

14.729(3), $c = 12.428(2)$ Å, $\alpha = 110.43(1)$, $\beta = 90.45(1)$, $\gamma = 62.93(1)$ °, $V = 2134.1(6)$ Å³, $Z = 1$; 5998 beobachtete Reflexe ($I > 3\sigma(I)$), 460 verfeinerte Parameter. $R = 0.040$ [15c]. c) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56196, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

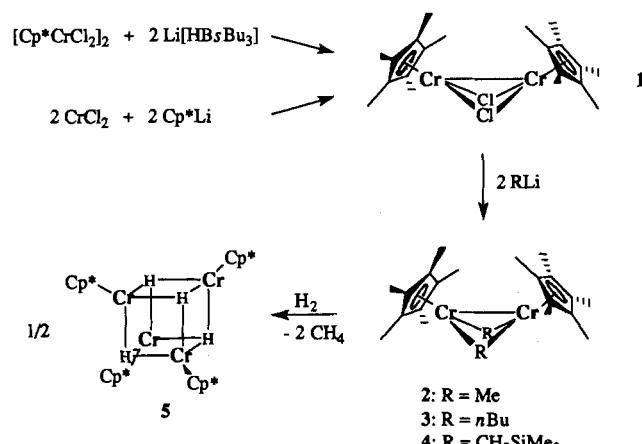
- [16] G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty, *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 2 Pergamon, Oxford, 1987, S. 579–593.
 [17] a) R. Hesse, U. Aava, *Acta Chem. Scand.* 1970, 24, 1355; b) P. Jennische, R. Hesse, *ibid.* 1971, 25, 423.
 [18] a) I. G. Dance, *Polyhedron* 1986, 5, 1037; b) P. J. Blower, J. R. Dilworth, *Coord. Chem. Rev.* 1987, 76, 121.
 [19] T. Shibahara, H. Akashi, H. Kuroya, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 3313.

$\{\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu_3\text{-H})\}_4$ – ein paramagnetisches Chromhydrid mit Cubanstruktur**

Von Robert A. Heintz, Brian S. Haggerty, Hong Wan, Arnold L. Rheingold und Klaus H. Theopold*

Im Zuge unserer Forschung an paramagnetischen metallorganischen Chrom(III)-Verbindungen^[1] waren viele Versuche zur Herstellung von Hydridkomplexen erfolglos. Wir haben nun aber eine neue Klasse von elektronenarmen Alkylchrom(II)-Verbindungen entdeckt, die leicht mit Wasserstoff reagieren und ungewöhnliche paramagnetische Chromhydride liefern^[2]. Hier beschreiben wir deren Herstellung, Strukturbestimmung und ungewöhnliche magnetische Eigenschaften^[3].

Die Umsetzung von $\{(\text{Cp}^*\text{CrCl}_2)_2\}$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) mit zwei Äquivalenten $\text{Li}[\text{HBsBu}_3]$ in THF lieferte das Reduktionsprodukt $\{\text{Cp}^*\text{Cr}^{\text{II}}(\mu\text{-Cl})\}_2$ **1** anstatt des erhofften Komplexes $\{\text{Cp}^*\text{Cr}^{\text{III}}(\text{HCl})\}_2$. Solcherart auf diese einfache Ausgangsverbindung für die Chemie von Organometallverbindungen des zweiwertigen Chroms aufmerksam gemacht^[4], haben wir **1** auch in direkter Umsetzung von Cp^*Li und CrCl_2 in 65% Ausbeute herstellen können (Schema 1). Die Kri-



Schema 1.

[*] Prof. Dr. K. H. Theopold, Robert A. Heintz, B. S. Haggerty, Prof. Dr. A. L. Rheingold

Department of Chemistry and Biochemistry
University of Delaware
Newark, DE 19716 (USA)

Hong Wan
Department of Physics and Astronomy, University of Delaware (USA)

[**] Diese Arbeit wurde durch die National Science Foundation (CHE-9096251) und die University of Delaware gefördert. Wir danken Prof. H. Hope (University of California at Davis) für Röntgenbeugungsmessungen an $\{\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu_3\text{-H})\}_4$ bei tiefer Temperatur und Prof. G. Hadjipanayis (University of Delaware) für die Benutzung seines SQUIDS.

stallstrukturanalyse bestätigte den zweikernigen Komplex **1** mit C_{2v} -Pseudosymmetrie und einem Cr-Cr-Abstand von 2.642(2) Å als Produkt. Das effektive magnetische Moment μ_{eff} dieser Verbindung ist temperaturabhängig und steigt bis auf $2.0 \mu_{\text{B}}$ bei Raumtemperatur an. Dieses Verhalten ist in Einklang mit dem Vorliegen eines gewissen Metall-Metall-Bindungsanteils.

