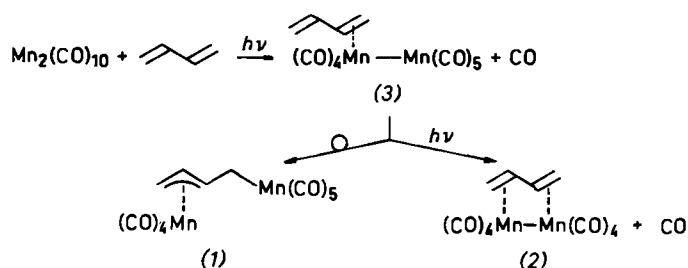


Spaltung einer Metall-Metall-Bindung durch 1,3-Butadien unter photochemischen Bedingungen^[**]

Von Cornelius G. Kreiter und Wolfgang Lipps^[*]

Carbonylübergangsmetallverbindungen reagieren mit Olefinen bei Bestrahlung meist unter Abspaltung von Kohlenmonoxid zu Olefinkomplexen^[1]. Wendet man dieses Reaktionsprinzip auf einen Carbonylkomplex mit einer Metall-Metall-Einfachbindung, wie $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, und 1,3-Butadien an, so resultieren nach 10 min Bestrahlung als Hauptprodukte die Komplexe $\text{Mn}_2(\text{CO})_9\text{C}_4\text{H}_6$ (1) und $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{C}_4\text{H}_6$ (2), die durch HPLC voneinander getrennt werden können. Bei (2) handelt es sich um das bereits bekannte μ -(η -1,3-Butadien)-octacarbonyldimangan(0), in dem der *trans*-1,3-Butadienligand an beiden Manganatomen von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ je einen äquatorialen CO-Liganden ersetzt^[2]. Komplex (1) ist jedoch nicht die zu erwartende Vorstufe (3); vielmehr zeigen IR- und NMR-spektroskopische Daten die Spaltung der Mn—Mn-Bindung und die Bildung einer 2-4- η^3 -1- σ -2-Butenylen-Brücke zwischen zwei getrennten $\text{Mn}(\text{CO})_5$ - und $\text{Mn}(\text{CO})_4$ -Einheiten an.

(1) und (2) könnten über eine gemeinsame Vorstufe, das erwähnte $\text{Mn}_2(\text{CO})_9\text{C}_4\text{H}_6$ (3), entstehen. Dieser Komplex läßt sich allerdings nicht direkt nachweisen: Im IR-Spektrum der Reaktionslösung werden neben den νCO -Banden von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, (1) und (2) keine Banden nennenswerter Intensität, die für (3) zu erwarten wären, beobachtet. (1) bildet sich aus dem postulierten (3) unter Spaltung der Mn—Mn-Bindung durch den η^2 -1,3-Butadienliganden, während (2) aus (3) durch photochemische Verdrängung eines zweiten CO-Liganden entsteht.



Der C_4H_6 -Ligand von (1) zeigt im ^{13}C -NMR-Spektrum (Tabelle 1) zwei Methin- und zwei Methylen-signale. Deren Hochfeldverschiebung gegenüber den Signalen von freiem 1,3-Butadien^[3] und die $^1J_{^{13}\text{C}-^1\text{H}}$ -Kopplungskonstanten sprechen für den sp^2 -Charakter^[4] der Methin- und einer der Methylen-gruppen sowie für deren π -Bindung an Mangan. Für die zweite Methylen-gruppe wird aus der $^1J_{^{13}\text{C}-^1\text{H}}$ -Kopplung eine sp^3 -Hybridisierung gefolgert.

Vier (a, d, e, f) der sechs ^1H -NMR-Multipletts (Abb. 1) von (1) sind typisch für einen η^3 -Enylliganden mit einer Methylengruppe in *E*-Position^[5]. Da einer $\text{Mn}(\text{CO})_4$ -Gruppe formal drei Elektronen, einer $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Gruppe ein Elektron zur 18-Elektronenbesetzung fehlen, muß $\text{Mn}(\text{CO})_4$ am Enylsystem, $\text{Mn}(\text{CO})_5$ an der sp^3 -Methylengruppe gebunden sein. Komplexe mit unsymmetrischen Enylliganden sind chiral, was die Signalaufspaltung der diastereotopen Protonen (b, c) der *E*-ständigen sp^3 -Methylengruppe erklärt. Die Größe der Aufspaltung und die recht unterschiedlichen vicinalen

Kopplungskonstanten legen die Annahme einer bevorzugten Orientierung im Komplex (1) mit maximaler Entfernung der Carbonylmangangruppen nahe. Dafür dürften sterische Gründe maßgebend sein.

