

## CH<sub>4</sub>-Aktivierung durch photoangeregte Cu<sub>2</sub>-Moleküle\*\*

Von Geoffrey A. Ozin\*, Steven A. Mitchell und  
Jamie Garcia-Prieto

Wir berichten über das erste Beispiel einer Aktivierung von Alkanen durch selektiv photoangeregte M<sub>2</sub>-Spezies: die Reaktion von Cu<sub>2</sub>(B) mit CH<sub>4</sub> in einer Matrix.

Eine frisch aufgedampfte Cu/CH<sub>4</sub>-Matrix (1:10<sup>3</sup>, 12 K) enthält nach dem UV/VIS-Absorptionsspektrum neben Cu-Atomen einen geringen Anteil Cu<sub>2</sub>-Moleküle. Bei Anregung der Cu-Atome [15 min, λ = 320 nm; Intensität auf der Probe: 80 μW/cm<sup>2</sup>; Cu(<sup>2</sup>P) ← Cu(<sup>2</sup>S)] werden deren Absorptionen rasch schwächer, und es entstehen °CH<sub>3</sub> und CuH als Hauptprodukte, die bei λ = 200–250 nm absorbieren; die Konzentration von Cu<sub>2</sub> ändert sich dabei praktisch nicht (Fig. 1)<sup>[1]</sup>.

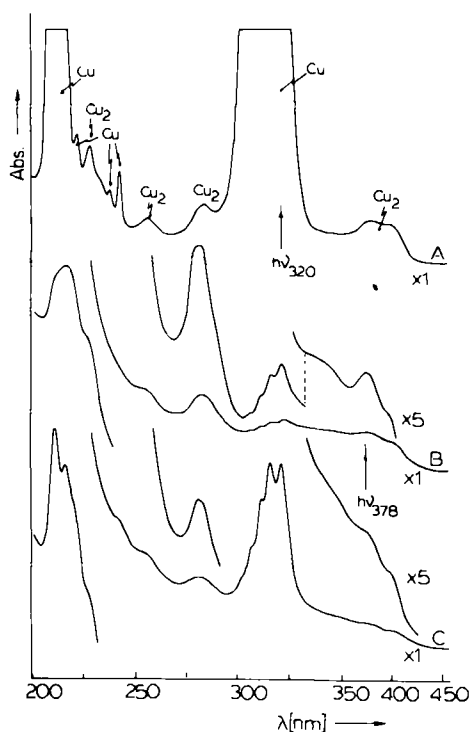


Fig. 1. UV/VIS-Absorptionsspektrum von Cu-Atomen in einer CH<sub>4</sub>-Matrix (Cu:CH<sub>4</sub> ≈ 1:10<sup>3</sup>) bei 12 K: A) direkt nach dem Aufdampfen, B) nach 15 min Anregung bei 320 nm und C) nach 5 min Anregung bei 378 nm (siehe auch Text).

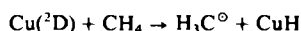
Die anschließende Photoanregung von Cu<sub>2</sub> (5 min, λ = 378 nm) führt zu einer schnellen Intensitätsabnahme der Cu<sub>2</sub>-Absorptionsbanden; gleichzeitig werden die Cu-Absorptionsbanden auf das Zehnfache verstärkt. Diese Beobachtung steht in scharfem Gegensatz zu der geringen Photodissoziation (10% nach 30 min) von Cu<sub>2</sub>-Molekülen in einer Edelgasmatrix<sup>[7]</sup>; nach Photoanregung tritt dort im Fluoreszenz-Emissionsspektrum die Bande des Cu(<sup>2</sup>D) → Cu(<sup>2</sup>S)-Übergangs auf<sup>[5]</sup>, die nach Anregung von Cu<sub>2</sub> in der CH<sub>4</sub>-Matrix im entsprechenden Spektrum nicht vorkommt.

