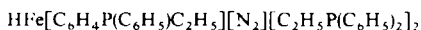


[(η -Phenyl)phenyläthylphosphan](η -2,3-dimethylbutadien)-eisen(0), ein Phosphankomplex ohne koordinierten Phosphor

Von Ernst Koerner von Gustorf, Ingrid Fischler, Johannes Leitich und Herbert Dreeskamp^[*]

In unsere systematischen Untersuchungen zur Photochemie von Übergangsmetall- π -Komplexen^[1,2] haben wir jetzt Komplexe des molekularen Stickstoffs einbezogen. Wir sind dabei von einer Beobachtung von Sacco et al. ausgegangen, nach der festes $[(C_6H_5)_2PC_2H_5]_3FeCH_2N_2$ (1)^[3] im Sonnenlicht reversibel H_2 abspalten und in



übergehen soll^[4].

Festes (1) zeigt eine starke Photochromie. Im Tageslicht erfolgt in wenigen Minuten ein Farbwechsel von gelb-orange nach braun. Nach einigen Tagen im Dunkeln beobachtet man wieder die ursprüngliche Farbe. Nach Remissionsmessungen läuft dieser Prozeß unter 60 at N_2 etwa sechsmal schneller ab als unter Argon, so daß wohl eher eine primäre N_2 - als eine H_2 -Abspaltung anzunehmen ist. Trifft das zu, so sollte das koordinativ ungesättigte Zwischenprodukt als Eisenhydrid-Derivat in der Lage sein, ungesättigte Kohlenwasserstoffe zu hydrieren^[5]. Wir haben daher Lösungen von (1) in Benzol in Gegenwart von Acrylsäuremethylester oder 2,3-Dimethylbutadien bestrahlt. Im ersten Fall entstanden 60 bis 65% Propionester, 40 bis 35% H_2 und die theoretische Menge N_2 , im zweiten Fall 40 bis 50% 2,3-Dimethyl-2-buten, 60 bis 50% H_2 und wiederum quantitativ N_2 . Wir halten dies für deutliche Hinweise dafür, daß elektronische Anregung von (1) im Bereich des Absorptionsmaximums bei 24600 cm^{-1} unter primärer Abspaltung von N_2 zu $[(C_6H_5)_2PC_2H_5]_3FeH_2$ führt, das die Hydrierung bewirkt.

Bei der Aufarbeitung der Produkte der Photoreaktion von (1) mit 2,3-Dimethylbutadien isolierten wir in Ausbeuten um 50% eine orangefarbige Substanz (2), $F_p = 43$ bis 46°C , der nach Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung die Zusammensetzung $C_{26}H_{20}Fe[(C_6H_5)_2PC_2H_5]$ zukam. Das Massenspektrum zeigt neben dem Molekülion (M) Fragmentionen, die $(M - C_6H_{10})$, $(M - C_6H_{10} - C_2H_4)$ und $(C_6H_5)_2PC_2H_5$ entsprechen. Das 1H -NMR-Spektrum^[6] weist ein intaktes, koordiniertes^[2] 2,3-Dimethyl-butadien-System in einer unsymmetrischen Umgebung aus: $\tau = 7.94\text{ ppm}$ (CH_3^k), 7.97 (CH_3^l), 8.63 (H^a), 8.71 (H^b), 10.63 (H^f), 10.68 (H^i); $J_{i,h} = 1.1\text{ Hz}$; $J_{f,g} = 0.9\text{ Hz}$; J_{allyl} ließ sich größenordnungsmäßig zu 0.3 Hz abschätzen. Von den aromatischen Protonen des koordinierten $(C_6H_5)_2PC_2H_5$ findet man nur fünf als zwei Multipletts im gleichen Bereich wie im freien Phosphan^[7]: $\tau = 2.32\text{ ppm}$ (H^m) und 2.85 (H^n). Die übrigen aromatischen Protonen treten bei wesentlich höherem Feld auf: $\tau = 4.52\text{ ppm}$ (H^a), 4.87 (H^c), 5.33 (H^e), 5.68 (H^b), 5.84 (H^d)^[8]. Die Protonen der Äthylgruppe in (2) liegen bei $\tau = 7.85\text{ ppm}$ (H^o) und 8.77 (H^p) [$J_{o,p} = 7.6\text{ Hz}$; $J_{o,p} = 0$; $J_{p,p} = 17\text{ Hz}$]. Die chemischen Verschiebungen

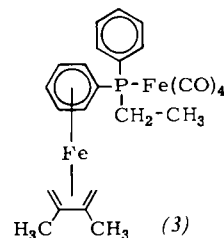
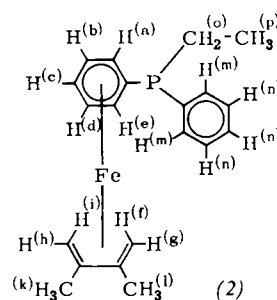
zeigen, daß eine Phenylgruppe des Phosphans an das Eisen koordiniert ist; nach den Kopplungskonstanten zu urteilen, fungiert dieser Ring als Donor von 6 Elektronen.

