

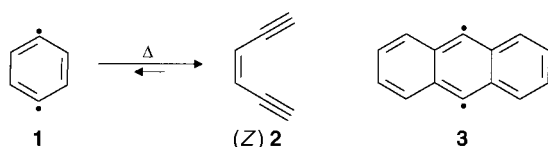
- [4] H. Kaiser, J. Lindner, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 529–535.  
 [5] H. Langhals, R. Kollefrath, J. Lindner, *Macromol. Rep.* **1995**, A32, 415–423.  
 [6] H. Langhals, J. Gold, *J. Prakt. Chem.* **1996**, 338, 654–659.  
 [7] H. Langhals, J. Gold, *Liebigs Ann.* **1997**, 1151–1153.  
 [8] A. Osuka, H. Shimidzu, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 93–95; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 135–137.  
 [9] H. Langhals, S. Demmig, T. Potrawa, *J. Prakt. Chem.* **1991**, 333, 733–748.  
 [10] H. Langhals, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1980**, 28, 716–718 [*Chem. Abstr.* **1981**, 95, R9816q].  
 [11] M. Klessinger, J. Michl, *Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle*, VCH, Weinheim, **1989**.  
 [12] Die Konzentrationen von **5a**, **6a**, **6c** und **6e** in  $\text{CHCl}_3$  betragen  $4.12 \times 10^{-7}$ ,  $2.33 \times 10^{-7}$ ,  $2.57 \times 10^{-7}$  bzw.  $2.66 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ . Die Quantenausbeuten  $\Phi$  sind bezogen auf die der Referenzverbindung **1a** ( $\Phi = 100\%$ ).  
 [13] W. E. Ford, *J. Photochem.* **1987**, 37, 189–204.  
 [14] T. Förster, *Naturwissenschaften* **1946**, 166–175.  
 [15] H. Zollinger, *Color Chemistry*, 2. Aufl., VCH, Weinheim **1991**.

## 1,4-Didehydrobenzol\*\*

Ralph Marquardt, Andreas Balster, Wolfram Sander,\*  
 Elfi Kraka, Dieter Cremer\* und  
 J. George Radziszewski\*

Professor Günther Maier zum 66. Geburtstag gewidmet

Seit der Entdeckung der Endiin-Antibiotika haben 1,4-Didehydrobenzol **1** und seine Derivate großes Interesse auf sich gezogen.<sup>[1–3]</sup> **1** wird als reaktives Intermediat in sehr geringen stationären Konzentrationen bei der Umlagerung von (Z)-Hex-3-en-1,5-diin (Z)-**2**<sup>[4–6]</sup> gebildet und kann in der



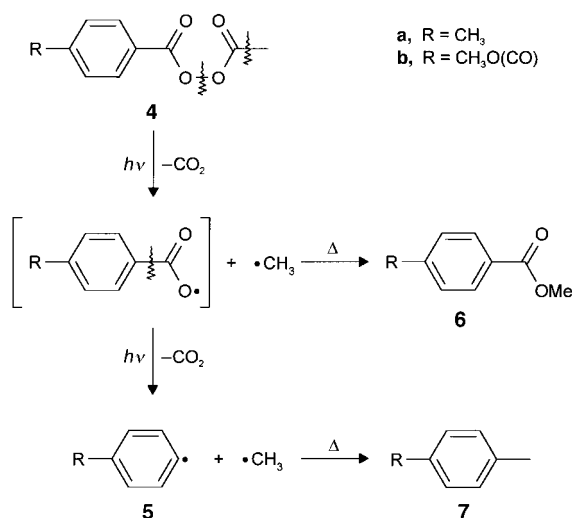
- [\*] Prof. Dr. W. Sander, Dr. R. Marquardt, A. Balster  
 Lehrstuhl für Organische Chemie II der Universität  
 D-44780 Bochum  
 Fax: (+49) 234-709-4353  
 E-mail: sander@neon.orch.ruhr-uni-bochum.de  
 Prof. Dr. D. Cremer, Prof. Dr. E. Kraka  
 Department of Theoretical Chemistry, University of Göteborg  
 Kemigården 3, S-41296 Göteborg (Schweden)  
 Fax: (+46) 31-77-22-933  
 E-mail: cremer@theoc.chalmers.se  
 Dr. J. G. Radziszewski  
 National Renewable Energy Laboratory (NREL, 1613)  
 1617 Cole Blvd., Golden, CO 80401 (USA)  
 Fax: (+1) 303-275-2905  
 E-mail: jradzisz@nrel.nrel.gov

- [\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Swedish Natural Science Research Council gefördert. Die Rechnungen wurden auf einem CRAY YMP/464- und einem CRAY C90-Rechner des National Superdatorcentrum (NSC), Linköping (Schweden), durchgeführt, dem wir für die großzügige Unterstützung unserer Untersuchungen danken. J.G.R. dankt für die Unterstützung durch das NREZFIRST-Programm

Gasphase mit  $\text{O}_2$  oder NO abgefangen werden.<sup>[7]</sup> Aus kinetischen Daten dieser Abfangreaktionen bestimmten Roth et al. die Bildungsenthalpie von **1** zu  $138.0 \pm 1 \text{ kcal mol}^{-1}$  (das damit  $8.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  instabiler ist als (Z)-**2**) und die Energiebarriere zur Ringöffnung zu  $19.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ .<sup>[7]</sup>