[\*] Prof. Dr. G. A. Ozin, Dr. S. A. Mitchell  
Lash Miller Chemical Laboratories, University of Toronto  
80 St. George Street, Toronto, Ontario M5S 1A1 (Kanada)  
Dr. J. Garcia-Prieto  
Instituto Mexicano del Petróleo  
Av. Cien Metros, No. 152, 14 D.F. Mexico (Mexiko)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) unterstützt. S. A. M. dankt dem NSERC und Noranda, J. G.-P. dem Instituto Mexicano del Petróleo für ein Stipendium.

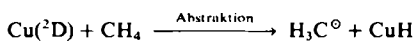
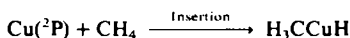
ESR-spektroskopisch zeigt sich, daß nach Anregung von Cu<sub>2</sub> in der CH<sub>4</sub>-Matrix °CH<sub>3</sub>-Radikale entstehen (Quartett bei g = 2); H-Atome werden jedoch nur in Spuren (Dublett bei g = 2) gebildet. Überhaupt keinen Hinweis gibt es für das Auftreten des Insertionsprodukts H<sub>3</sub>CCuH; es ist allerdings möglich, daß aufgrund der geringen Cu<sub>2</sub>-Konzentration der H<sub>3</sub>CCuH-Anteil unterhalb der ESR-Nachweisgrenze liegt. Cu(<sup>2</sup>P), durch direkte Anregung von Cu(<sup>2</sup>S) erzeugt, reagiert mit CH<sub>4</sub> in der Matrix primär zu H<sub>3</sub>CCuH<sup>[1]</sup>.

Die Ergebnisse deuten also auf eine effiziente Photodissoziation von Cu<sub>2</sub>-Molekülen in einer CH<sub>4</sub>-Matrix hin; die Ursache dafür ist, daß die Cu(<sup>2</sup>D)-Fragmente sofort mit CH<sub>4</sub> reagieren:



Eine Käfigrekombination der Cu-Atome, wie sie in der Edelgasmatrix möglich ist<sup>[5,7]</sup>, wird hier verhindert. Der Mechanismus erklärt auch die hohe Ausbeute bei der Photodissoziation von Cu<sub>2</sub> in der CH<sub>4</sub>-Matrix, da neben angeregten Cu-Atomen [Cu(<sup>2</sup>D)] auch solche im Grundzustand [Cu(<sup>2</sup>S)] entstehen.

Es besteht nunmehr die Möglichkeit, selektiv angeregte Cu-Atome in einer CH<sub>4</sub>-Matrix zu erzeugen; diese reagieren dann selektiv mit Methan:



Eine derartige Photochemie von Metallatomen und Dime-tall-Spezies eröffnet die Möglichkeit, gesättigte Kohlenwasserstoffe zu aktivieren und selektiv umzuwandeln<sup>[1,3]</sup>; dabei lassen sich die M<sub>2</sub>-Spezies sogar mit sichtbarem Licht anregen.

Eingegangen am 12. Februar 1982 [Z 76b]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 798–806

CAS-Registry-Nummern:

Cu<sub>2</sub>: 12190-70-4 / CH<sub>4</sub>: 74-82-8.

- [1] G. A. Ozin, D. F. McIntosh, S. A. Mitchell, J. Garcia-Prieto, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1574.
- [3] G. A. Ozin, S. A. Mitchell, J. Garcia-Prieto, *Angew. Chem.* 94 (1982) 218; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 211.
- [5] G. A. Ozin, S. A. Mitchell, J. Garcia-Prieto, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 473.
- [7] G. A. Ozin, H. Huber, D. F. McIntosh, S. A. Mitchell, J. G. Norman, Jr., L. Noodleman, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3504.

## λ<sup>3</sup>-Phosphorine durch [4 + 2]-Cycloaddition von α-Pyronen und Cyclopentadienonen mit H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>—C≡P

Von Gottfried Märkl\*, Gui Yu Jin und Ernst Silbereisen

Von den λ<sup>3</sup>-Phospha-alkenen und aromatischen λ<sup>3</sup>-Phosphor-Heterocyclen sind bisher nur wenige bzw. keine Cycloadditionen unter Beteiligung der Gruppe —P=C— beschrieben worden.

