

Abb. 4. Eichkurve für die IR-spektroskopische Bestimmung des α -Chymotrypsingehalts in Trägerkatalysatoren (vgl. Abb. 2). WE bedeutet willkürliche Einheiten (siehe Text)

Tabelle 1. Vergleich des nach der Einwaage zu erwartenden Enzymgehalts mit dem IR-spektroskopisch nachgewiesenen Enzymgehalt.

Enzymgehalt [Gew.-%] nach Einwaage	Enzymgehalt [Gew.-%] IR-spektroskopisch
1	1.3
5	4.8
8	7.7
10	9.9
15	14.5

dung 5 ermittelten Enzymgehalte des Frischkontakte und der gebrauchten Kontakte sind zusammen mit anderen Werten in Tabelle 2 wiedergegeben.

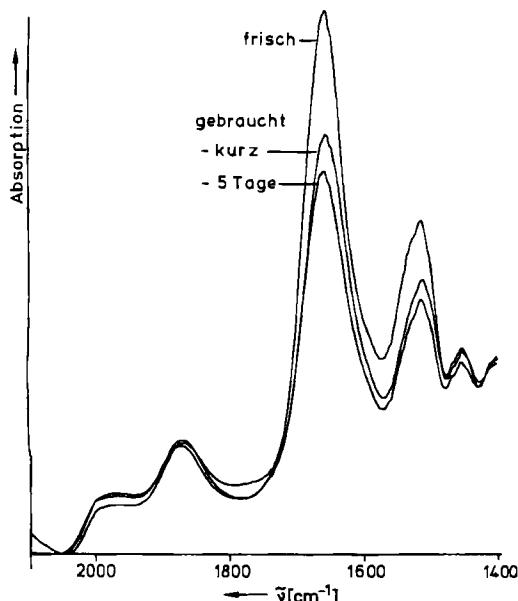


Abb. 5. Vergleich der IR-Spektren von frischen und gebrauchten Katalysatoren (vgl. Abb. 2 und Abb. 5).

Tabelle 2. Enzymverlust während der Reaktion (siehe Abb. 5 und Text).

Katalysator	Gebrauchszeit [h]	Enzymgehalt [Gew.-%]	Verbliebenes Enzym [%] [a]
Frischkontakt I	—	9.5	
	1	7.2	74.5
	120	7.0	72.1
Frischkontakt II	—	10.3	
	120	6.8	66.1

[a] Bezogen auf Enzymgehalt des Frischkontakte.

Diese Werte zeigen deutlich, daß während des Gebrauchs ein Enzymverlust eintritt. Aus Messungen an gebrauchten Katalysatoren geht hervor, daß die katalytische Aktivität im gleichen Maße wie der Enzymgehalt abnimmt; demnach ist der Aktivitätsverlust in erster Linie auf einen Enzymverlust und nicht auf eine Desaktivierung zurückzuführen. – Der Katalysator wurde in einem kontinuierlich betriebenen Festbettreaktor mit Durchflußgeschwindigkeiten von $SV \geq 400 \text{ h}^{-1}$ eingesetzt. Der starke anfängliche Aktivitätsabfall ist sehr wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß aufgrund der hohen Durchflußgeschwindigkeiten und der damit verbundenen Scherkräfte Protein an der äußeren Hülle des Trägerkorns abgelöst wird.

Eingegangen am 30. Januar,
veränderte Fassung am 5. März 1987 [Z 2080]

[1] G. M. Whitesides, C.-H. Wong: *Angew. Chem.* 97 (1985) 617; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 617.

[2] J. B. Jones, C. J. Sih, D. Perlman: *Applications of Biochemical Systems in Organic Chemistry, Part I*, Wiley, New York 1976, S. 116.