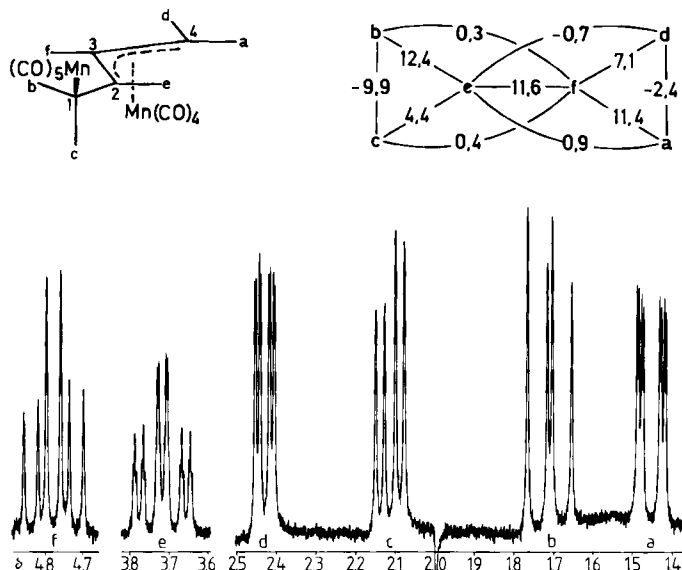


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektrum und δ -J-Diagramm von (1) in CD_2Cl_2 .

Tabelle 1. NMR-Parameter von $(\text{CO})_4\text{Mn}-\text{C}_4\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{Mn}(\text{CO})_5$ (1). δ rel. int. TMS. ^{13}C -NMR in $[\text{D}_6]$ -Aceton, ^1H -NMR in CD_2Cl_2 .

| | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---------------------------------------|------------------------|-------|-------|-------------------|
| $\delta(^{13}\text{C})$ | 14.18 | 88.74 | 89.51 | 34.23 |
| $^1J_{^{13}\text{C}-^1\text{H}}$ [Hz] | 140.4 | 153.8 | 158.7 | 161.13 |
| $\delta(^1\text{H})$ | 1.71 (<i>Re</i>) [a] | 3.71 | 4.78 | 1.45 (<i>Z</i>) |
| | 2.12 (<i>Si</i>) [a] | | | 2.43 (<i>E</i>) |

[a] Zur Bedeutung der stereochemischen Bezeichnungen *Re* und *Si* siehe [6].

Arbeitsvorschrift^[7]

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas (N_2 , He) ausgeführt. In eine Lösung von 750 mg (1.92 mmol) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ in 225 cm^3 *n*-Hexan kondensiert man etwa 25 cm^3 1,3-Butadien und bestrahlt 10 min bei 253 K. Nach Filtration der Lösung über Filterflocken wird das Solvens entfernt; man nimmt den Rückstand in 20 cm^3 *n*-Hexan auf und trennt in je 2 cm^3 -Portionen durch HPLC mit *n*-Hexan. 1. Zone: $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (50%), 2. Zone: (1), 3. Zone: $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{C}_4\text{H}_6)_2$, verworfen, 4. Zone: (2). Nach Entfernung des Lösungsmittels wird (1) aus *n*-Hexan, (2) aus Ether bei 240 K umkristallisiert; (1), gelbe Plättchen, Ausbeute 240 mg (30%), $\text{Fp} = 104^\circ\text{C}$ (Zers.), IR: $\text{Mn}(\text{CO})_4$: 2060, 1989, 1972, 1958, $\text{Mn}(\text{CO})_5$: 2105, 2011, 1998 cm^{-1} . (2), feine, orange Kristalle, Ausbeute 55 mg (7.4%), $\text{Fp} = 146^\circ\text{C}$ (Zers.).

Eingegangen am 10. Juli 1980 [Z 688]

[*] Prof. Dr. C. G. Kreiter, Dipl.-Chem. W. Lipps
Fachbereich Chemie der Universität
Paul-Ehrlich-Straße, D-6750 Kaiserslautern

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

- [1] M. Herberhold: Metal π -Complexes. Vol. II. Complexes with Mono-Olefinic Ligands. Elsevier, Amsterdam 1972, S. 34ff.
- [2] a) M. L. Ziegler, H. Haas, R. K. Sheline, Chem. Ber. 98, 2454 (1965); b) H. E. Sasse, M. L. Ziegler, Z. Anorg. Allg. Chem. 392, 167 (1972); c) M. Zöller, M. L. Ziegler, ibid. 425, 265 (1976).
- [3] In $[\text{D}_6]$ -Aceton: $\delta = 118.02$ (156.9 Hz, C-1, C-4), 138.46 (150.2 Hz, C-2, C-3); siehe auch D. E. Dorman, M. Jautelat, J. D. Roberts, J. Org. Chem. 36, 2757 (1971).
- [4] M. D. Newton, J. M. Schulman, M. M. Manus, J. Am. Chem. Soc. 96, 17 (1974).
- [5] a) M. L. Maddox, S. L. Stafford, H. D. Kaesz, Adv. Organomet. Chem. 3, 1 (1965); b) B. Henc, P. W. Jolly, R. Salz, G. Wilke, R. Benn, E. G. Hoffmann,