Es liegt demnach ein stabiler 1,3-Dien-Aromat-Eisen(0)-Komplex vor, für den es einige Analogien gibt, z. B. das 1,3-Cyclohexadien-benzol-eisen(0)^[9] und das Butadien-toluol-eisen(0)^[10], in denen die aromatischen Protonen bei $\tau = 5.13\text{ ppm}$ (in C_6D_6) bzw. bei $\tau = 4.8\text{ ppm}$ (in CD_3COCD_3) erscheinen. Unsere Beobachtung, daß an der Koordination eines aryl-substituierten Phosphans nicht der Phosphor sondern ein Arylring beteiligt ist, muß auf die hohe Bildungstendenz von Dien-Aromaten-Fe(0)-Komplexen zurückgeführt werden.

Daß der Phosphor in (2) nicht koordiniert ist, erkennt man auch direkt aus folgenden Tatsachen: Die chemische Verschiebung^[11] von ^{31}P in (2) ist mit $\delta = 12.5\text{ ppm}$ derjenigen in $(C_6H_5)_2PC_2H_5$ (12.0 ppm) sehr ähnlich. Dagegen haben wir für das photochemisch aus $Fe(CO)_5$ hergestellte $[(C_6H_5)_2PC_2H_5]Fe(CO)_4$ erwartungsgemäß^[12] $\delta = -66.3\text{ ppm}$ gefunden. $J_{o,p} \approx 0$ und $J_{p,p} = 17\text{ Hz}$ in (2) stimmen mit den Werten für $(C_6H_5)_2PC_2H_5$ ^[7] überein, die Werte für $[(C_6H_5)_2PC_2H_5]Fe(CO)_4$ betragen dagegen 9.5 bzw. 19 Hz .

Außerdem gelang es uns, durch photochemische Umsetzung von $Fe(CO)_5$ mit (2) ein Molekül $Fe(CO)_4$ an das Phosphoratom zum Komplex (3) zu koordinieren [F_p ca. 60°C (Zers.), ν_{CO} (in KBr): $2055, 1978$ und 1940 cm^{-1}], der durch Elementaranalyse und Massenspektrum [$m/e = 520(M)$; 492 ($M - CO$); 436 ($M - 3 CO$); 352 ($M - Fe(CO)_4$)] charakterisiert wurde. ^{31}P in (3) liegt bei $\delta = -69.3\text{ ppm}$.

Ebenfalls über eine Phenylgruppe lassen sich Tritolylphosphan und Bis(diphenylarsino)methan an Cr, Mo und W koordinieren^[13].



Arbeitsvorschrift für die Darstellung von (2):

5.6 mmol (1) in 100 ml Benzol und 10 ml 2,3-Dimethylbutadien wurden unter Argon in einer Tauchlampenapparatur mit Filterschacht ($\lambda > 370\text{ nm}$) bei 20°C mit einem Quecksilberhochdruckbrenner Philips HPK 125 W bis zum Ende (ca. 90 min) der Gasentwicklung bestrahlt. Aus

[*] Dr. E. Koerner von Gustorf, Dipl.-Chem. I. Fischler, Dr. J. Leitich und Priv.-Doz. Dr. H. Dreeskamp, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie, 433 Mülheim/Ruhr, Stiftstraße 34-36

dem Reaktionsgemisch wurde nach Abziehen des Lösungsmittels das freigesetzte Phosphan bei Raumtemperatur im Hochvakuum durch Kurzwegdestillation entfernt (Dauer ca. 48 h). Zweimaliges Umkristallisieren des Rückstandes aus Pentan lieferte (2) mit 50 bis 55% Ausbeute bezogen auf eingesetztes (1).