Versuche, **1** aus para-substituierten Benzolverbindungen zu synthetisieren, sind Gegenstand mehrerer Publikationen.<sup>[8, 9]</sup> Bisher konnte allerdings nur 9,10-Didehydroanthracen **3** spektroskopisch bei tiefen Temperaturen charakterisiert werden.<sup>[10]</sup> Squires et al. erhielten thermochemische Daten für **1** aus Collision-induced-dissociation(CID)-Experimenten mit dem p-Chlorphenylanion in der Gasphase in einem Quadrupol-Massenspektrometer.<sup>[11, 12]</sup> Diese Daten ( $\Delta H_f^\circ = 137 \pm 3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) stimmen exzellent überein mit den von Roth et al. angegebenen Werten sowie mit theoretischen Daten aus Ab-initio-Rechnungen auf dem CCSD(T)-<sup>[13, 14]</sup> und dem CASSCF/CASPT2-Niveau.<sup>[15]</sup> Theoretische und experimentelle Befunde deuten darauf hin, daß **1** in einem lokalen Minimum auf der Potentialhyperfläche liegt und daher bei tiefen Temperaturen isolierbar sein sollte. Hier berichten wir über die Matrixisolierung und die IR-spektroskopische Charakterisierung von 1,4-Didehydrobenzol **1**.

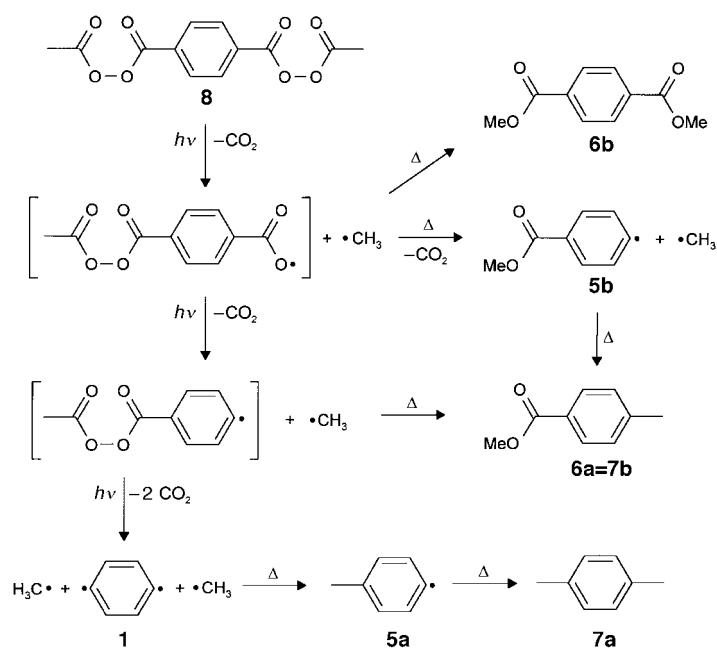
Peroxide vom Typ **4** wurden von Pacansky et al.<sup>[16, 17]</sup> zur Matrixisolierung von Radikalen eingesetzt und führten zur Synthese des Phenylradikals<sup>[18]</sup> und von 1,3-Didehydrobenzol.<sup>[19]</sup> Beim Bestrahlen zerfällt **4** in ein Arylradikal **5**,  $\text{CO}_2$  und in ein weiteres Radikal, bei dem es sich im Falle von Acylperoxiden um ein Methylradikal handelt (Schema 1).



Schema 1. Photolyse von **4a**, **b** in Argon bei 10 K.

Solange die Temperatur der Matrix tief genug gehalten wird, um die Diffusion kleiner Moleküle zu verhindern, sind die beiden radikalischen Fragmente durch zwei  $\text{CO}_2$ -Moleküle voneinander getrennt. Bei Temperaturerhöhung reagieren die Radikale schnell zu **6** und **7**.

Ausgehend von Diacetylterephthaloyldiperoxid **8** sollten nach dieser Methode 1,4-Didehydrobenzol **1**,  $\text{CO}_2$  und Methylradikale entstehen (Schema 2). Eine zunächst durchgeführte Vakuumblitzpyrolyse von **8** bei Temperaturen zwischen  $300$  und  $600^\circ\text{C}$  und Abfangen der Produkte in Argon



bei 10 K lieferte hauptsächlich das (*Z*)-Endiin **2** und CO<sub>2</sub> neben wenig Dimethylterephthalat **6b**. Bei höheren Pyrolysetemperaturen isomerisierte (*Z*)-**2** teilweise zu (*E*)-**2**. Andere Produkte oder IR-Banden, die **1** hätten zugeordnet werden können, wurden nicht beobachtet. Diese Ergebnisse legen nahe, daß **1** bei der Pyrolyse von **8** zwar entsteht, bei den zur Pyrolyse des Peroxids notwendigen Temperaturen aber nicht stabil gegenüber der Ringöffnung ist. Die Tatsache, daß die Bergman-Umlagerung<sup>[4]</sup> unter diesen Bedingungen schnell verläuft, konnte durch Vakuumblitzpyrolyse von (*Z*)-[1,6-D<sub>2</sub>]Hex-3-en-1,5-diin bei 300–500 °C, die ein Gleichgewichtsgemisch der [1,6-D<sub>2</sub>]- und [3,4-D<sub>2</sub>]-Isotopomere lieferte, leicht gezeigt werden. Auch hier bildete sich das (*E*)-Isomere bei Temperaturen oberhalb 800 °C als Nebenprodukt.