1 war leicht zu alkylieren und bildete dabei eine Reihe von außerordentlich elektronenarmen Alkylchrom(II)-Komplexen der Zusammensetzung $\{[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu\text{-R})]\}_2$ **2–4** (Schema 1). Am Methylkomplex **2** wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Wie erwartet, führte der Austausch der 3-Zentren/4-Elektronen-Chlorobücken gegen 3-Zentren/2-Elektronen-Methylbrücken zu einer erheblichen Verkürzung des Cr-Cr-Abstandes (2.263(3) Å)^[5]. Die Verstärkung der Metall-Metall-Wechselwirkung beeinflusst auch das magnetische Verhalten von **2**; μ_{eff} für den Zweikernkomplex erreicht nur 0.92 μ_{B} bei Raumtemperatur. Auch die vergleichsweise niedrige Reaktivität der Verbindung belegt das Vorliegen einer starken Metall-Metall-Bindung. **2** ist bis zu 100 °C in Lösung stabil und reagiert nicht mit Ethylen unter milden Bedingungen; obwohl **2** bei der Umsetzung mit Bis(dimethylphosphino)ethan (dmpe) letztlich den bekannten Komplex $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{dmpe})\text{CH}_3]$ liefert^[1b], so verläuft diese Reaktion doch sehr langsam (einige Stunden bei Raumtemperatur). **2** ist einer der wenigen Chrom(II)-Komplexe, die auch ohne carboxylatartige Brückenliganden eine Cr-Cr-Mehrfachbindung aufweisen^[6].

Alkylchrom(III)-Komplexe reagieren unserer Erfahrung nach nicht mit Wasserstoff; **2** hingegen setzt sich bei Raumtemperatur langsam mit H_2 unter Freisetzung von Methan und Bildung eines schwarzen paramagnetischen Niederschlags um. Elementaranalyse und IR-Spektrum dieses Pulvers ließen die Koordination von Cp^* -Liganden vermuten. Nach einigen Versuchen konnten wohlgeformte Kristalle der Verbindung aus heißem Toluol erhalten werden; wegen einer Fehlordnung, die wahrscheinlich durch ein Übergitter verursacht wurde, konnte jedoch nur eine grobe Struktur ermittelt werden^[7]. Diese Schwierigkeit tritt bei Verwendung des EtMe_4C_5 -anstelle des Cp^* -Liganden nicht auf. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ist in Abbildung 1 gezeigt^[8]; die Produkte der Hydrierung von **2** und **2'** (mit EtMe_4C_5 -Ligand) sind demnach vierkernige Chromhydride der Zusammensetzung $\{[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu_3\text{-H})\}_4$ **5** bzw. $\{[\{\eta^5\text{-EtMe}_4\text{C}_5\}\text{Cr}(\mu_3\text{-H})\}_4\}$ **5'** (die Schweratomgruppierungen von **5** und **5'** waren weitgehend identisch). Jedes Molekül von **5'** hat eine kristallographische Spiegelebene durch die

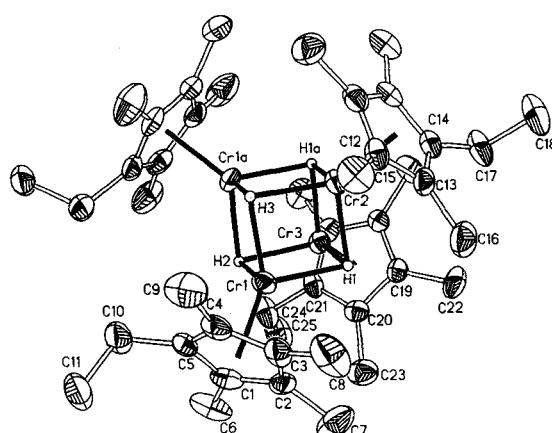


Abbildung 1. Die Molekülstruktur von $\{(\text{EtMe}_4\text{C}_5)\text{Cr}(\mu_3\text{-H})\}_4$ **5'**. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Cr1-Cr1a 2.722(2), Cr1-Cr2 2.715(1), Cr1-Cr3 2.716(2), Cr2-Cr3 2.703(2), Mittelwert Cr-H 1.969 (1.894–2.014), Mittelwert Cr-C 2.267; Mittelwert H-Cr-H 92.7 (88.9–94.3).