Zur Überführung von (2) in (3) wurden 2.3 mmol (2) und 3 ml $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in 50 ml Äther bei -40°C bis zur Entwicklung von 1 mol CO/mol (2) bestrahlt. Nach Abziehen des Äthers kann man (3) durch Zugabe von 10 ml Pentan fast quantitativ ausfällen.

Eingegangen am 4. September 1972 [Z 715]

- [1] E. Koerner von Gustorf u. F.-W. Grevels, Fortschr. Chem. Forsch. 13, 366 (1969).
 [2] E. Koerner von Gustorf, J. Buchkremer, Z. Pfaffner u. F.-W. Grevels, Angew. Chem. 83, 249 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 260 (1971); E. Koerner von Gustorf, F.-W. Grevels, C. Krüger, G. Olbrich, F. Mark, D. Schulz u. R. Wagner, Z. Naturforsch. 27b, 392 (1972).
 [3] M. Aresta, P. Giannoccaro, M. Rossi u. A. Sacco, Inorg. Chim. Acta 5, 115, 203 (1971). Wir danken Prof. Sacco für die Mitteilung einer Arbeitsvorschrift vor ihrer Publikation.
 [4] A. Sacco u. M. Aresta, Chem. Commun. 1968, 1223.
 [5] W. Strohmeier, Fortschr. Chem. Forsch. 25, 71 (1972). Anmerkung bei der Korrektur (20. Okt. 1972): V. D. Bianco, S. Doronzo u. M. Aresta, J. Organometal. Chem. 42, C 63 (1972), haben zwischenzeitlich die Hydrierung von Äthylen mit (1) zu Äthan mitgeteilt und nehmen ebenfalls eine Substitution von N_2 durch Äthylen in (1) an.
 [6] Aufgenommen mit Varian HA 100 in C_6D_6 ; Zuordnung der Resonanzen mit ^1H - und ^{31}P -Doppelresonanzexperimenten.
 [7] τ 2.51 ppm (H^a), 2.88 (H^b), 8.11 (H^c), 9.01 (H^d); $J_{a,p} = 7.6$ Hz; $J_{b,p} \approx 0$; $J_{c,p} = 17$ Hz.
 [8] $J_{a,b} = J_{b,c} = J_{c,d} = J_{d,e} = J_{e,p} = 5.8$ Hz; $J_{a,p} = 3.8$ Hz; $J_{b,p} = J_{d,p} = 0$; $J_{c,p} = 2.2$ Hz; $J_{a,e} = J_{a,c} = J_{e,c} = 1.1$ Hz; $J_{d,b} = 0.9$ Hz.
 [9] E. O. Fischer u. J. Müller, Z. Naturforsch. 17b, 776 (1962).
 [10] D. L. Williams-Smith, L. R. Wolf u. P. S. Skell, J. Amer. Chem. Soc. 94, 4042 (1972).
 [11] Relativ zu 85-proz. H_3PO_4 , Genauigkeit ± 0.3 ppm.
 [12] J. F. Nixon u. A. Pidcock, Ann. Rep. NMR Spectr. 2, 346 (1969).
 [13] R. Colton u. C. J. Rix, Aust. J. Chem. 24, 2461 (1971); J. A. Bowden u. R. Colton, ibid. 24, 2471 (1971).

Aliphatische 1,2,3-Triketone durch Ozonolyse von Dialkyl-1,4-benzochinonen^[**]

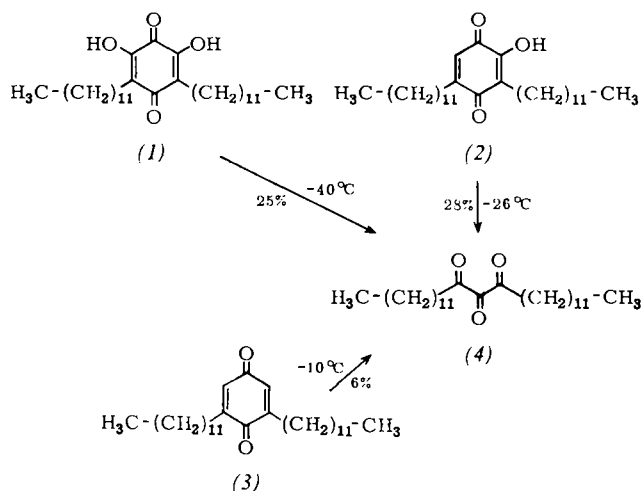
Von Gottfried Schill, Enno Logemann und Clemens Zürcher^[*]

Die Ozonolyse von 1,4-Benzochinon und seinen Derivaten verläuft wenig einheitlich^[1-4]. 1,2,3-Tricarbonyl-Verbindungen, die durch ozonolytische Spaltung beider Doppelbindungen des chinoiden Kerns entstehen sollten, wurden nur in einem Fall isoliert: Bernatek^[3] erhielt bei der Ozonolyse von unsubstituiertem 1,4-Benzochinon mit geringer Ausbeute Mesoxaldialdehyd.