R. Mynott, G. Schroth, K. Seevogel, J. C. Sekutowski, C. Krüger, J. Organomet. Chem. 191, 425 (1980).

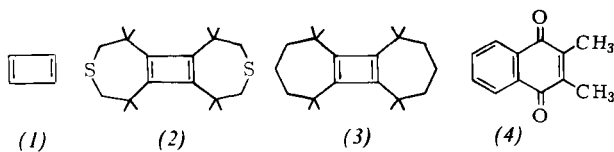
[6] V. Prelog, G. Helmchen, Helv. Chim. Acta 55, 2581 (1972).

[7] Als Lichtquelle wurde die Quecksilberdampfampe TQ 150 (Original Hanau Heraeus GmbH) in Duranreaktoren benutzt. Die Ausbeuten sind nicht optimiert. IR: Perkin-Elmer 297; NMR: Bruker WP 200; HPLC: Spectra Physics SP 8000, Säule: Knauer Si 60/16 mm ID.

Der elektronische Triplett-Zustand eines peralkylierten Cyclobutadiens^[**]

Von Jakob Wirz, Adolf Krebs, Hermann Schmalstieg und Herbert Angliker^[*]

Es ist heute weitgehend geklärt, daß Cyclobutadien (1) – in Einklang mit ab-initio-Berechnungen – im Grundzustand als Singulett (S_0) mit wahrscheinlich rechteckiger Geometrie vorliegt^[1]. Dagegen konnten Energie und Geometrie des Triplett-Zustandes (T_1) bisher nicht bestimmt werden. Alle Bemühungen, im thermischen Gleichgewicht vorhandenes (3 1) durch ESR-Messungen nachzuweisen, schlugen fehl. Selbst das durch sterische Abschirmung stabilisierte Derivat (2) ergab weder in Lösung noch im festen Zustand bei Temperaturen bis +100 °C ein ESR-Signal^[2]. Danach ist wahrscheinlich, daß (3 2) mindestens 40 kJ/mol energiereicher als der Grundzustand ist.



Wir berichten hier über die Anregung zum Triplett-Zustand des alkylsubstituierten Cyclobutadiens (3)^[3] durch Blitzlicht-photolyse (Nd-Laser bei 353 oder 530 nm, Pulsdauer 20 ns, kinetische Meßanordnung). Bei direkter Anregung von (3) wurde – wie erwartet – im ganzen Spektralbereich (250 bis 820 nm) keine kurzlebige oder bleibende Veränderung der Absorption hervorgerufen. Bereits früher hatten wir festgestellt^[4a], daß elektronisch angeregte [4n]Annulene sehr schnell strahlungslos deaktiviert werden, so daß Fluoreszenzemission oder Interkombination zu T_1 verhindert wird. Wir haben deshalb die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante k_{et} für die Löschung mehrerer angeregter Triplettensensibilisatoren (3S) durch (3) in entgastem Benzol (25 °C) bestimmt. Als Sensibilisatoren wurden polycyclische Arene mit charakteristischen Triplett-Absorptionsbanden^[5a] und bekannten Triplettenergien^[5b-d] verwendet.

Die Zerfallskinetik der (3S) ohne Zugabe von (3) im Zeitbereich $> 10 \mu s$ war meist durch bimolekulare (3S)-(3S)-Anihilation dominiert. Aus diesem Grunde wurde die Konzentration des Lösers (3)^[6] jeweils so hoch gewählt (0.001 bis 0.1 M), daß die Lebensdauer des (3S) auf 0.1 bis 1 μs reduziert wurde. Der Zerfall verlief stets nach einer Kinetik

pseudo-erster Ordnung, und die beobachtete Zerfallsgeschwindigkeit von (3S) ($k_{beob.}$) konnte daher der Geschwindigkeit des Lösprozesses (k_{et}) gleichgesetzt werden. In Abbildung 1 wurde k_{et} logarithmisch gegen die Triplettenergien