Photooxidation von 2,5-Dimethyl-2,3,4-hexatrien – Matrixisolation eines Trisdioxetans**

Von Wolfram Sander* und Andreas Patyk

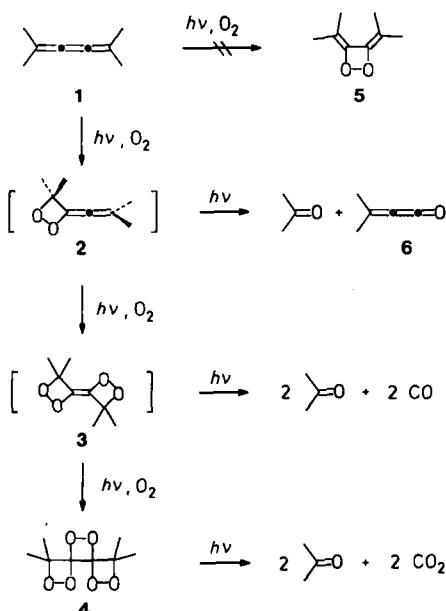
Photooxidationen von Verbindungen mit reaktiven Doppelbindungen mit Singulett-Sauerstoff, die zu Dioxetanen oder Produkten vom En-Typ führen, sind gut untersucht^[1]. Nur wenig ist aber über die direkte Photoreaktion von Olefinen mit Triplett-Sauerstoff bekannt^[2]. Die meisten ungesättigten Verbindungen werden langsam oxidiert, wenn sie Licht und Luft ausgesetzt sind (Autoxidation), manche Cumulene sind dagegen sehr reaktiv. Von 2,5-Dimethyl-2,3,4-hexatrien (Tetramethylbutatrien 1) zum Beispiel ist bekannt, daß es an Luft schnell zu einem sauerstoffhaltigen Polymer reagiert^[3]. Daher haben wir 1 als Modellverbindung für eine Untersuchung der Photooxidation reaktiver Olefine gewählt. Um die ersten Reaktionsschritte untersuchen zu können und um Radikalkettenreaktionen und andere intermolekulare Reaktionen zu vermeiden, haben wir bei tiefen Temperaturen (10–40 K) in Argon-Sauerstoff-Matrizes gearbeitet.

[*] Dr. W. Sander, A. Patyk
Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[**] Wir danken Professor R. Gleiter, Heidelberg, für die Unterstützung dieser Arbeit und Professor O. L. Chapman, Los Angeles, CA (USA), für hilfreiche Diskussionen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

Bei 10 K in einer Ar-Matrix isoliertes **1**^[4] zeigt im UV-Spektrum zwei Absorptionsmaxima bei $\lambda=256$ und 278 nm und keine Absorption im Bereich des sichtbaren Lichts. Bei längerer Bestrahlung der Ar-Matrix mit einer Quecksilberhochdrucklampe durch Quarzoptik ($\lambda>230$ nm) entstanden keine im UV/VIS- oder IR-Spektrum beobachtbaren Photoprodukte.

In O₂-haltigen Matrices (1–100% O₂) wurden Oxidationsprodukte schon bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht (Interferenzfilter, $\lambda=543\pm 10$ nm) gebildet. Die UV/VIS-Spektren von **1** in einer O₂-Matrix zeigen ein breites Maximum bei $\lambda\approx 250$ nm mit einer Schulter, die bis weit in den sichtbaren Spektralbereich reicht. Die Photooxidation von **1** bei $\lambda=543$ nm kann entweder durch die Anregung eines Contact-Charge-Transfer(CCT)-Komplexes $^3[1^{\bullet}\cdots O_2^{\bullet}]^{[2b]}$ oder durch die direkte Anregung eines Singulett-Triplett-Übergangs von **1**^[5] erklärt werden. Diese normalerweise wenig wahrscheinlichen Übergänge sind in O₂-Matrices durch die magnetischen Wechselwirkungen mit Triplett-O₂ erlaubt^[5]. Direkte Singulett-Triplett-Übergänge organischer Verbindungen in O₂-Matrices sind spektroskopisch bei sehr hohen Substanz/O₂-Verhältnissen ($>1/10$) beobachtet worden^[5]. Für Matrixisolationsexperimente wird aber üblicherweise ein Verhältnis von $<1/500$ gewählt; daher war es nicht möglich, diese Übergänge spektroskopisch zu beobachten. Die ähnliche Photooxidation eines Olefins (2,3-Dimethyl-2-butene) mit sichtbarem Licht in einer O₂-Matrix wurde kürzlich beschrieben^[2b]. Die Reaktion wird dort mit der Anregung eines CCT-Komplexes erklärt.