Die bei der Photolyse von **8** zu erwartenden radikalischen Produkte sind 1,4-Didehydrobenzol **1**, das Methylradikal, das *p*-Tolylradikal **5a** sowie das *p*-(Methoxycarbonyl)phenylradikal **5b** (Schema 2). Um Referenzspektren von **5a, b** zu erhalten, wurde zunächst die Photochemie der Acylperoxide **4a, b** unter Matrixbedingungen untersucht.

Bei der Photolyse ( $\lambda = 254$  nm, Schema 1) von Acetyl-4-methylbenzoylperoxid **4a** entstanden CO<sub>2</sub>, Methyl-*p*-toluat **6a**, Methylradikale und eine neue Spezies mit intensiven IR-Absorptionsbanden bei 1450, 1029, 767 und 452 cm<sup>-1</sup>. Die beiden zuletzt genannten Produkte verschwanden während des Temperns der Matrix bei 30 K unter Bildung von *p*-Xylol **7a**. Anhand dieser Reaktion und der Ähnlichkeit der IR-Absorptionen mit denen des Phenylradikals<sup>[18]</sup> war es möglich, die neue Spezies als das *p*-Tolylradikal **5a** zu identifizieren.

Die Photolyse ( $\lambda = 248$  nm) des Acetyl-4-(methoxycarbonyl)benzoylperoxids **4b** lieferte CO<sub>2</sub>, Dimethylterephthalat **6b**, das Methylradikal und das 4-(Methoxycarbonyl)phenylradikal **5b** mit intensiven IR-Banden bei 1438, 1372 und 739 cm<sup>-1</sup>. Wegen der starken Carbonylabsorptionen des Esters **6b** bei 1740 cm<sup>-1</sup> konnte die Carbonylbande von **5b**

nicht eindeutig nachgewiesen werden. Wurde die Matrix auf 40 K erwärmt, reagierten die Methylradikale mit **5b** zu Methyl-*p*-toluat **7b** (= **6a**).

Als Hauptprodukte der Photolyse ( $\lambda = 254$  nm) von **8** wurden Dimethylterephthalat **6b** und CO<sub>2</sub> erhalten (Schema 2). Weitere Produkte waren das Methylradikal, das Radikal **5b** sowie kleine Mengen des *p*-Tolylradikals **5a**. Beim Tempern der Matrix auf 40 K nahm die Konzentration dieser Radikale ab. IR-Absorptionen mittlerer bis geringer Intensität bei 1445, 980, 814, 725 und 691 cm<sup>-1</sup> verschwanden ebenfalls beim Aufwärmen der Matrix, konnten allerdings keiner der bekannten Verbindungen zugeordnet werden (Abb. 1).

Bei der Bestrahlung von matrixisoliertem [D<sub>6</sub>]**8** (mit perdeuterierten Acetylgruppen) wurde ebenfalls ein Satz von IR-Banden einer thermolabilen Spezies aufgezeichnet. Die Banden bei 980 und 725 cm<sup>-1</sup> waren die einzigen, die keine Isotopenverschiebung aufwiesen (Abb. 1), und können

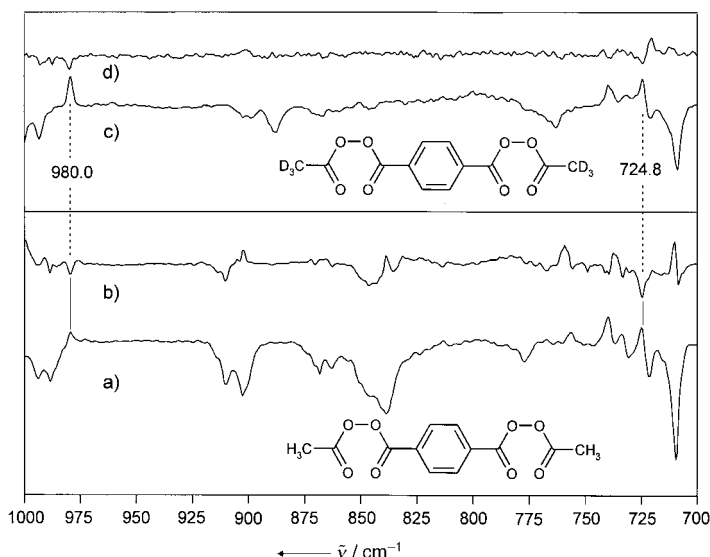
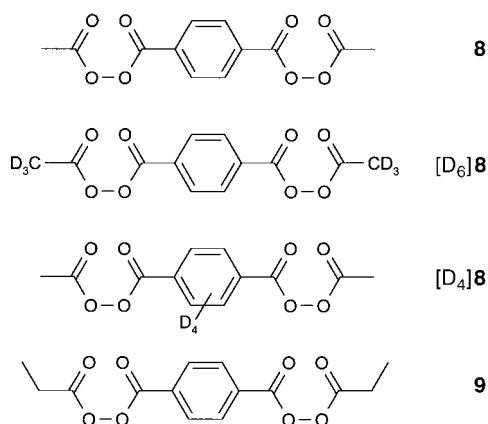


