

Arbeitsvorschrift^[5a,c]

Synthese von (5a): In 9.8 kg (223 mol) Acetaldehyd in 701 n-Pentan (technisch) werden 12.8 kg (175 mol) *tert*-Butylamin bei 10 bis 15°C innerhalb 1.5 h eingerührt. Nach 1 h Röhren und Abkühlen auf 0°C wird die Wasserphase abgetrennt und das Pentan bei max. 40°C Innentemperatur abdestilliert; Ausbeute 16.5 kg (5a) (95%).

Synthese von (6a): 25 kg (252.5 mol) Phosgen in 1251 CH₂Cl₂ werden bei -5°C innerhalb 2 h mit 16.5 kg (167 mol) (5a) und 20.8 kg *N,N*-Dimethylcyclohexylamin versetzt. Nach 15 min Röhren bei -5°C zieht man bei 15°C überschüssiges Phosgen und CH₂Cl₂ ab. Das Phosgen wird im NaOH-Waschturm vernichtet. Den Destillationsrückstand verröhrt man mit 1651 n-Pentan, trennt das Hydrochlorid über eine Drucknutsche ab, wäscht mit 251 n-Pentan und destilliert das n-Pentan aus den vereinigten Filtraten bei 40°C Innentemperatur ab. Das rohe (6a) wird bei 2–4 mbar destilliert; Ausbeute 23.6 kg (88%).

Synthese von (7a): 6 kg (37.2 mol) (6a) werden innerhalb 4 h bei 150°C/1–2 mbar mit einer Pumpe durch einen Verdampfer geschickt, in einen Reaktor geleitet, der mit einem Zink-salz-Festbettkontakt^[5a,c] gefüllt ist, und bei 120°C zerlegt. Die Spaltprodukte werden mit flüssigem Stickstoff aufgefangen und destillativ getrennt; Ausbeute 2.45 kg (7a) (96%).

Eingegangen am 29. Januar 1979 [Z 182]

- [1] H. Böhme, H. G. Viehe in E. C. Taylor: Advances in Organic Chemistry, Vol. 9, Part 1. Wiley-Interscience, New York 1976, S. 399.
- [2] K.-H. König, H. Pommer, DAS 1232951 (1960).
- [3] J. N. Tilley, A. A. R. Sayigh, J. Org. Chem. 28, 2076 (1963).
- [4] H. Kiefer, Synthesis 1972, 39.
- [5] a) K.-H. König, H. Kiefer, DAS 1922412 (1969); b) H. Naarmann, H. R. Merkle, DOS 2247724 (1972); c) D. Mangold, H. Merkle, Ch. Reitel, DOS 2461963 (1974).
- [6] Ch. Reitel, H. Kiefer, K.-H. König, IUPAC-Kongreß, Tokio, Sept. 1977.
- [7] M. Sato, J. Org. Chem. 26, 770 (1961).
- [8] Y. Iwakura, J. Suzuki, Nippon Kagaku Zasshi 77, 64 (1956).

Photochemisches Verhalten von N₂-Komplexen: Photolumineszenz von trans-(N₂)₂W(diphos)₂ und trans-(CO)₂W(diphos)₂

Von Albert Caruana und Horst Kisch^[*]

Professor O. E. Polansky zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei unseren Arbeiten zur photochemischen Reaktivität komplexierter Diazene^[11] haben wir auch Distickstoff-Übergangsmetall-Komplexe untersucht. Nach einfachen MO-Betrachtungen sollte die photochemische Anregung der Ligandenfeld-Zustände (LF) bevorzugt zur Abspaltung von N₂, Anregung der Charge-Transfer-Zustände (CT) dagegen zu erhöhter Reaktivität des M—N₂-Fragments führen^[2]. Die photochemische Reduktion^[3] des komplexierten N₂ müßte daher bevor-

zugt aus CT-Zuständen erfolgen. Um eine selektive elektronische Anregung zu erreichen, ist die Kenntnis der energetischen Lagen der niedrigsten angeregten Zustände erforderlich.

Wir berichten hier über die elektronischen Absorptions- und Emissionsspektren von *trans*-(N₂)₂W(diphos)₂ (1)^[4] und (CO)₂W(diphos)₂ (2)^[5] [diphos = Ethylenbis(diphenylphosphoran)] in 2-Methyltetrahydrofuran. (1) ist der erste photolumineszierende N₂-Komplex.

