

(2) konnte schließlich durch Säulenchromatographie an basischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  rein erhalten und charakterisiert werden (Ausbeute 45%):  $^1\text{H-NMR}$ :  $\tau = 2.3\text{--}2.8$  (20  $\text{H}/\text{m}$ );  $\tau = 5.78$  (2  $\text{H}/\text{s}$ ); UV:  $\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_3\text{CN}) = 292 \text{ nm}$  ( $\log \epsilon = 4.38$ ). Zum Vergleich: *cis*-Stilben hat  $\lambda_{\text{max}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 290 \text{ nm}$  ( $\log \epsilon = 4.0$ )<sup>[6]</sup>;  $\text{Fp} = 156^\circ\text{C}$  (Koflerbank); dabei wandelt es sich exotherm in 1,2,4,5-Tetraphenylbenzol (3) vom  $\text{Fp} = 268^\circ\text{C}$  um (identisch mit authentischer Probe)<sup>[7]</sup>;  $t_{1/2}$  der thermischen Umlagerung (2)  $\rightarrow$  (3) in siedendem  $\text{CDCl}_3$ :  $15^{1/2}$  Std.

Orientierende Versuche mit mehreren substituierten Bicycloprenylen 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<sup>\*\*</sup>

Von Karl H. Becker und Maria Schürgers<sup>(\*)</sup>

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  $\text{NO}_2$ <sup>[1]</sup>. Spuren von Carbonylmetall-Verbindungen löschen in Kohlenwasserstoff-Luft-Gemischen die Flamme oder verringern zumindest die Verbrennungsgeschwindigkeit<sup>[2]</sup>, weshalb  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  bei Kraftstoffverbrennungen als Anti-Klopft-Mittel verwendet werden kann<sup>[3]</sup>.

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:

- Bei den Reaktionen von Carbonylmetall-Verbindungen mit Sauerstoffatomen tritt eine kontinuierlich erscheinende Emission auf, die einem vielatomigen Emittor zugeordnet werden muß.
- MO\*-Emissionen treten bei allen Reaktionen des Typs  $\text{M}(\text{CO})_n + \text{O}$  auf außer bei der Reaktion  $\text{Mo}(\text{CO})_6 + \text{O}$ .
- Emissionen angeregter, neutraler Metallatome  $\text{M}^*$  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  $5200 \text{ \AA}$  beobachtet, das von einem zweiatomigen Molekül emittiert wird.

Auf Grund reaktionskinetischer und spektroskopischer Überlegungen kann das „Kontinuum“ als Emission von  $\text{MCO}^*$  gedeutet werden. Es konnte ausgeschlossen werden, daß die bei allen Reaktionen von Carbonylmetall-Verbindungen mit Sauerstoffatomen auftretenden Emissionen wegen ihres unterschiedlichen Einsatzpunktes zwischen  $3000 \text{ \AA}$  und  $4000 \text{ \AA}$  von  $\text{CO}_2^*$  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  $\text{CO}_2$ .

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  $\text{M}^*$ -Emissionslinien auftreten und zum anderen die Anregungsenergien der beobachteten  $\text{Cr}^*$ -,  $\text{Mo}^*$ -,  $\text{W}^*$ - und  $\text{Fe}^*$ -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  $5200 \text{ \AA}$  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  $\text{Mo}_2^*$ -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  $\text{M}(\text{CO})_n + \text{O}$  wurden durch Vergleich mit der Standardreaktion  $\text{NO} + \text{O} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{hv}$  gewonnen<sup>[4]</sup>. 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 [ $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ];  $T = 298^\circ\text{K}$ .

$\text{M}(\text{CO})_n$	H-Atome	Gesamtreaktion N-Atome	O-Atome	Lichtreaktion 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. G. 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. Rolleson 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).