Abb. 1. Die Differenz-IR-Absorptionsspektren nach der Photolyse (254 nm, 10 K) von **8** (a) und von [D<sub>6</sub>]**8** (c) sowie jeweils nach dem anschließenden Tempern bei 40 °C (b bzw. d). Nach der Bestrahlung sind keine Banden der Ausgangsverbindung mehr vorhanden, sondern es zeigen sich die der Photolyseprodukte. Beim verschwinden die Banden der Radikale sowie die von **1**, und es treten Banden unbekannter Produkte auf.

somit keiner Verbindung zugeordnet werden, die Methylgruppen enthält. Es ist naheliegend, diese Banden 1,4-Didehydrobenzol **1** zuzuschreiben. Unter den gleichen Bedingungen wurden bei der Photolyse von [D<sub>4</sub>]**8**, das durch Perdeuterierung des Benzolrings erhalten wurde, keine Banden bei 980 und 725 cm<sup>-1</sup> beobachtet. Statt dessen fand sich eine sehr schwache Bande bei 767 cm<sup>-1</sup>, die vorläufig [D<sub>4</sub>]**1** zugeordnet wurde.

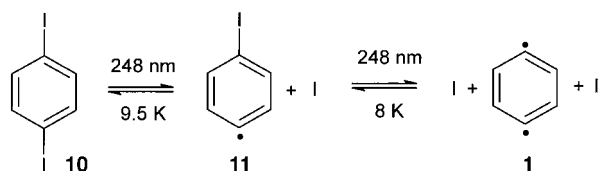
Die Bestrahlung ( $\lambda = 254$  nm) von matrixisoliertem Dipropionylterephthaloyldiperoxid **9** lieferte CO<sub>2</sub>, Diethylterephthalat, Ethylradikale<sup>[20]</sup> und kleine Mengen des 4-(Ethoxycarbonyl)phenylradikals, das durch die Ähnlichkeit seines IR-Spektrums mit dem des Methylderivates **5b** identifiziert wurde. Tempern der Matrix führte zu einer Abnahme der den genannten Radikalen entsprechenden Absorptionen.



Auch in diesem Fall wurden die **1** zugeordneten Banden bei 980 und 725  $\text{cm}^{-1}$  während der Photolyse gebildet und verschwanden beim Tempern, womit die Photochemie von **9** vollständig analog zu der von **8** ist.

Iodbenzole sind unabhängige Vorstufen von Radikalen und Didehydrobenzolen. Tatsächlich liefert die Bestrahlung von 1,2-Diiodbenzol in der Matrix 1,2-Didehydrobenzol.<sup>[21]</sup> Da die C-I-Bindungsenergie etwa 65  $\text{kcal mol}^{-1}$  beträgt und die UV-Absorptionsbande aromatischer Iodide bereits bei 270 nm beginnt, sind die entsprechenden Radikale durch Bestrahlung mit 248- oder 254-nm-Licht direkt zugänglich.<sup>[22]</sup> Aus unseren früheren Arbeiten mit dem Phenylradikal schlossen wir aufgrund von Photoorientierungs- und Polarisationsmessungen, daß eine teilweise *In-plane*-Rotation des Ringes stattfinden muß, damit aus Iodbenzol Radikalpaare gebildet werden können, die nicht auf der Stelle rekombinieren.

Neonmatrices (bei 6 K) weisen einzigartige Viskositätsbedingungen auf, unter denen der Bruch der ersten C-I-Bindung und die nachfolgende partielle Rotation des Ringes möglich sind, was bei der Photolyse von 1,4-Diiodbenzol **10** zu einer Anreicherung des 4-Iodphenylradikals **11** führt.<sup>[23]</sup> Ein



kleiner Teil von **11** wird durch nachfolgend absorbierten Photonen zu **1** umgesetzt. Die gemessenen IR-Absorptionsbanden sind zwar außerordentlich schwach ( $A \approx 10^{-3}$ ), aber reproduzierbar und stimmen sehr gut mit den Daten aus der Photolyse der Peroxide überein. Diese Banden treten nach dem Tempern bei etwa 8 K nicht mehr auf, und die Rekombination der Monoradikale **11** mit Iodatomen zu **10** tritt bei 9.5 K ein. Es ist nicht möglich, zu entscheiden, ob ein kleiner Teil von **10** aus der Rekombination von Iodatomen mit **1** stammt. Sehr wahrscheinlich werden die Frequenzen der beobachteten Banden von **1** durch die Nähe der schweren Iodatome beeinflusst, während bei solch extrem schwachen Signalen die Intensitäten als Folge der Nichtlinearität des Detektors verfälscht sein könnten.

Um die bisherige Zuordnung weiter zu stützen, wurde das Schwingungsspektrum von **1** auf verschiedenen theoretischen Niveaus (MP2, MP4, GVB, CCSD, CCSD(T), DFT-B3LYP) berechnet. Die meisten Methoden stellten sich wegen des Viel-Konfigurations-Charakters von **1** und der Notwendigkeit einer vernünftigen Beschreibung der statischen und dynamischen Korrelation als unzureichend heraus. Brauchbare Beschreibungen wurden lediglich auf dem CCSD(T)-<sup>[24]</sup> und dem B3LYP-Niveau<sup>[25, 26]</sup> erhalten. Bei diesen Rechnungen wurden eine UHF-Referenzwellenfunktion und Basissätze von 6-31G(d,p) bis 6-311 + G(3df,3pd)<sup>[27]</sup> benutzt, wobei im ersten Fall die Basis durch die verfügbaren Rechnerkapazitäten begrenzt war. Alle Rechnungen wurden mit den Programmen ACES<sup>[28]</sup> und Gaussian 94<sup>[29]</sup> durchgeführt.