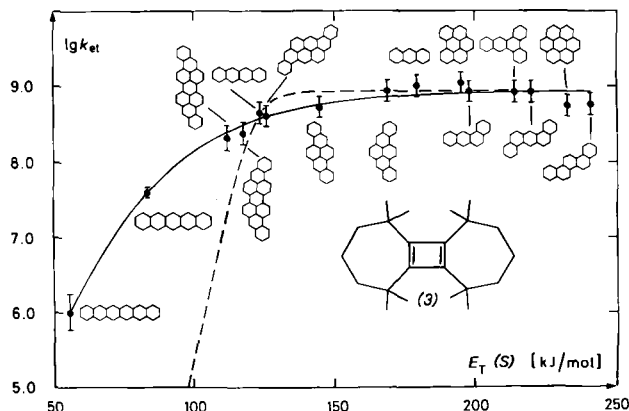


Abb. 1. Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten k_{et} für die Triplett-Energieübertragung von mehreren Sensibilisatoren (S) auf das Cyclobutadien-Derivat (3) gegen die Triplettenergien E_T dieser Sensibilisatoren (S). Der Übersichtlichkeit halber wurden die Benzolringe in den Sensibilisatoren nur als Sechsecke gezeichnet.

E_T der Sensibilisatoren (S) aufgetragen. Entscheidend für die Interpretation der Ergebnisse ist die Hypothese, daß die Löschung der (3S) durch (3) einer Triplett-Energieübertragung zuzuschreiben ist. Da die Sensibilisatoren ($[S] \approx 10^{-4}$ bis $10^{-5} M$) auch bei längerer Bestrahlung nicht verbraucht wurden, muß es sich um einen physikalischen Lösprozess handeln, der zu den Edukten zurückführt. Eine reversible Elektronenübertragung (über einen Triplett-Exciplex) ist schon aus energetischen Gründen unwahrscheinlich. Zudem erreichten alle Lösungen im VIS-Bereich nach der Löschung der Absorption von (3S) unmittelbar wieder ihre ursprüngliche Absorption; intermediär auftretende Ionenpaare des Typs $^3(S^+ \cdots 3^-)$ oder $^3(S^- \cdots 3^+)$ müßten sich bei $\tau \approx 20$ ns durch starke VIS-Absorptionen bemerkbar machen. Aufgrund semiempirischer Berechnungen für Cyclobutadien (1)^[7] erwarteten wir, daß (3 3) erst unterhalb von 400 nm eine relativ schwache, breite (Franck-Condon-Verbot) Absorptionsbande aufweist. In den meisten Fällen war dieser Bereich infolge starker Absorption der Lösungen einer Messung nicht zugänglich. 2,3-Dimethyl-1,4-naphthoquinon (4) erwies sich als geeigneter Sensibilisator, um in den nahen UV-Bereich vorzudringen: Das Absorptionsmaximum von (4) liegt nahe bei der Laser-Wellenlänge von 353 nm, und wegen der hohen Lösengeschwindigkeit von (4), $k_{et} = 7 \cdot 10^9 M^{-1} s^{-1}$, genügt bereits eine Konzentration $[3] = 0.01 M$, um (3 4) in ca. 20 ns nahezu vollständig zu löschen. Hierbei konnten wir ein kurzlebiges Produkt ($\tau = 240$ ns, Zerfall 1. Ordnung) des Lösprozesses beobachten, das eine schwache, von 400 bis 300 nm langsam ansteigende Absorption aufwies. Das Spektrum dieses Folgeproduktes entspricht also qualitativ den Erwartungen für (3 3), ist jedoch mit $^3(3^+ \cdots 4^-)$ unvereinbar.

In Abbildung 2 ist ein Querschnitt durch die Energiehyperflächen von (3) S_0 und (3) T_1 dargestellt, wie er nach mehreren ab-initio-Berechnungen für (1)^[1] unter qualitativer Berücksichtigung einer asymmetrischen sterischen Wechselwirkung der α -Methylgruppen zu erwarten ist. Die Gleichgewichtsgeometrien von (3) S_0 und (3) T_1 unterscheiden sich beträchtlich; entsprechend ist die vertikale Anregungsenergie E_T^V deutlich größer als der „adiabatische“ oder „nicht-vertikale“ Wert E_T^{00} . Tatsächlich ist der flache Abfall der Löschkurve für $E_T(S)$ unterhalb 120 kJ/mol charakteristisch

[*] Priv.-Doz. Dr. J. Wirz [†], Dr. H. Angliker
Physikalisch-chemisches Institut der Universität
Klingelbergstraße 80, CH-4056 Basel (Schweiz)
Prof. Dr. A. Krebs, Dipl.-Chem. H. Schmalstieg
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[†] Korrespondenzautor.

[**] 4. Mitteilung über Elektronenstruktur und photophysikalische Eigenschaften von planaren, konjugierten Kohlenwasserstoffen mit einem 4n-zähligen Ring; zugleich 5. Mitteilung über Isolierbare Cyclobutadiene. Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2.211-0.79), von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 2. und 3. Mitteilung: [4] bzw. 4. Mitteilung: [3a].