Schema 1.

Die Zusammensetzung der bei der Photooxidation von **1** gebildeten Produkte hing vom O₂-Gehalt der Matrix und von der zur Bestrahlung verwendeten Wellenlänge ab. Bei O₂-Konzentrationen zwischen 10 und 100% entstand mit $\lambda=543$ nm hauptsächlich das Photoprodukt **4** (Abb. 1). Dies ist sehr labil und fragmentiert sowohl bei Bestrahlung (langsam bei $\lambda>500$ nm, schnell bei $\lambda>300$ nm) als auch beim Aufwärmen der Matrix von 10 auf 40 K und Verdampfen der Matrix zu Aceton und CO₂ (siehe Schema 1).

Die intensivste Bande im IR-Spektrum von **4** (Abb. 1) ist eine breite Bande bei $\tilde{\nu}=1293\text{ cm}^{-1}$ ^[6]. Diese Bande zeigt eine Isotopenverschiebung von ca. 2–5 cm⁻¹, wenn die Experimente in Ar/¹⁸O₂-Matrices durchgeführt werden^[7]. Die Lage der Bande und die Größe der Isotopenverschiebung ist typisch für C–O-Streckschwingungen^[8].

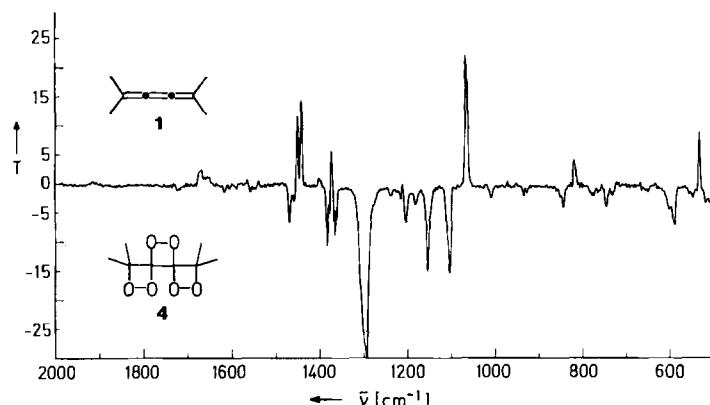


Abb. 1. IR-Differenzspektrum der Photooxidation von **1** in einer Ar/O₂-Matrix (20% O₂) bei 10 K. Die Matrix wurde mit $\lambda=543$ nm bestrahlt (Interferenzfilter, Osram-HBO-200W-Quecksilberhochdrucklampe). Oberer Teil: nach der Bestrahlung verschwundene IR-Banden von **1**. Unterer Teil: neu aufgetretene Banden des Trisdioxetans **4**. T = Transmission.

Andere Banden mit deutlichen Isotopenverschiebungen sind die bei $\tilde{\nu}=1154$ ($\Delta\tilde{\nu}=20\text{ cm}^{-1}$) und 1103 cm^{-1} (48 cm^{-1}). Letztere Bande kann einer O–C–O-Streckschwingung des Gerüsts von **4** zugeordnet werden^[9]. In den für Carbonylverbindungen ($1650\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$) und Cumulen ($1800\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$) typischen Bereichen des IR-Spektrums wurden keine Banden gefunden.