In Tabelle 1 werden die skalierten harmonischen B3LYP-Schwingungsfrequenzen und harmonischen Intensitäten mit den beobachteten IR-Banden verglichen. Die Rechnungen sagen für das IR-Spektrum von **1** vier relativ starke Banden voraus: die  $b_{3u}$ -symmetrische Ringtorsionsschwingung (Boot-

Tabelle 1. Berechnete IR-Wellenzahlen  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] und Intensitäten  $I$  [ $\text{km mol}^{-1}$ ] von **1** und  $[D_4]1$  auf dem UB3LYP/6-311 + G(3d1f,3p1d)-Niveau.<sup>[a]</sup>

Nr.	Sym.	<b>1</b>		$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$ von <b>10/8</b>	$[D_4]1$	
		$\tilde{\nu}$	$I$		$\tilde{\nu}$	$I$
1	$a_u$	414	0	396	360	0
2	$b_{3u}$	445	20	427	392	26
3	$b_{3g}$	577	0	554	557	0
4	$b_{2g}$	614	0	589	544	0
5	$a_g$	625	0	600	603	0
6	$b_{1g}$	731	0	702	568	0
7	$b_{3u}$	758	76	728	625	24
8	$b_{2g}$	915	0	876	760	0
9	$b_{1u}$	923	18	886	806	20
10	$a_u$	947	0	909	772	0
11	$a_g$	1021	0	980	849	0
12	$b_{1u}$	1047	17	1005	911	6
13	$b_{2u}$	1050	3	1008	798	0
14	$a_g$	1151	0	1105	990	0
15	$b_{2u}$	1231	5	1182	1149	1
16	$b_{3g}$	1279	0	1228	977	0
17	$b_{2u}$	1391	5	1335	1361	<1
18	$a_g$	1394	0	1338	1369	0
19	$b_{1u}$	1442	2	1384	1320	1
20	$b_{3g}$	1633	0	1568	1614	0
21	$b_{1u}$	3173	1	3046	2340	1
22	$b_{3g}$	3175	0	3048	2339	0
23	$b_{2u}$	3189	3	3061	2357	2
24	$a_g$	3190	0	3062	2360	0

[a] Die experimentell ermittelten Werte wurden aus der Bestrahlung von **10** (erster Eintrag) und **8** (zweiter Eintrag) erhalten. Die relativen Intensitäten stehen in Klammern, ebenso die einzige detektierte Bande für  $[D_4]1$ . UB3LYP/6-311 + G(3d1f,3p1d)-Geometrie:  $R(\cdot\text{CC}) = 1.366$ ,  $R(\text{CC}) = 1.419$ ,  $R(\cdot\text{C}\cdot\text{C}) = 2.664$ ,  $R(\text{CH}) = 1.082$  Å;  $(\text{C}\cdot\text{CC}) = 125.8$ ,  $\angle(\cdot\text{CCC}) = 117.2$ ,  $\angle(\cdot\text{CCH}) = 123.4^\circ$ . [b] Skalierungsfaktor 0.96.

konformation, out-of-plane) bei 427 (Nr. 2), die  $b_{3u}$ -symmetrische CH-wagging-Schwingung bei 728 (Nr. 7), die  $b_{1u}$ -symmetrische Ringdeformationsschwingung bei 886 (Nr. 9) und die  $b_{1u}$ -symmetrische CC-Streck- und CCH-Beugungsschwingung bei 1005  $\text{cm}^{-1}$  (Nr. 12). Darüber hinaus sollten vier schwache Banden bei 1008 (Nr. 13, wahrscheinlich über-

deckt von Nr. 12), 1182 (Nr. 15), 1335 (Nr. 17) und  $1384\text{ cm}^{-1}$  (Nr. 19) erscheinen. Von diesen Banden konnten alle außer den schwachen Banden 13 und 17 in den aufgenommenen IR-Spektren identifiziert werden, wobei der Unterschied zu den berechneten Frequenzen nur 3 bis höchstens  $30\text{ cm}^{-1}$  beträgt. Insbesondere die Übereinstimmung bei den intensiven Banden 12 und 7 ist zufriedenstellend.