Bei optischer Anregung von (1) ($\bar{v}_{\text{Anreg.}} = 26000 \text{ cm}^{-1}$) bei 77 K ist ein strukturiertes Emissionsspektrum mit $\bar{v}_{\text{max}} = 17700 \text{ cm}^{-1}$ und einer Halbwertsbreite $\Delta\bar{v}_{1/2} = 1500 \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten. Die Quantenausbeute der Emission beträgt $\Phi = 0.08 \pm 0.02$ ^[6], die Lebensdauer $\tau = 19 \mu\text{s}$. Die wenigen anderen photolumineszierenden W⁰-Komplexe zeigen alle unstrukturierte Emissionsbanden: W(CO)₅L (L = Pyridine^[7a], Diazene^[11], W(CO)₄L₂ (L₂ = α,α' -Bipyridyl, Phenanthrolin^[7b]) und M(CNR)₆ (M = Cr, Mo, W^[7c]). Strukturierte Emissionsbanden wurden bisher nur aus M^{II}- und M^{III}-Komplexen gefunden, z.B. Ru(α,α' -Bipyridyl)₃⁺^[8]. In Analogie zu diesen Komplexen dürfte der emittierende Zustand von (1) CT-Charakter (dπ*) besitzen. Die Untersuchung des ¹⁵N₂-Derivats wird klären, ob die beobachtete Schwingungsprogression (460 cm⁻¹) von einer W-N₂-Schwingung stammt.

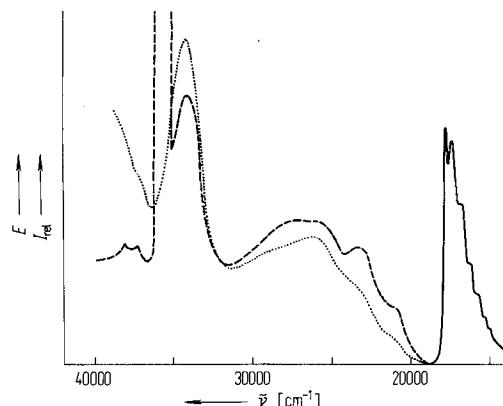


Abb. 1. Elektronenspektren von *trans*-(N₂)₂W(diphos)₂ (1) in 2-Methyltetrahydrofuran: (...) Absorption bei 143 K, (---) korrigierte Anregung ($\bar{v}_{\text{Emiss.}} = 17700 \text{ cm}^{-1}$) bei 77 K, (—) Emission ($\bar{v}_{\text{Anreg.}} = 26000 \text{ cm}^{-1}$) bei 77 K.

Der analoge *trans*-(CO)₂W-Komplex (2) verhält sich nahezu gleich: Unter den gleichen experimentellen Bedingungen wie bei (1) erhält man ein Emissionsspektrum mit $\bar{v}_{\text{max}} = 17600 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\bar{v}_{1/2} = 2400 \text{ cm}^{-1}$, $\Phi = 0.14$ ^[6] und $\tau = 23 \mu\text{s}$ (116 K). Zum Unterschied von (1) enthält die langwellige Seite der Emissionsbande von (2) nur eine durch schwache Schultern angedeutete Feinstruktur.

Neben der faktisch gleichen Energie der emittierenden Zustände von (1) und (2) deuten auch die Absorptionsspektren auf weitgehend übereinstimmende elektronische Strukturen der beiden Komplexe hin. Die beiden niedrigsten Banden (Schultern) von (1) bzw. (2) bei 20800 ($\epsilon = 4000 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) und 23100 (6000) bzw. 20400 (2100) und 23200 (3600) cm⁻¹ werden vorläufig LF-Übergängen zugeordnet; in *trans*-Mo(N₂)₂(Et₂PCH₂CH₂PEt₂)₂ erscheinen diese als isolierte Absorptionsbanden bei 20600 (589) und 21800 cm⁻¹ (569)^[9]. Die breite, energetisch höher liegende Bande von (1) bei 25800–27000 cm⁻¹ (11000) ordnen wir vorläufig zwei überlagerten CT-Übergängen (dπ*) zu; im Einklang damit zeigt (2) zwei getrennte Maxima bei 25600 (5400) und 27800 cm⁻¹ (8400). Die im Vergleich zu (1) etwas größere Energie (~800 cm⁻¹) des letzteren CT-Übergangs kann, wie der Unterschied^[2a] zwischen *cis*-[Os(NH₃)₄(N₂)₂]²⁺ und *cis*-

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Kisch, A. Caruana
Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Stiftstraße 34–36, D-4330 Mülheim/Ruhr

$[\text{Os}(\text{NH}_3)_4(\text{CO})(\text{N}_2)]^{2+}$, darauf zurückgeführt werden, daß die π^* -Orbitale von CO energetisch über jenen von N_2 liegen.