[\*] Prof. Dr. G. Märkl, G. Yu Jin, E. Silbereisen  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

Die erste Cycloaddition eines offenkettigen Phospha-alkens gelang unseres Wissens *Bickelhaupt* et al. mit der Umsetzung von *P*-Mesityl(diphenylmethyl)phosphan mit Mesitylnitriloxid als 1,3-Dipol<sup>[8,9]</sup>.

Wir berichten nunmehr erstmals über [2+4]-Cycloadditionen von *P*-Chlor( $\alpha$ -trimethylsilylbenzyliden)phosphan **1**<sup>[13]</sup> und dem daraus entstehenden Benzylidinphosphan (2-Phenylphosphaethin) **5** und  $\alpha$ -Pyrone **2** und Cyclopentadienone **8**.

Die  $\alpha$ -Pyrone reagieren mit **1** in Gegenwart von KF/[18]Krone-6 bei 220 °C im Bombenrohr (unverdünnt oder in *o*-Dichlorbenzol) zu den  $\lambda^3$ -Phosphorinen **3**.

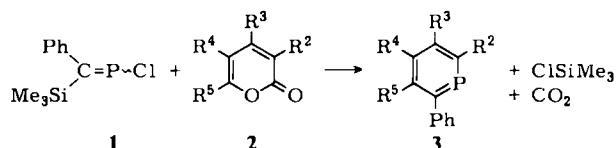
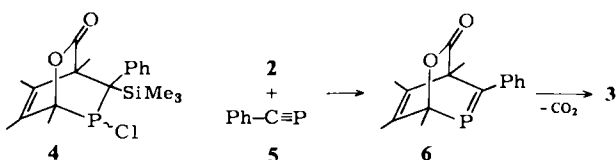


Tabelle 1.  $\lambda^3$ -Phosphorine **3** aus Methylenephosphanen **1** (via **5**) und  $\alpha$ -Pyrone **2** (Molverhältnis 1:1) [22] (Auszug).

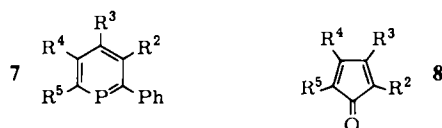
Verb.	R <sup>2</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	Fp [°C]	Ausb. [%] [a]
<b>3a</b> [21]	Ph	Ph	Ph	Ph	252–255	16
<b>3b</b>	H	Ph	Ph	Ph	172–175	9
<b>3c</b> [21]	H	Ph	H	Ph	130–132	14
<b>3d</b> [b]	H	Ph	Ph	H	164–165	16
<b>3e</b>	H	H	H	Ph	Öl	10

[a] Bezogen auf eingesetztes **2**, von dem sich ein Teil zurückgewinnen läßt.  
[b] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.52 (d, H-2, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 38 Hz), 7.88 (d, H-5, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 6 Hz), 6.67–7.58 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

Die Reaktionsbedingungen lassen annehmen, daß sich nicht die Diels-Alder-Cycloaddukte **4** bilden, sondern daß sich **1** zunächst in das kürzlich von *Appel* et al.<sup>[14]</sup> (durch Thermolyse von **1** bei 800 °C) synthetisierte, bis –50 °C stabile **5** umwandelt. **5** und **2** reagieren über die Cycloaddukte **6** zu **3**. Isomere vom Typ **7** wurden nicht gefunden.



Mit dieser Methode wurden erstmals 2,3-disubstituierte, 2,4,5-trisubstituierte und 2,3,4,5-tetrasubstituierte  $\lambda^3$ -Phosphorine **3** zugänglich (Tabelle 1).



Analog den  $\alpha$ -Pyrone **2** reagieren die Cyclopentadienone **8** mit **5** unter Eliminierung von CO zu pentasubstituierten  $\lambda^3$ -Phosphorinen (z. B. **3f**, R<sup>2</sup> = R<sup>5</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Fp = 182–184 °C; **3g**, R<sup>2</sup> = R<sup>5</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Fp = 179 °C).