Auf der Basis der identifizierten Zerfallsprodukte und der IR-Daten schließen wir, daß Verbindung **4** die Struktur eines Trisdioxetans hat^[10]. Ein weiteres Argument für diese Struktur folgt aus dem Isotopenmuster des CO₂, das bei der Fragmentierung von nur teilweise mit ¹⁸O markiertem **4** entsteht: Wenn eine 1:1-Mischung von ¹⁶O₂ und ¹⁸O₂ in Ar zur Synthese von **4** verwendet wird, erhält man durch Bestrahlung mit kurzwelligem Licht ($\lambda>300$ nm) C¹⁶O₂, C¹⁶O¹⁸O und C¹⁸O₂ im Verhältnis 1:2:1. Dies bestätigt, daß die beiden Sauerstoffatome in einem CO₂-Molekül von verschiedenen O₂-Molekülen stammen. Andere denkbare Fragmentierungsprodukte von **4** wie Peroxylactone^[12] können aufgrund der IR-Daten ausgeschlossen werden.

Versuche, Chemilumineszenz während der thermischen Fragmentierung von **4** zu beobachten, schlugen fehl. In Kontrollexperimenten mit Ketonen wurde festgestellt, daß der hohe O₂-Gehalt ($>5\%$), der zur Synthese von **4** notwendig ist, ausreicht, um die Phosphoreszenz der Ketone vollständig zu quenchern.

Bei niedrigeren O₂-Konzentrationen (1–10%) wurde durch Bestrahlung mit langwelligem Licht ein zweites Photoprodukt gebildet (langsam bei $\lambda=543$ nm, schnell bei $\lambda>500$ nm). Dieses Photoprodukt weist eine sehr intensive IR-Bande bei $\tilde{\nu}=2100\text{ cm}^{-1}$ auf und wurde durch Vergleich mit einer matrixisolierten authentischen Probe als 3-Methyl-1,2-butadien-1-on (Dimethylpropadienon **6**) identifiziert^[13]. Die wahrscheinlichste Vorstufe von **6** ist das Dioxetan **2** (Schema 1), das im IR-Spektrum eine Allenbande bei $\tilde{\nu}\approx 1900\text{ cm}^{-1}$ zeigen sollte. Eine solche Bande wurde allerdings in unseren Experimenten, unabhängig von den gewählten Bedingungen, nie beobachtet. Bestrahlung von **6** mit kurzwelligem Licht ($\lambda>300$ nm) ergab CO,

Spuren von Kohlenstoffsuboxid und andere, nicht identifizierte Photooxidationsprodukte. Dimethylketen, das zu erwartende Endprodukt der Fragmentierung des zu 2 isomeren Dioxetans 5, wurde nicht beobachtet. Daraus schließen wir, daß das erste O_2 -Molekül bevorzugt eine terminale Doppelbindung von 1 angreift, so daß 2 entsteht, und sich nicht an die zentrale Bindung zu 5 addiert (Schema 1).

Das zweite O_2 -Molekül kann 2 entweder an der exocyclischen Doppelbindung des Dioxetanrings oder an der terminalen Doppelbindung angreifen. Das im ersten Fall entstehende Bisdioxetan sollte in Aceton, CO_2 und Dimethylketen (das nicht gefunden wurde) fragmentieren. Im zweiten Fall entsteht das Bisdioxetan 3, das in Aceton und CO fragmentieren sollte. Der einzige Hinweis auf das Auftreten von 3 ist die Bildung geringer Mengen CO bei der Bestrahlung mit kurzwelligem Licht ($\lambda > 300$ nm) unter Bedingungen ($> 10\% O_2$), unter denen nur Spuren von 6 gebildet werden. Obwohl 3 die wahrscheinliche Quelle für das CO ist, war es nicht möglich, diese Verbindung neben dem in großem Überschuß vorhandenen 4 spektroskopisch zu identifizieren.

Interessanterweise reagiert 1 auch bei längerer Bestrahlung ($\lambda > 500$ nm) in Matrices aus 100% O_2 nicht vollständig. Nach einer schnellen Startphase (ca. 30 min) sinkt die Geschwindigkeit der Photooxidation, und nach einigen Stunden kommt die Reaktion völlig zum Stillstand. Ein Aufwärmen der Matrix auf 40 K und Wiederabkühlen auf 10 K führt zu weiterer Photoreaktivität. Dies zeigt, daß die Bildung der Dioxetane 2, 3 oder 4 eine wohldefinierte Orientierung der O_2 -Moleküle relativ zu 1 erfordert.