Positionen Cr2, Cr3, H2 und H3. Das Grundgerüst des Komplexes ist ein recht regelmäßiger Würfel, dessen Ecken abwechselnd Cr- und H-Atome besetzen. Der mittlere Cr-Cr-Abstand von 2.715 Å ist lang im Vergleich zu dem der Komplexe **2** und **1**; die Verteilung der sechzehn verfügbaren d-Elektronen auf sechs gleichwertige Metall-Metall-Wechselwirkungen macht Metall-Metall-Mehrfachbindungen wahrscheinlich unmöglich. Der Cr-Cr-Abstand ist auch größer als der Co-Co-Abstand im isostrukturellen Komplex $\{[\text{CpCo}(\mu_3\text{-H})_4]\}$ (2.467 Å)^[9]. Dieser „gesättigte“ Komplex hat angeblich eine Metall-Metall-Einfachbindung^[10], so daß **5'** (und **5**) am besten ohne Metall-Metall-Bindung beschrieben werden sollte. Die Hydridoliganden wurden bei der Röntgenstrukturanalyse gefunden und ihre Positionen verfeinert. Obwohl die Röntgenstrukturparameter von Wasserstoffatomen notwendigerweise ungenau sind, so besteht dennoch kein Zweifel an der Überdachung der vier Flächen des Cr₄-Tetraeders mit Hydridoliganden.

Angesichts der weiten Spanne von Metall-Metall-Abständen in mehrkernigen Chromverbindungen und der anhaltenden Diskussion über Metall-Metall-Bindungen in solchen Komplexen^[6b], haben wir die magnetischen Eigenschaften von **5** untersucht. Abbildung 2 zeigt die Ergebnisse von Mes-

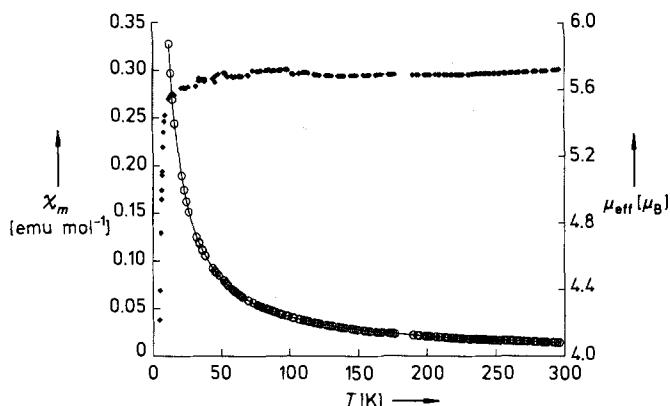


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität (χ_m , korrigiert für Diamagnetismus und temperaturunabhängigen Paramagnetismus, offene Kreise) und des effektiven magnetischen Moments (μ_{eff} pro Cr₄-Cluster, gefüllte Quadrate) von **5**. Die durchgezogene Linie zeigt die Übereinstimmung der χ_m -Daten mit dem Curie-Weiss-Gesetz [11].