Eingegangen am 15. November 1978 [Z 169]

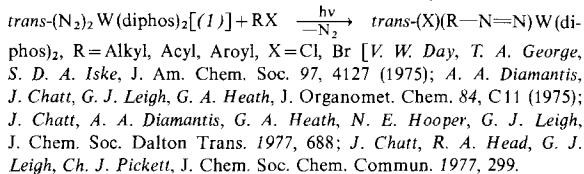
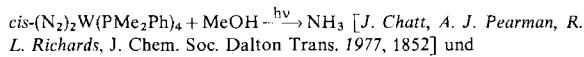
CAS-Registry-Nummern:

(1): 28915-54-0 / (2): 51202-31-4.

[1] C. C. Frazier, H. Kisch, Inorg. Chem. 17, 2736 (1978).

[2] a) I. Fischer, E. Koerner von Gustorf, Naturwissenschaften 62, 63 (1975); b) D. L. DuBois, R. Hoffmann, Nouv. J. Chim. 1, 479 (1977), zit. Lit.; c) A. B. P. Lever, G. A. Ozin, Inorg. Chem. 16, 2012 (1977); d) A. D. Allen, J. R. Stevens, Can. J. Chem. 50, 3093 (1972).

[3] Bisher bekannt sind die Reduktionen:



[4] Wir danken Prof. J. Chatt für eine detaillierte Arbeitsvorschrift.

[5] S. Datta, T. J. McNeese, S. S. Wreford, Inorg. Chem. 16, 2661 (1977).

[6] Bestimmt relativ zu 9,10-Diphenylanthracen [$\phi(77\text{ K})=1$]; siehe G. Heinrich, S. Schoof, H. Güsten, J. Photochem. 3, 315 (1974/75).

[7] a) M. S. Wrighton, H. B. Abrahamson, D. L. Morse, J. Am. Chem. Soc. 88, 4105 (1976); b) M. S. Wrighton, D. L. Morse, J. Organomet. Chem. 97, 405 (1975); c) K. R. Mann, H. B. Gray, G. S. Hammond, J. Am. Chem. Soc. 99, 306 (1977).

[8] Zusammenfassung: G. A. Crosby, Acc. Chem. Res. 8, 231 (1975).

[9] Die Absorptionsspektren von $\text{trans-(N}_2\text{)}_2\text{Mo(diphos)}_2$ und (1) stimmen weitgehend überein; alle Werte gelten für THF als Lösungsmittel. Wir danken Prof. T. A. George für das Absorptionsspektrum des Molybdänkomplexes.

2.2.2.2][1,2,3,4]Cyclophan^{**}

Von Jürgen Kleinschroth und Henning Hopf^{*}

Professor Donald J. Cram zum 60. Geburtstag gewidmet

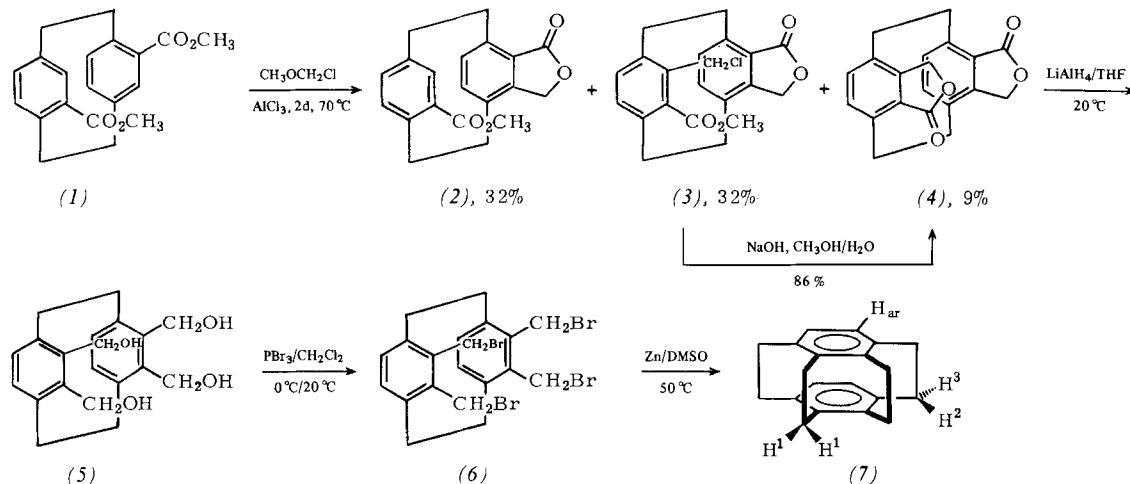
Von den drei möglichen [2.2.2.2]Cyclophanen sind das (1,2,4,5)-^[1a] und das (1,2,3,5)-Isomer^[1b] bekannt. Uns ist jetzt die Synthese des fehlenden (1,2,3,4)-Isomers (7) gelungen, des ersten Phansystems mit vier aufeinanderfolgenden Ethano-brücken^[2]. Mehrfach verklammerte Phane sind von Interesse, weil die ungewöhnlichen Eigenschaften der Stammverbindung [2.2]Paracyclophan – extrem kurzer Abstand zwischen den