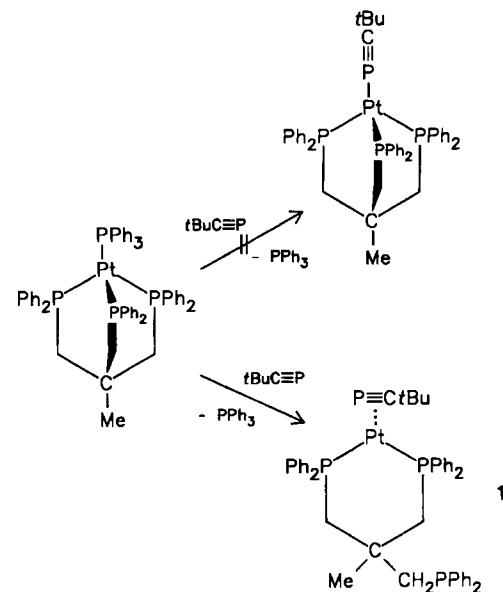
Eingegangen am 5. Januar,
veränderte Fassung am 24. Februar 1987 [Z 2036]

- [1] A. A. Frimer (*Singlet Oxygen in Peroxide Chemistry*) in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of Functional Groups, Peroxides*, Wiley, New York 1983.
- [2] a) C. L. Pedersen, C. Lohse, *Tetrahedron Lett.* 1978, 3141; b) S. Hashimoto, A. Akimoto, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 529.
- [3] L. Skattebol, *Tetrahedron* 21 (1965) 1357.
- [4] 1 wurde durch Umsetzung von 2,5-Dichlor-2,5-dimethyl-3-hexin mit Zn erhalten: H. Gotthardt, R. Jung, *Chem. Ber.* 118 (1985) 3438.
- [5] A. J. Rest, K. Salisbury, J. R. Sodeau, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 1977, 265, 1396.
- [6] Die IR-Spektren wurden mit einem Spektrometer vom Typ Perkin-Elmer-PE580 aufgenommen (Auflösung 1.7 cm^{-1}). Manche dem Trisdioxetan 4 zugeordnete Banden zeigen bei Erhöhung der O_2 -Konzentration von 5 auf 100% Matrixeffekte bis zu $\Delta\tilde{\nu} = 5\text{ cm}^{-1}$. Nach Aufwärmen der Matrix auf 40 K und erneutem Abkühlen auf 10 K war die breite Bande bei 1293 cm^{-1} in zwei Banden bei 1304 und 1291 cm^{-1} aufgespalten. Dies kann am besten mit einer thermischen Reorientierung der Matrixkäfige, die zur thermodynamisch stabilen Anordnung führt, erklärt werden. 4: IR (90% Ar, 10% O_2 , 10 K): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2998\text{ s}, 1468\text{ m}, 1383\text{ m}, 1293\text{ s}, 1154\text{ m}, 1110\text{ m}, 1103\text{ m}, 746\text{ w}, 589\text{ w}, 547\text{ w}$.
- [7] [^{18}O]-4: IR (90% Ar, 10% $^{18}\text{O}_2$, 10 K): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2998\text{ s}, 1462\text{ m}, 1380\text{ m}, 1289\text{ br s}, 1134\text{ m}, 1055\text{ m}, 718\text{ w}, 580\text{ w}$.
- [8] S. Pinchas, I. Laulicht: *Infrared Spectra of Labelled Compounds*, Academic Press, New York 1971, S. 238 ff.
- [9] Die Zuordnung der Bande bei $\tilde{\nu} = 1103\text{ cm}^{-1}$ zu einer Acetalgruppe basiert auf folgenden Überlegungen: Die große Isotopenverschiebung von 48 cm^{-1} kann nur dadurch erklärt werden, daß zwei ^{18}O -Atome an dieser Schwingung beteiligt sind (maximales $\Delta\tilde{\nu}$ für einen zweiatomigen C—O-Oszillator bei 1103 cm^{-1} : 27 cm^{-1}); Acetale zeigen eine Reihe starker Banden zwischen 1070 und 1190 cm^{-1} : E. D. Bergman, S. Pinchas, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 71 (1952) 161.
- [10] Für 4 sind drei Stereoisomere möglich: zwei Enantiomere mit C_2 -Symmetrie und ein Diastereomer mit C_s -Symmetrie. Wegen nichtbindender Wechselwirkungen zwischen zwei Methylgruppen ist das C_s -Isomer nach einer MNDO[11]-Rechnung um 8 kcal/mol weniger stabil als das C_2 -Isomer.
- [11] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4899.
- [12] W. Adam (*Four-membered Ring Peroxides*) in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of Functional Groups, Peroxides*, Wiley, New York 1983.
- [13] Für die authentische Probe wurde 6 durch Vakuumblitzpyrolyse aus 2-Methyl-1-propen-1,1-dicarbonsäure erzeugt: R. F. C. Brown, F. W. Eastwood, K. J. Harrington, *Aust. J. Chem.* 27 (1974) 2373.