sungen der magnetischen Suszeptibilität von Komplex **5** mit Hilfe einer Faradaywaage. Unerwarteterweise zeigt der Komplex fast idealen Curie-Paramagnetismus^[11]. Das effektive magnetische Moment ist im Bereich zwischen Raumtemperatur und 15 K konstant ($\mu_{\text{eff}} = 5.7 \mu_B$ oder $2.85 \mu_B$ pro Chromatom). Dieser Wert ist zweideutig: Er kann entweder als das Vorliegen von vier Cr^{II}-Ionen ohne jede Austauschwechselwirkung interpretiert werden ($S = 1$, Spin-only-Moment $2.83 \mu_B$) oder aber als μ_{eff} eines Komplexes mit mehrfach entartetem Grundzustand ($S = 2$, verstärkt durch einen Bahnbeitrag), verursacht durch zufällige Entartung mehrerer MOs. Sättigungsmagnetisierungsmessungen^[1,2] an **5** in starken Magnetfeldern ($H < 55 \text{ kOe}$) bei $T = 4.0 \text{ K}$ belegten den letzteren und wahrscheinlicheren Erklärungsversuch. Unter diesen Bedingungen, die zur völligen Gleichrichtung aller Spinnmomente führen, stimmt das magnetische Moment der Probe mit vier ungepaarten Elektronen pro Cr₄-Molekül überein.

Im Elektronenspektrum von **5** dominiert eine sehr intensive Absorption unterhalb von 400 nm; zusätzlich werden zwei deutlich erkennbare Schultern von wesentlich geringerer Ex-

tinktion bei ca. 480 und 980 nm beobachtet. Obwohl die geringe Löslichkeit von **5** die Charakterisierung durch NMR-Spektroskopie verhindert, so zeigt das ¹H-NMR-Spektrum der analogen Verbindung **5'** in C₆D₆ deutlich die Signale für die EtMe₄C₅-Gruppe ($\delta = 7.9$ (6 H), 7.2 (6 H), 3.4 (2 H), 1.1 (3 H) Halbwertsbreite: 18–65 Hz); die Signale sind breit, aber im normalen Resonanzbereich. Zu unserer Überraschung konnten wir sogar ein ¹³C-NMR-Spektrum von **5'** aufnehmen, das die zu erwartenden sieben Resonanzsignale ($\delta = 119.7$, 114.7, 111.0, 94.0, 91.7, 84.5, 37.9) aufweist. Verschiedene Versuche Massenspektren von **5** (EI, FAB, Laserdesorption) aufzunehmen, lieferten nur Spektren mit dem bekannten Zerfallsmuster von $\{[\text{Cp}^*\text{Cr}(\mu_3\text{-O})_4]\}$ ^[13]; die außerordentliche Luftempfindlichkeit von **5** und **5'** ist wahrscheinlich die Ursache für diese Beobachtung. Um die Cr-H-Schwingungen im IR-Spektrum zuordnen zu können, wurden [D₄]**5** und [D₄]**5'** hergestellt, jedoch unterschieden sich die linienarmen Spektren dieser Deuteride nicht wesentlich von denen der Hydride. Ein weiterer Beleg für die Koordination von Hydridoliganden in **5**, **5'** wurde durch Protonierung dieser Komplexe erhalten. Die Reaktion von **5'** in Lösung mit einem Überschuß an HCl-Gas setzte 5.9 Äquivalente H₂ frei (mit Töpler-Pumpe gemessen) und lieferte quantitativ $\{(\text{EtMe}_4\text{C}_5)\text{Cr}^{\text{III}}\text{Cl}_2\}_2$. Zwei Äquivalente H₂ werden offensichtlich durch die Oxidation von vier Cr^{II}-Ionen zu Cr^{III}-Ionen gebildet, der restliche Wasserstoff vermutlich durch Proton-Hydrid-Kombination. **5** konnte nicht reduziert werden, auch nicht mit einer Mischung aus metallischen Kalium und dem [222]Cryptanden^[14]; jedoch sowohl durch Luft als auch durch AgBF₄ wurde **5** rasch oxidiert. Keine der hierin beschriebenen Verbindungen katalysieren die Polymerisation von Ethylen in homogener Lösung. Weitere Experimente sind zur Zeit im Gange.

Die Chemie paramagnetischer metallorganischer Chromverbindungen kennt nun auch Hydride. Wir untersuchen jetzt deren Beständigkeit, Eigenschaften und Reaktivität.

Experimentelles

1: Cp^{*}Li (1.0 g, 7.0 mmol) wurde zu einer Suspension von CrCl₂ (0.87 g, 7.7 mmol) in 50 mL THF gegeben. Nach zwölftündigem Rühren wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in Pentan aufgenommen. Einigen und Kühlen der grünbraunen Lösung auf –30 °C gab 1.01 g (2.27 mmol, 65%). ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 10.8$ (br. s); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{–1}] = 2959 (sh, s), 2909 (s), 2857 (s), 1441 (m), 1377 (s), 1069 (w), 1022 (m), 799 (w), 523 (w); korrekte Elementaranalyse für C₂₀H₃₀Cl₂Cr₂.