Durch die Perdeuterierung von **1** ändert sich das IR-Spektrum erheblich (Tabelle 1). Von den sechs berechneten Banden für  $[\text{D}_4]\mathbf{1}$  in der Region von  $700$  bis  $1500\text{ cm}^{-1}$  mit schwacher (Nr. 15, 17 und 19), starker (Nr. 9 und 12) sowie sehr starker Intensität (Nr. 7) sind alle außer der Bande 9 beträchtlich schwächer als bei den nicht ringdeutierten Isotopomeren. Ausgehend von unseren Rechnungen sollte es kaum möglich sein, die Moden Nr. 12, 15, 17 (für **1** ebenfalls nicht nachweisbar) oder 19 zu beobachten. Die Bande, die mit der  $\text{b}_{3u}$ -symmetrischen Schwingung (Nr. 7) korrespondiert, sollte eine geringere Intensität von  $24\text{ kmol}^{-1}$  aufweisen, allerdings ist ihre Frequenz zu  $600\text{ cm}^{-1}$  verschoben, also in einen Bereich, in dem das IR-Spektrum nicht störungsfrei aufgenommen werden konnte. Die einzige sichtbare IR-Bande von  $[\text{D}_4]\mathbf{1}$  in der Region von  $700$  bis  $1500\text{ cm}^{-1}$  liegt bei  $774\text{ cm}^{-1}$  und gehört zu der  $\text{b}_{1u}$ -symmetrischen Mode Nr. 9 (bei **1** überdeckt von IR-Banden anderer Verbindungen, Tabelle 1). Dies ist im Einklang mit der Tatsache, daß die IR-Bande bei  $767\text{ cm}^{-1}$  die einzige Bande von  $[\text{D}_4]\mathbf{1}$  ist, die zwischen  $700$  und  $1500\text{ cm}^{-1}$  nachgewiesen werden konnte.

Aus zwei Vorstufen konnten wir eine thermolabile Spezies mit IR-Absorptionen bei 435, 721/725, 976/980, 1207 und  $1403\text{ cm}^{-1}$  in einer Matrix herstellen. Diese IR-Banden stimmen mit den berechneten Frequenzen von 1,4-Didehydrobenzol **1** gut überein. Das IR-Spektrum von  $[\text{D}_4]\mathbf{1}$  zeigt nur eine intensive IR-Bande ( $767\text{ cm}^{-1}$ ) zwischen  $700$  und  $1500\text{ cm}^{-1}$ . Die Bergman-Umlagerung verläuft in der Gasphase sehr schnell; aus diesem Grunde wird **1** vollständig zum offenkettigen Endiin (Z)-**2** umgesetzt.

### Experimentelles

Allgemeine Vorschrift für die Synthese von Acylperoxiden: Eine Lösung des Acylchlorids (5 mmol für die Synthese von **4**, 10 mmol für **8**) in 20 mL  $\text{CHCl}_3$  und 12 mmol Pyridin wurden in 1 h bei  $-10^\circ\text{C}$  zu einer Suspension der entsprechenden Peroxy- oder Diperoxysäure (5 mmol) in 100 mL  $\text{CHCl}_3$  getropft und 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Die kalte Lösung wurde filtriert und mit 30 mL Wasser, 30 mL 10proz. HCl und zweimal mit je 30 mL einer gesättigten  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen. Die  $\text{CHCl}_3$ -Lösung wurde über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel bei  $15^\circ\text{C}$  im Vakuum entfernt. Die Peroxide wurden in 40–80 % Ausbeute als Kristalle mit durchweg hoher Reinheit erhalten und, falls notwendig, durch präparative HPLC ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3$ ) gereinigt. **4a**,<sup>[30]</sup> **8**<sup>[31]</sup> und **9**<sup>[31]</sup> wurden durch Vergleich mit Literaturdaten identifiziert.

**4b**: Schmp.  $95^\circ\text{C}$ ; IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3106$  (vw), 2961 (vw), 1814 (w), 1814 (m), 1771 (vs), 1723 (vs), 1578 (w), 1503 (vw), 1440 (m), 1408 (m), 1368 (w), 1288 (vs), 1229 (s), 1154 (m), 1110 (s), 1034 (vs), 1010 (vs), 958 (vw), 894 (w), 870 (w), 836 (w), 823 (w), 787 (vw), 720 (vs), 668 (m), 643 (w), 584 (vw)  $\text{cm}^{-1}$ ; UV/Vis (EtOH):  $\lambda_{\text{max}}$  (lge) = 208 (3.45), 244 (4.12), 286 nm (3.16);  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.09$  (dd,  $J = 27.2, 8.4\text{ Hz}$ , 4H), 3.93 (s, 3H), 2.26 (s, 3H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 166.0$  (s, C=O), 165.8 (s, C=O), 162.2 (s, C=O), 135.1 (s), 129.9 (d), 129.7 (d), 129.3 (s), 52.6 (q), 16.6 (q); MS (70 eV):  $m/z$  (%): 238 (3) [ $M^+$ ], 207 (4), 180 (13), 164 (10), 163 (100), 149 (36), 135 (13), 121 (8), 104 (14), 103 (10), 77 (9), 76 (17), 75 (9), 65 (11), 50

(15), 45 (7), 44 (11), 43 (27), 39 (6), 28 (6); HR-MS: ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_6$ : 238.0477, gef.: 238.0472.

**8**:  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.11$  (s, 4H), 2.27 (s, 6H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 164.9, 160.8, 129.6, 129.0, 15.6$ ; MS (70 eV):  $m/z$  (%): 282 (2) [ $M^+$ ], 207 (87), 191 (5), 166 (15), 149 (100), 135 (9), 121 (16), 104 (53), 76 (31), 65 (20), 60 (17), 50 (32), 44 (60), 43 (95).

$[\text{D}_6]\mathbf{8}$ :  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.11$  (s);  $^{13}\text{C-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 164.9, 160.8, 129.6, 129.0, 15.6$ ; MS (70 eV):  $m/z$  (%): 288 (1) [ $M^+$ ], 210 (61), 194 (16), 166 (15), 149 (100), 138 (7), 121 (12), 104 (39), 76 (22), 65 (17), 63 (12), 50 (24), 46 (85), 44 (57).