Wir fanden, daß die Ozonolyse von 3,5-Didodecyl-2,6-dihydroxy-1,4-benzochinon (1), 3,5-Didodecyl-2-hydroxy-1,4-benzochinon (2) und 2,6-Didodecyl-1,4-benzochinon (3) in Äthylacetat/Methanol (10:1) unterhalb 0°C und anschließende Reduktion des Ozonids mit Dimethylsulfid^[5] zu Heptacos-13,14,15-trion (4) führt. Aus dem

[*] Prof. Dr. G. Schill, Dipl.-Chem. E. Logemann, Dipl.-Chem. C. Zürcher, Chemisches Laboratorium der Universität 78 Freiburg, Albertstraße 21

[**] Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen. Herrn Dr. W. Vetter, Physikalische Abteilung der Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, danken wir für die Aufnahme von Massenspektren.



Rohprodukt wurde (4) durch mehrfaches Umkristallisieren aus Petroläther (60 bis 70°C) oder CCl_4 oder nach Chromatographieren an Kieselgel mit Benzol/Eisessig (8:2) in Form gelber Kristalle ($\text{Fp} = 71.5$ bis 73°C) gewonnen. Die Struktur von (4) wurde durch Elementaranalyse, IR- und NMR-Spektren gesichert. Das Molekülion erscheint bei $m/e = 422$. Die Basismassenlinie bei $m/e = 197$ ist dem Fragment $\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{CO}^+$ zuzuordnen. Durch Lösen in Aceton und Zugabe von Wasser^[6] ließ sich (4) in das farblose Hydrat umwandeln.

Das Triketon (4) konnte mit Natriumborhydrid zum Triol reduziert und über die Bromide in den Kohlenwasserstoff n-Heptacosan übergeführt werden; $\text{Fp} = 58.5$ bis 60.0°C (Lit.^[8]: 59.5°C).

Aliphatische 1,2,3-Triketone wurden bisher vor allem aus 1,3-Diketonen dargestellt^[6, 7].

Eingegangen am 8. September 1972 [Z 716 a]

- [1] F. Fichter, M. Jetzer u. R. Leepin, Liebigs Ann. Chem. 395, 1 (1913).
 [2] E. Bernatek, Acta Chem. Scand. 8, 1943 (1954).
 [3] E. Bernatek u. K. A. Straumsgard, Acta Chem. Scand. 13, 178 (1959).
 [4] E. Bernatek u. K. Valen, Acta Chem. Scand. 14, 224 (1960).
 [5] J. J. Pappas, W. P. Keaveney, E. Ganther u. M. Berger, Tetrahedron Lett. 1966, 4273; Brit. Pat. 1 092 615 (29. Nov. 1967) Interchemical Corp.: Chem. Abstr. 69, 2516 (1968).
 [6] L. Horner u. F. Maurer, Liebigs Ann. Chem. 736, 145 (1970); dort weitere Lit.
 [7] E. H. Rodd: Chemistry of Carbon Compounds. 1. Aufl., Elsevier, Amsterdam 1952, Bd. IB, S. 1045.
 [8] A. Müller u. W. B. Saville, J. Chem. Soc. 127, 599 (1925).

Ozonolytischer Abbau eines Catenans^[**]

Von Gottfried Schill, Enno Logemann und Walter Vetter^[*]

Das aus der Triansa-Verbindung (1) zugängliche Catenan (2)^[1] konnten wir unter Erhaltung der Catenan-Struktur zu den Verbindungen (5) und (6) abbauen.

[*] Prof. Dr. G. Schill und Dipl.-Chem. E. Logemann, Chemisches Laboratorium der Universität 78 Freiburg, Albertstraße 21
 Dr. W. Vetter, Physikalische Abteilung der Hoffmann-La Roche & Co. AG Basel (Schweiz)

[**] G. S. und E. L. danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Untersuchungen. Der Badische Anilin- und Sodafabrik AG, der Farbenfabriken Bayer AG und der Chemische Werke Hüls AG danken sie für die großzügige Überlassung von Chemikalien.