2: 2.0 Äquivalente MeLi (1.4 M in Et₂O) wurden zu einer THF-Lösung von **1** (hergestellt in situ, siehe oben) gegeben. Abziehen von THF und Extraktion mit Pentan gab eine braune Lösung, die gefiltert und eingeeignet wurde. Kühlen auf –30 °C ca. 15 h lieferte 0.85 g 2 (2.1 mmol, 60%). ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 14.9$ (br. s, 3 H), 2.51 (s, 15H); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{–1}] = 2960 (sh, s), 2909 (s), 2857 (s), 1435 (m), 1375 (s), 1165 (w), 1111 (w), 1022 (w), 937 (m), 824 (w), 475 (w); korrekte Elementaranalyse für C₂₂H₃₆Cr₂.

5: Eine Lösung von **2** (0.80 g, 2.0 mmol) in 50 mL Pentan wurde in einem 500-mL-Kolben mit Vakuumventil vorgelegt. Die Lösung wurde entgast und der Kolben mit H₂ gefüllt (1 atm). Nach sechstätigem Rühren wurde die Lösung abgesaugt. Das so erhaltene schwarze Pulver (**5**) wurde mit Pentan gewaschen und getrocknet (0.51 g, 0.68 mmol, 68%). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{–1}] = 2982 (m), 2903 (s), 2852 (s), 1435 (m), 1370 (s), 1020 (m), 550 (s); korrekte Elementaranalyse für C₄₀H₆₄Cr₄.

Eingegangen am 21. Februar 1992 [Z 5201]

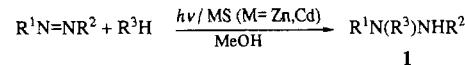
[1] a) K. H. Theopold, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 263; b) B. J. Thomas, S. K. Noh, G. K. Schulte, S. C. Sendlinger, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 893; c) S. K. Noh, R. A. Heintz, B. S. Haggerty, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *ibid.* **1992**, *114*, 1892.

[2] Andere Chromhydride: a) E. O. Fischer, W. Hafner, *Z. Naturforsch. B* **1955**, *10*, 140; b) J. L. Petersen, R. K. Brown, J. M. Williams, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 158; c) M. Y. Darenbourg, R. Bau, M. W. Marks, R. R. Burch, Jr., J. C. Deaton, S. Slater, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *104*, 6961; d) G. S. Girolami, J. E. Salt, G. Wilkinson, M. Thornton-Pett, M. B. Hursthause, *ibid.* **1983**, *105*, 5954; e) F. A. Van-Cattledge, S. D. Ittel, J. P. Jesson, *Organometallics* **1985**, *4*, 18; f) E. Thaler, K. Folting, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 374; paramagnetische Hydride: g) J. E.