$[\text{D}_4]\mathbf{8}$ :  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.27$  (s);  $^{13}\text{C-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 164.9, 160.8, 129.6, 129.0, 15.6$ ; MS (70 eV):  $m/z$  (%): 286 (3) [ $M^+$ ], 211 (100), 170 (16), 153 (58), 139 (11), 125 (13), 108 (54), 80 (28), 69 (17), 60 (16), 52 (27), 44 (57), 43 (66).

Eingegangen am 13. Februar,  
veränderte Fassung am 23. September 1997 [Z10107]

**Stichwörter:** Ab-initio-Rechnungen • Dichtefunktionalrechnungen • Matrixisolierung • Photochemie • Radikale

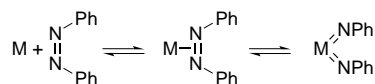
- [1] K. C. Nicolaou, W. M. Dai, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1453–1481; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1387–1416.
- [2] K. C. Nicolaou, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1462–1471; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1377–1385.
- [3] P. Chen, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1584–1586; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1478–1480.
- [4] R. R. Jones, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 660–661.
- [5] R. G. Bergman, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 25–31.
- [6] T. P. Lockhart, P. B. Comita, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4082–4090.
- [7] W. R. Roth, H. Hopf, C. Horn, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1765–1779.
- [8] R. S. Berry, J. Clardy, M. E. Schafer, *Tetrahedron Lett.* **1965**, *15*, 1003–1010.
- [9] I. P. Fisher, F. P. Lossing, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1018–1019.
- [10] O. L. Chapman, C. C. Chang, J. Kolc, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5703–5705.
- [11] P. G. Wentholt, J. A. Paulino, R. R. Squires, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7414–7415.
- [12] P. G. Wentholt, R. R. Squires, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6401–6412.
- [13] E. Kraka, D. Cremer, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *216*, 333–340.
- [14] E. Kraka, D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4929–4936.
- [15] C. J. Cramer, J. J. Nash, R. R. Squires, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *277*, 311–320.
- [16] a) J. Pacansky, J. Bargon, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6896–6897; b) J. Pacansky, W. Koch, M. D. Miller, *ibid.* **1991**, *113*, 317–328.
- [17] a) J. Pacansky, G. P. Gardini, J. Bargon, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 19–20; b) J. Pacansky, J. S. Chang, D. W. Brown, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 257–260.
- [18] J. G. Radziszewski, M. R. Nimlos, P. R. Winter, G. B. Ellison, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7400–7401.
- [19] R. Marquardt, W. Sander, E. Kraka, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 825–827; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 746–748.
- [20] J. Pacansky, M. Dupuis, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 415–421.
- [21] J. G. Radziszewski, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [22] „Vibrational and Electronic Energy Levels of Polyatomic Transient Molecules“: M. E. Jacox, *J. Phys. Chem. Ref. Data Monogr.* **1994**, *3*.
- [23] Die aufgenommenen ESR-, UV/Vis- und IR-Absorptionsspektren sind im Einklang mit den Erwartungen für das 4-Iodphenylradikal. Darüber hinaus wird das experimentelle IR-Spektrum sehr gut durch Rechnungen auf B3LYP-Niveau reproduziert. Einzelheiten hierzu werden an anderer Stelle beschrieben.
- [24] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 479–483.
- [25] A. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [26] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1993**, *98*, 11623–11627.

- [27] a) P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* **1972**, *16*, 217–219;  
b) R. Krishnan, M. Frisch, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 4244–4245.
- [28] J. F. Stanton, J. Gauss, J. D. Watts, W. J. Lauderdale, R. J. Bartlett, *ACES II, Quantum Theory Project*, University of Florida, Gainesville, FL, **1992**.
- [29] M. J. Frisch, M. Head-Gordon, G. W. Trucks, J. B. Foresman, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, M. A. Robb, J. S. Binkley, C. Gonzales, D. J. Defrees, D. J. Fox, R. A. Whiteside, R. Seeger, C. F. Melius, J. Baker, R. L. Martin, L. R. Kahn, J. J. P. Stewart, S. Topiol, J. A. Pople, *Gaussian 94*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA (USA), **1994**.
- [30] K. Rübsamen, W. P. Neumann, R. Sommer, U. Frommer, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 1290–1298.
- [31] Y. A. Ol'dekop, G. S. Belina, M. S. Matveentseva, *Zh. Org. Khim.* **1986**, *4*, 585–587.

## Einfache Synthese von Bis(imido)uran(vi)-Komplexen durch direkte Reduktion von Diazenen und Aziden\*\*

Benjamin P. Warner, Brian L. Scott und Carol J. Burns\*

Die Spaltung einer Doppelbindung durch Vier-Elektronen-Reduktion tritt selten an einem einzelnen Metallzentrum auf (Schema 1),<sup>[1]</sup> und man nimmt an, daß diese



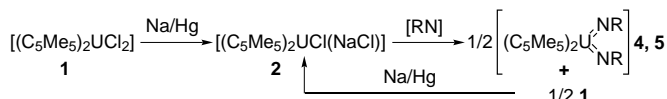
Schema 1. Reaktion von Azobenzol zu Bis(phenylimido)-Komplexen.