(nicht-planaren) Benzolringen und als Folge davon stark ausgeprägte transanulare Wechselwirkungen – in ihnen noch verstärkt sein sollten^[3].

Aus dem *pseudo-ortho*-Diester (1)^[4] erhält man durch Umsetzung mit Chloromethyl-methylether/Aluminiumtrichlorid bei 70°C^[1] das Gemisch der Phthalide (2)–(4) mit den im Reaktionsschema angegebenen Ausbeuten (Trennung durch Säulenchromatographie an Silicagel Merck 60 mit Dichlormethan/Essigester = 96:4)^[5].

Für die weiteren Syntheseschritte ist die Beobachtung, daß (3) beim Kochen mit einer Lösung von Natriumhydroxid in Methanol/Wasser (1:2) zum Bisphthalid (4)^[5] reagiert, von besonderer Bedeutung. Reduktion von (4) mit LiAlH₄ in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur ergibt ein Gemisch mehrerer Paracyclophanether und -alkohole, aus dem *syn*-Tetrakis(hydroxymethyl)-[2.2]paracyclophan (5)^[5] mit 54% Ausbeute isoliert werden konnte. Dieser Alkohol unterscheidet sich in seinen spektroskopischen und physikalischen Daten deutlich vom bekannten *anti*-Isomer^[6]. Reaktion von (5) mit Phosphortribromid in Dichlormethan (zunächst 0°C, dann Raumtemperatur) führt zum Tetrabromid (6) (65%)^[5], das durch Enthalogenierung mit aktiviertem Zinkstaub^[7] in Dimethylsulfoxid (5 h, 50°C) den gewünschten Kohlenwasserstoff (7) ergibt (35%).

[2.2.2.2][1,2,3,4]Cyclophan (Prismen aus Pentan, Fp = 265°C, Zers.^[5]) unterscheidet sich im Schwingungsspektrum [(KBr); 3040(w), 2940(s), 2915(s), 2890(m), 1475(s), 805(m), 745(m), 700 cm⁻¹ (w)] und Elektronenspektrum [(Ethanol); $\lambda_{\text{max}} = 200$ ($\epsilon = 91150$), 225 (sh, 14100), 240 (sh, 3950), 283 (370), 297 nm (sh, 280)] nur unwesentlich von seinen Isomeren^[1]. Jedoch erscheint das Signal der aromatischen Protonen H_{ar} mit $\delta = 6.32$ (4H) bei deutlich tieferem Feld als die entsprechenden Signale der isomeren Cyclophane (H_{ar} in beiden Fällen bei $\delta = 5.96$ ^[1]). Vermutlich beruht diese Entschirmung auf nicht-paralleler Anordnung der Benzolringe in (7). Wie Moleküllmodelle zeigen, sind die substituierten Ringkohlenstoffatome in (7) noch stärker aufeinander gepreßt als in [2.2]Paracyclophan. Gleichzeitig wird der Abstand zwischen den Benzolringen auf der nichtverbrückten Seite größer: Damit ragen die Arenprotonen nicht mehr so stark in den Anisotropiebereich des gegenüberliegenden Rings und absorbieren bei tieferem Feld. Diese Interpretation wird durch das NMR-Spektrum von [2.2.2][1,2,4]Cyclophan^[3, 8] gestützt. Die



[*] Prof. Dr. H. Hopf, Dipl.-Chem. J. Kleinschroth
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] 10. Mitteilung über Cyclophane. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt Ho 534/16), dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Van't Hoff-Fonds unterstützt. – 9. Mitteilung: A. F. Mourad, H. Hopf, Tetrahedron Lett., im Druck.

übrigen Protonen von (7) absorbieren bei $\delta = 3.22$ (m, 4H, H^3), 2.90 (s, 8H, H^1) und 2.58 (m, 4H, H^2).

Eingegangen am 14. Februar 1979 [Z 177]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 53957-02-1 / (2): 69631-52-3 / (3): 69631-53-4 / (4): 69631-54-5 / (5): 69684-86-2 / (6): 69684-87-3 / (7): 69631-55-4.