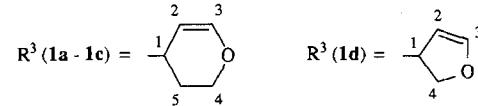
- Bercaw, H. H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *71*, 7301; h) J. R. Sanders, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 748; i) J. Müller, H. Dorner, G. Huttner, H. Lorenz, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 1117; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 1005; j) M. Gargano, P. Giannocaro, M. Rossi, G. Vasopollo, A. Sacco, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 9; k) I. H. Elson, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1262; l) S. G. Shore, W.-L. Hsu, M. R. Churchill, C. Bueno, *ibid.* **1983**, *105*, 655; m) M. L. Luetkens, Jr., J. C. Huffman, A. P. Sattelberger, *ibid.* **1983**, *105*, 4474; n) E. Samuel, J. F. Harrod, *ibid.* **1984**, *106*, 1859; o) P. Mura, A. Segre, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 453; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 460; p) P. Mura, J. Am. Chem. Soc. **1986**, *108*, 351; q) P. Mura, A. Segre, S. Sostero, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2853; r) B. Hessen, F. van Bolhuis, J. H. Teuben, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 295; s) C. Bianchini, F. Laschi, D. Masi, C. Mealli, A. Meli, F. M. Ottaviani, D. M. Proserpio, M. Sabat, P. Zanello, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2552.
- [3] Weitere Einzelheiten zur Herstellung, Struktur und Reaktivität dieser Chrom(II)-Komplexe (d.h. 1-4) werden später publiziert.
- [4] „ $[\text{CpCrCl}_2]$ “ ist vermutlich zugänglich durch Reduktion von $[(\text{CpCrCl}_2)_2]$ mit Zn; es disproportioniert jedoch offenbar schnell zu $[\text{Cp}_2\text{Cr}]$ und CrCl_2 ; J. Heck, vorgetragen auf der IXth FECHEM Conference on Organometallic Chemistry, Heidelberg, Bundesrepublik Deutschland, 14.-19. Juli, 1991.
- [5] a) S. K. Noh, S. C. Sendlinger, C. Janiak, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9127, zit. Lit.; b) Eine gründliche theoretische Analyse dieses Effektes in der Chrom(II)-Chemie wurde durchgeführt; C. Janiak, J. Silvestre, K. H. Theopold, *Inorg. Chem.*, eingereicht.
- [6] a) F. A. Cotton, R. A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, Wiley, New York, **1982**, S. 178 f; b) J. J. H. Edema, S. Gambarotta, *Comments Inorg. Chem.* **1991**, *11*, 195.
- [7] Strukturdaten für 5: dunkelbraun, $M_r = 752.9$, triklin, $P\bar{1}$, $a = 10.617(5)$, $b = 10.845(17)$, $c = 17.895(17)$ Å, $\alpha = 83.00(3)$, $\beta = 82.53(3)$, $\gamma = 67.33(2)$ °, $V = 1879.3(8)$ Å³, $Z = 2$. Axialphotos entlang der c -Achse zeigten Streifen, die auf ein Übergitter hinwiesen. Versuche, die Beziehung des Übergitters zu dem oben angegebenen zu ermitteln, blieben erfolglos. Die Intensität der Übergitterreflexe war um Größenordnungen schwächer als die der übrigen Reflexe. Strukturbestimmung und Verfeinerung der Untergitterkoordinaten wurde wegen extremer Leichtatombefehlordinnung aufgegeben. Ein tetraedrischer Cr_4 -Kern mit Cr-Cr-Abständen von 2.61–2.74 Å war jedoch eindeutig.
- [8] Strukturdaten für 5': $\text{C}_{44}\text{H}_{72}\text{Cr}_4$, dunkelbraun, $M_r = 809.0$, orthorhombisch, $Pnma$, $a = 15.412(4)$, $b = 17.195(4)$, $c = 16.221(3)$ Å, $V = 4298.7(14)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_s = 1.250$ g cm⁻³, $R(F) = 0.0494$ für 1958 beobachtete ($3\sigma F_0$) Reflexe, max. $2\theta = 45$ °. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, CB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [9] G. Huttner, H. Lorenz, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 973.
- [10] R. Hoffmann, B. E. R. Schilling, R. Bau, H. D. Kaesz, D. M. P. Mingos, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6088.
- [11] Die Suszeptibilitätsdaten wurden mit einer Curie-Weiss-Beziehung angepaßt ($\chi_m = [C/(T-\theta)] + \text{TIP}$). $C = 4.081$, $\theta = -0.8$ K, $\text{TIP} = 750 \times 10^{-6}$ emu mol⁻¹.
- [12] R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer, Berlin, **1986**, S. 14 ff.
- [13] F. Bottomley, J. Chen, S. M. MacIntosh, R. C. Thompson, *Organometallics* **1991**, *10*, 907.
- [14] [222]Cryptand ist 1,10-Diaza-4,7,13,16,21,24-hexaoxabicyclo[8.8.8]hexacosan.

are Addition von cyclischen Enolethern an 1,2-Diazene zu bisher unbekannten Hydrazinderivaten photokatalysieren.