Eingegangen am 28. September 1981,  
in veränderter Fassung am 22. März 1982 [Z 85]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 881–892

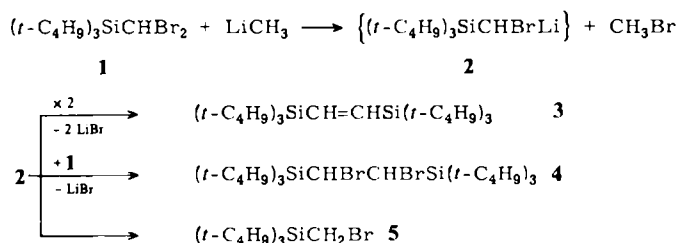
- [8] Th. C. Klebach, R. Lourens, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 4886.  
[9] F. Bickelhaupt, persönliche Mitteilung.  
[13] R. Appel, W. Westerhaus, *Angew. Chem.* 92 (1980) 578; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 556.  
[14] R. Appel, G. Maier, H. P. Reisenauer, A. Westerhaus, *Angew. Chem.* 93 (1981) 215; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 197.  
[21] F. Lieb, Dissertation, Universität Würzburg 1969.  
[22] Unter Mitwirkung von G. Dorfmeister und I. Trötsch.

## Sterisch überladene Ethane und Ethene aus Tri-*tert*-butylsilylmethyl-Carbenoiden\*\*

Von *Manfred Weidenbruch\** und *Hermann Flott*

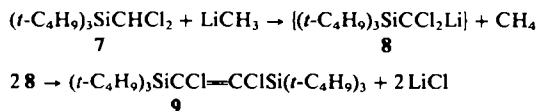
Ethane<sup>[1]</sup> und Ethene<sup>[2]</sup> mit sperrigen Substituenten eignen sich als Modelle zur Untersuchung ungewöhnlicher Bindungsverhältnisse, die sich beispielsweise in großen Atomabständen, aufgeweiteten Bindungswinkeln, unerwarteten Konformationen und Verdrillung der CC-Doppelbindung äußern können. Mit der Einwirkung von Methylolithium auf Tri-*tert*-butyl(dihalogenmethyl)silane haben wir einen einfachen Zugang zu 1,2-Disilyl-Derivaten dieser Verbindungsklassen gefunden.

So reagiert Tri-*tert*-butyl(dibrommethyl)silan **1**<sup>[3]</sup> mit Methylolithium über das Carbenoid **2** zu (*E*)-Bis(tri-*tert*-butylsilyl)ethen **3**; daneben entstehen 1,2-Dibrom-1,2-bis(tri-*tert*-butylsilyl)ethan **4** und (Brommethyl)tri-*tert*-butylsilan **5**<sup>[4]</sup>.



Ein weiterer Weg zu **3** ist die partielle Lithiierung von **4** unter intramolekularer LiBr-Eliminierung. Erneute Einwirkung von Methylolithium auf **5** ergibt 1,2-Bis(tri-*tert*-butylsilyl)ethan.

Anders als **1**, das ausschließlich Br gegen Li austauscht, reagiert sein Dichlor-Analogon **7**<sup>[3]</sup> mit Methylolithium bevorzugt unter H/Li-Austausch über das Carbenoid **8** zu (*E*)-1,2-Bis(tri-*tert*-butylsilyl)-1,2-dichlorethen **9**.



Die Röntgen-Strukturanalyse (Fig. 1) von **4** zeigt exemplarisch die ungewöhnlichen Bindungsverhältnisse in den hergestellten sterisch überladenen Ethanen und Ethenen.

- [\*] Prof. Dr. M. Weidenbruch, Dr. H. Flott  
Fachbereich Chemie der Universität  
Ammerländer Heerstraße 67–99  
D-2900 Oldenburg (Korrespondenzadresse)  
und Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule  
D-5100 Aachen  
[\*\*] Siliciumverbindungen mit starken intramolekularen sterischen Wechselwirkungen, 12. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 11. Mitteilung: M. Weidenbruch, R. Rankers, *J. Organomet. Chem.* 198 (1980) 29.