoffatomen tritt eine kontinuierlich erscheinende Emission auf, die einem vielatomigen Emittor zugeordnet werden muß.
2. MO^* -Emissionen treten bei allen Reaktionen des Typs $\text{M}(\text{CO})_n + \text{O}$ auf außer bei der Reaktion $\text{Mo}(\text{CO})_6 + \text{O}$.
3. Emissionen angeregter, neutraler Metallatome M^* sind sowohl in den Spektren der Reaktionen $\text{M}(\text{CO})_n + \text{O}$ als auch in denen der Reaktionen $\text{M}(\text{CO})_n + \text{H}$ und $\text{M}(\text{CO})_n + \text{N}$ zu identifizieren.

[*] Prof. Dr. K. H. Becker und Dr. M. Schürgers
Institut für Physikalische Chemie der Universität
53 Bonn, Wegelerstraße 12

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

4. Bei den Reaktionen $\text{Mo}(\text{CO})_6 + \text{H}$ und $\text{Mo}(\text{CO})_6 + \text{N}$ wird ein intensives Bandensystem bei 5200 \AA beobachtet, das von einem zweiatomigen Molekül emittiert wird.

Auf Grund reaktionskinetischer und spektroskopischer Überlegungen kann das „Kontinuum“ als Emission von MCO^* gedeutet werden. Es konnte ausgeschlossen werden, daß die bei allen Reaktionen von Carbonylmetall-Verbindungen mit Sauerstoffatomen auftretenden Emissionen wegen ihres unterschiedlichen Einsatzpunktes zwischen 3000 \AA und 4000 \AA von CO_2^* verursacht wurden. MO^* -Emissionen sind möglicherweise auf eine direkte Bildung dieser Spezies aus Sauerstoff- und Metallatomen zurückzuführen. Metallatome entstehen aus den Carbonylmetall-Verbindungen durch schrittweisen Abbau der CO-Liganden unter Bildung von CO_2 .

Das Auftreten der Metallatomlinien bei allen Reaktionen wird dadurch erklärt, daß die Metalle ihre Valenzenergie, die sie als Zentralatom in der Carbonylmetall-Verbindung besitzen, bei schrittweisem Abbau der CO-Liganden nicht oder nur teilweise verlieren und so in einem angeregten Zustand zurückbleiben. Gestützt wird diese Annahme durch die Tatsache, daß zum einen bei Reaktionen einer Carbonylmetall-Verbindung mit verschiedenen Atomen die gleichen M^* -Emissionslinien auftreten und zum anderen die Anregungsenergien der beobachteten Cr^* -, Mo^* -, W^* - und Fe^* -Atome immer unterhalb der entsprechenden Valenzenergie liegen. Eine Spektralanalyse des Bandensystems, das bei den Reaktionen $\text{Mo}(\text{CO})_6 + \text{H}$ und $\text{Mo}(\text{CO})_6 + \text{N}$ bei 5200 \AA auftritt, fordert eine zweiatomige Spezies mit der sehr niedrigen Bindungsenergie von etwa 1.5 kcal/mol; es liegt nahe, vor allem wegen einer quadratischen Abhängigkeit der Emissionsintensität von der $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -Konzentration, dieses Bandensystem einem angeregten, schwach gebundenen Mo_2^* -Molekül zuzuordnen.

Die Geschwindigkeitskonstanten der Gesamtreaktion $\text{M}(\text{CO})_n + \text{Atome} \rightarrow \text{Produkte}$ wurden im Strömungsrohr bei einer linearen Strömungsgeschwindigkeit von 10 m/s bestimmt. Als Indikator dient die Chemilumineszenzintensität, die bei Atomüberschuß einer Reaktion erster Ordnung folgte. Die Geschwindigkeitskonstanten der Lichtreaktion $\text{M}(\text{CO})_n + \text{O} \rightarrow \text{Produkte}$ wurden durch Vergleich mit der Standardreaktion $\text{NO} + \text{O} \rightarrow \text{NO}_2 + h\nu$ gewonnen^[4]. Alle Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Ein Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten der Gesamtreaktion $\text{M}(\text{CO})_n + \text{O} \rightarrow \text{Produkte}$ mit denen der Lichtreaktion zeigt, daß einige Prozent der Gesamtreaktion zur Bildung elektronisch angeregter Produkte führen.

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten in $[\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$; $T=298^\circ\text{K}$.

$\text{M}(\text{CO})_n$	Gesamtreaktion			Lichtreaktion O-Atome
	H-Atome	N-Atome	O-Atome	
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	—	$4.0 \cdot 10^8$	$4.2 \cdot 10^8$	$1.3 \cdot 10^7$
$\text{Mo}(\text{CO})_6$	$3.0 \cdot 10^8$	$2.9 \cdot 10^8$	$1.9 \cdot 10^9$	$1.9 \cdot 10^7$
$\text{W}(\text{CO})_6$	—	$5.5 \cdot 10^8$	$1.7 \cdot 10^9$	$3.8 \cdot 10^7$
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	—	—	—	$5.8 \cdot 10^7$

Eingegangen am 17. August 1971 [Z 493]

[1] K. Westenberg, N. Cohen u. K. W. Wilson, Science 171, 1013 (1971).

[2] G. Lask u. Gg. Wagner, Symp. Combust. 8, 433 (1962); W. J. Miller, Combust. Flame 13, 210 (1969).

[3] H. Remy: Treatise on Inorganic Chemistry. Elsevier, Amsterdam 1956, Bd. 2, S. 289; N. V. Sidgwick: The Chemical Elements and Their Compounds. Clarendon, Oxford 1950, Bd. 2, S. 1369; G. R. Rollefson u. M. Burton: Photochemistry and the Mechanism of Chemical Reactions. Prentice-Hall, New York 1939, S. 362.

[4] A. Fontijn, C. B. Meyer u. H. J. Schiff, J. Chem. Phys. 40, 64 (1964).