Beim Belichten ($\lambda \geq 290$ nm) einer Suspension von ZnS in einer Lösung von 1,2-Diphenyldiazin und 3,4-Dihydro-2H-pyran (3,4-DHP) in Methanol wird die anfangs tieforange Mischung vollständig entfärbt. Als Hauptreaktion erfolgt eine Addition von 3,4-DHP an das Diazin, wobei das Hydrazin **1a** entsteht (Schema 1). Erst nach einem Umsatz von



1a, **1d**: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}$; **1b**: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = p\text{-Tolyl}$; **1c**: $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = t\text{Bu}$



Schema 1.

20% kann 1,2-Diphenylhydrazin als Nebenprodukt nachgewiesen werden. Sobald das gesamte 1,2-Diphenyldiazin umgesetzt wurde, beginnt die Dehydrodimerisierung des überschüssigen 3,4-DHP unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung in Analogie zu der bekannten Reaktion von 2,5-Dihydrofuran (2,5-DHF)^[5]. Bei längerer Belichtungsdauer zerstetzt sich außerdem das Produkt **1a**. Die durch HPLC bestimmte Ausbeute an **1a** beträgt bei Reaktionsende 65%, nach Isolierung und zweimaligem Umkristallisieren sinkt sie auf 30%. Wird die Reaktion ohne Zusatz von ZnS durchgeführt, findet lediglich *cis/trans*-Isomerisierung der Diazinkomponente statt.

Analog zu 1,2-Diphenyldiazin reagieren auch 1,2-Di-*p*-tolyldiazin und 1-*tert*-Butyl-2-phenyldiazin zu den Addukten **1b** bzw. **1c**. Bei Ersatz von 3,4-DHP durch 2,3-Dihydrofuran oder 2,5-DHF wird das Produkt **1d** in einer Ausbeute von 20% isoliert. Auch die Umsetzungen mit 4,7-Dihydro-1,3-dioxepin und Cyclohexan ergeben laut HPLC lineare Additionsprodukte. Verwendet man dagegen 4,5-Dihydro-2-methylfuran, entsteht neben Spuren des Additionsproduktes 1,2-Diphenylhydrazin als Hauptprodukt. Gesättigte Ether wie THF oder 1,4-Dioxan sind dagegen völlig inert und induzieren keine Reaktion.

Die Struktur der Produkte folgt aus massenspektrometrischen Daten sowie ein- und zweidimensionalen ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren (siehe Tabelle 1). Die ¹³C-NMR-Signale der

Halbleiter-katalysierte Photoaddition von cyclischen Enolethern an 1,2-Diazene**

Von Ronald Künneth, Christian Feldmer und Horst Kisch*

Suspensionen anorganischer Halbleiter wie TiO_2 und CdS werden in jüngster Zeit vermehrt als Photokatalysatoren zur Synthese organischer Verbindungen verwendet. Die Palette der präparativ anwendbaren Reaktionen umfaßt Oxidationen^[1], Reduktionen^[2], Cyclodimerisierungen^[3] und Isomerisierungen^[4], die meistens zu bekannten Produkten führen. Wir konnten nun zeigen, daß ZnS- und CdS-Pulver die line-

[*] Prof. Dr. H. Kisch, Dipl.-Chem. R. Künneth, Dipl.-Chem. C. Feldmer
Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 1, W-8520 Erlangen

[**] Heterogene Photokatalyse, 10. Mitteilung, – 9. Mitteilung: H. Kisch, G. Twardzik, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1161–1162.

Tabelle 1. Ausgewählte NMR- und IR-Daten sowie Ausbeuten von **1a**–**1d**.

	1a	1b	1c	1d
δ (¹³ C-NMR) [a]				
C1	51.2	51.7	58.7	64.0
C2	99.2	99.8	102.3	97.0
C3	148.3	148.1	145.7	150.7
C4	64.4	64.8	64.6	71.9
C5	26.8	26.7	26.9	
δ (¹ H-NMR) [b]				
NH	5.62	5.35	3.17	5.47
IR				
$\nu(\text{N-H})$ [c]	3328	3288	3286	3290
$\nu(\text{O-C}=\text{C})$ [c]	1636	1640	1641	1601
Ausbeute [d]				
ZnS	65	60	60	55
CdS	70	44	65	75

[a] CDCl_3 , 67.7 MHz. [b] CDCl_3 , 270 MHz, TMS. [c] In cm⁻¹. [d] Ausbeuten in %; Bestimmung mit HPLC.