Reaktion für die meisten Metall-d-Elektronenzahlen symmetrieverboten ist, wenn keine starken  $\pi$ -Acceptorliganden vorliegen.<sup>[2]</sup> Da Metallocenkomplexe nur drei Metall-Valenzorbitale aufweisen, die für die Bildung der vier Metall-Ligand-Bindungen verfügbar sind, können sie diese Reaktion nicht eingehen. Diese Orbitalbeschränkungen entfallen allerdings bei den Metallocenen der Actinoide, wenn die f-Orbitale an der Metall-Stickstoff-Bindung beteiligt werden können, wie wir in unseren Arbeiten über die Zwei-Elektronen-Bindungsspaltung von Hydrazinen durch Uran(iv) unter Bildung stabiler Bis(organoimido)uran(vi)-Komplexe gezeigt haben.<sup>[3]</sup>

Um die Rolle der f-Orbitale in der chemischen Bindung zu beleuchten, untersuchen wir hochvalente Uranverbindungen. Dies erfordert die Entwicklung von einfachen Synthesewegen

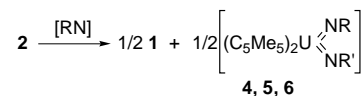
zu einem breiteren Spektrum von Organoimido-uran(vi)-Verbindungen. Die bislang beschriebenen Synthesen dieser Verbindungen sind mehrstufig und gehen von **1** aus.<sup>[3]</sup> Wir stellen hier zwei Eintopfverfahren zu deren Herstellung vor.

Der Uran(III)-Komplex **2** ist bekanntermaßen ein Syntheseäquivalent für Uran(II)-Verbindungen.<sup>[4]</sup> Wir berichten hier, daß **2** sowohl mit organischen Azo- als auch Azidoverbindungen in einer Eintopfreaktion in hohen Ausbeuten zu Bis(imido)uran(vi)-Verbindungen reagiert (Schema 2). Ver-



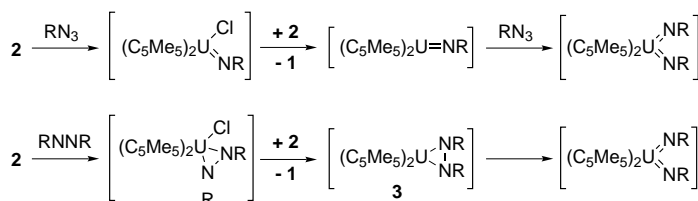
Schema 2. Eintopfsynthese von  $[(C_5Me_5)_2U(NR)_2]$  **4** und **5** aus **1**. **4** (R = Ph): [RN] = PhNNPh, 92 %; [RN] = PhN<sub>3</sub>, 84 %; **5** (R = 1-Ad): [RN] = 1-AdN<sub>3</sub>, 71 %.

bindung **2** wird in situ durch Reduktion von **1** mit Na/Hg gebildet. Anschließend wird das organische Oxidationsmittel zugegeben. Das im Verlauf der Reaktion entstehende **1** wird durch das zweite Äquivalent Na reduziert, so daß die Umsetzung zum gewünschten Produkt vervollständigt wird (Schema 2). Die mit unabhängig synthetisiertem **2**<sup>[5]</sup> ohne Natrium durchgeführten Reaktionen lieferten ein halbes Äquivalent **1** (Schema 3). Mit **2** ist also die Vier-Elektronen-Reduktion der Azo- und Azidogruppen möglich.



Schema 3. Synthese von  $[(C_5Me_5)_2U(NR)(NR')]$  **4–6** aus **2**. **4** (R = R' = Ph): [RN] = PhNNPh, 94 %; **5** (R = R' = 1-Ad): [RN] = 1-AdN<sub>3</sub>, 95 %; **6** (R = Ph; R' = SiMe<sub>3</sub>): [RN] = PhNNSiMe<sub>3</sub>,<sup>[16]</sup> 70 %.

Obgleich **2** ein Syntheseäquivalent für Uran(II)-Verbindungen ist,<sup>[4]</sup> gibt es keinen Hinweis darauf, daß überhaupt eine Uran(II)-Spezies entsteht.<sup>[6]</sup> In Analogie zu bekannten Reaktionen wird vorgeschlagen, daß die Bildung der Bis(organoimido)uran(vi)-Komplexe wie in Schema 4 beschrieben ab-



Schema 4. Vorgeschlagene Reaktionsmechanismen.

läuft. Bei der Reaktion von **2** mit einem Azid kann eine Chlorimidouran(v)-Spezies gebildet werden,<sup>[7]</sup> die mit einem zweiten Äquivalent **2** unter Bildung von **1** und einer Imidouran(IV)-Verbindung komproportionieren kann.<sup>[8]</sup> Diese reagiert bekanntermaßen mit Aziden zum Bis(imido)uran(vi)-Komplex.<sup>[3]</sup> Ähnlich können Azoverbindungen über

[\*] Dr. C. J. Burns, B. P. Warner, B. L. Scott  
Los Alamos National Laboratory, MS J514  
Los Alamos, NM 87545 (USA)  
Fax: (+1) 505-667-9905  
E-mail: cjb@lanl.gov

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom US Department of Energy, Office of Basic Energy Sciences, Chemical Sciences Division, gefördert.