Erste Beispiele für Komplexe mit η^1 -gebundenen Phosphaalkinen – Synthese sowie Kristall- und Molekülstruktur von *trans*-[Mo(AdC≡P)₂(Et₂PCH₂CH₂PEt₂)₂] (Ad = Adamantyl)**

Von Peter B. Hitchcock, Mohd Jamil Maah,
John F. Nixon*, Jalal A. Zora, G. Jeffery Leigh und
Mohamad Abu Bakar

In einer Reihe von Veröffentlichungen^[1,2] haben wir das breite Spektrum der Koordinationsmöglichkeiten von Phosphaalkinen $RC\equiv P$ ($R = t\text{Bu}$ oder Adamantyl (Ad)) beschrieben. UV-photoelektronenspektroskopische Studien an $RC\equiv P$ ($R = H, F, Me, Ph, t\text{Bu}$) ergaben, daß das HOMO π -Charakter hat und daß das Orbital des einsamen Elektronenpaares am P-Atom beträchtlich niedrigere Energie hat. Es wundert deshalb nicht, daß für die Koordination von Phosphaalkinen an Übergangsmetallatomen bisher nur der η^2 -Typ gefunden wurde^[3]. Wir hatten früher versucht^[2a], die η^1 -Koordination von Phosphaalkinen an ein Metallatom durch Umsetzung von $[\text{Pt}(\text{triphos})(\text{PPh}_3)]$ (triphos = $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_3\text{CMe}$) mit $t\text{BuC}\equiv\text{P}$ zu bewerkstelligen; dabei war jedoch nur der η^2 -Phosphaalkin-Komplex 1 entstanden (Schema 1).



Schema 1.

Wir berichten nun über die Synthese von 2–7, den ersten η^1 -Phosphaalkin-Komplexen (Schema 2). Sie können leicht durch N_2 -Verdrängung aus den entsprechenden N_2 -Komplexen *trans*-[M(N₂)₂(R₂PCH₂CH₂PR₂)₂] (M = Mo, W)^[4,5] hergestellt werden (Schema 2). Für das Vorliegen der Komplexe 2–7 sprechen ihre ³¹P{¹H}-NMR-Spektren, die den typischen Habitus von AA'BB'X- bzw. A₄X₂-Spin-

- [*] Prof. Dr. J. F. Nixon, Dr. P. B. Hitchcock, M. J. Maah, Dr. J. A. Zora
School of Chemistry and Molecular Sciences, University of Sussex
Brighton BN1 9QJ, Sussex (Großbritannien)
- Prof. Dr. G. J. Leigh, Dr. M. A. Bakar
AFRC Unit of Nitrogen Fixation, University of Sussex
Brighton BN1 9RQ, Sussex (Großbritannien)
- [**] Diese Arbeit wurde vom britischen Science and Engineering Research Council (SERC), der malaysischen Regierung (Stipendium für M. J. M. und M. A. B.) und der Universität von Basrah, Irak (Stipendium für J. A. Z.) gefördert.