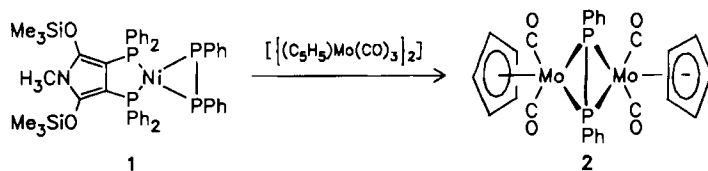


- [2] J. M. Manriquez, D. R. McAlister, R. D. Sanner, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2716; G. Erker, F. Rosenfeldt, unveröffentlicht; F. Rosenfeldt, *Dissertation*, Universität Bochum 1981; siehe auch: P. Hofmann, M. Frede, P. Stauffert, W. Lasser, U. Thewalt, *Angew. Chem.* 97 (1985) 693; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 712.
- [3] G. Erker, P. Czisch, C. Krüger, J. M. Wallis, *Organometallics* 4 (1985) 2059.
- [4] U. Dorf, K. Engel, G. Erker, *Angew. Chem.* 94 (1982) 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 913; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1984.
- [5] Ob für diese Verbindungen mit erzwungener lateraler Stellung des Acylsauerstoffs die  $\eta^1$ - oder  $\eta^2$ -Acylform stabiler ist, ist für diese Diskussion unerheblich; siehe zu diesem Problem: K. Tatsumi, A. Nakamura, P. Hofmann, P. Stauffert, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4440.
- [6] **Arbeitsvorschrift:** 12: Beim Einleiten von CO (10 mL/min, 30 min) in eine Lösung von 212 mg (0.6 mmol) des Hafnacyclobutans 7 in 20 mL Toluol bei Raumtemperatur entsteht ein farbloser Niederschlag; er wird abfiltriert, mit 2 mL Toluol und zweimal mit je 5 mL Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Kristallisation aus siedendem Benzol. Ausbeute: 180 mg (76%).  $T_p = 220^\circ\text{C}$ ; korrekte Elementaranalyse; MS (70 eV):  $m/z$  788 ( $M^+$ ); IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3100, 1440, 1020, 800$  (Cp), 1690 (Endiolat-C=C)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , Numerierung siehe Abbildung 1):  $\delta = 5.64, 5.95$  (s, je 10H, Cp), 2.58, 2.90 (m, je 2H, H2, H4;  $^3J_{\text{HH}} = 10.6$  Hz,  $^3J(\text{H}2, \text{H}3) = 9.1$  Hz,  $^3J(\text{H}2, \text{H}3') = 10.8$  Hz), 1.75, 1.50 (m, je 1H, H3, H3');  $^2J_{\text{HH}} = -9.9$  Hz,  $^2J(\text{H}2', \text{H}3') = 1.4$  Hz,  $^2J(\text{H}2', \text{H}3) = 7.3$  Hz), 2.38 (m, 4H, H6, H8;  $^3J_{\text{HH}} = 7$  Hz), 2.06 (m, 2H, H7);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $^1J_{\text{CH}}$  [Hz] in Klammern):  $\delta = 108.6, 111.6$  (d, 172, Cp), 40.2 (t, 127, 140, C2), 14.1 (t, 136, C3), 27.8, 27.5 (t, 131, 130, C6, C8), 21.6 (t, 128, C7), 92.7 (s, C1), 135.0, 144.7 (s, C5, C9).
- [7] Zelldaten:  $a = 9.907(1)$ ,  $b = 15.294(1)$ ,  $c = 16.127(4)$  Å,  $\beta = 91.03(1)^\circ$ ,  $V = 2443.1$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber}} = 2.14$  g  $\text{cm}^{-3}$ ,  $\mu = 84.47$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $Z = 4$ , Raumgruppe:  $P2_1/n$ , Gesamtzahl der Reflexe: 5523, davon beobachtet: 4425, verfeinerte Parameter: 307,  $R = 0.043$ ,  $R_w = 0.053$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51829, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- [8] G. Fachinetti, C. Biran, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 2995; D. D. Straus, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5499; G. S. Bristow, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 462; K. Kropp, V. Skibbe, G. Erker, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3353; G. Erker, U. Dorf, P. Czisch, J. L. Petersen, *Organometallics*, im Druck.
- [9] S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1690; siehe auch: H. Takaya, M. Yamakawa, K. Mashima, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1283.
- [10] C. D. Wood, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 5422; G. Erker, K. Kropp, C. Krüger, A.-P. Chiang, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2447.



NMR-Spektrum (Tetrahydrofuran) ein Singulett bei  $\delta = -94$ ; das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt ein Multiplett bei  $\delta = 7.10$  (Ph) und ein Singulett bei  $\delta = 5.50$  (Cp). Nach der Kristallstrukturanalyse<sup>[3]</sup> besteht 2 (Abb. 1) aus einer *cis*-Diphospheneinheit, die als Brücke zwischen zwei Mo-Atomen vorliegt. Zusätzlich ist jedes Mo-Atom an zwei terminale CO-Gruppen und an einen  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Liganden gebunden. Mit 246.6 und 247.0 (Mo1-P1, Mo2-P1) sowie 254.2 und 254.6 pm (Mo2-P2, Mo1-P2) sind die Mo-P-Bindungslängen deutlich verschieden.

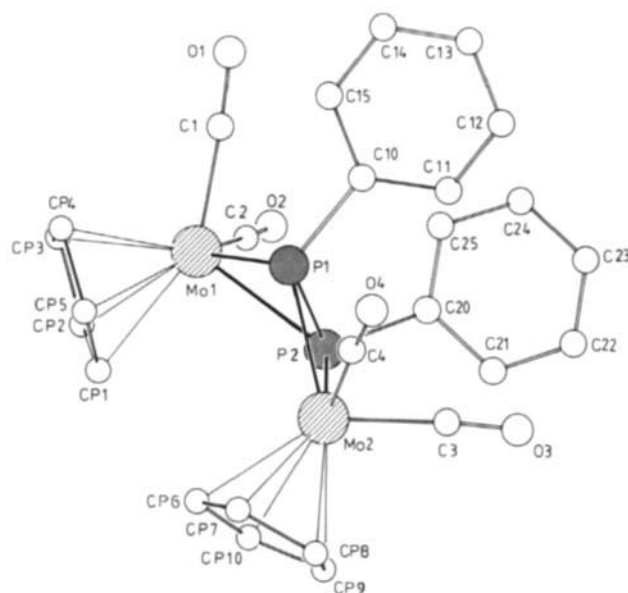


Abb. 1. Struktur von 2 im Kristall. Wichtigste Bindungslängen ( $\pm 0.2$  pm) und -winkel ( $\pm 0.1^\circ$ ): Mo1-P1 246.6, Mo1-P2 254.6, Mo1-C1 193.1, Mo1-C2 196.2, C-O 114.2–114.8, Mo-C(Cp) 229–238, C(Cp)-C(Cp) 138.5–142.2, P1-P2 213.6, Mo2-P1 247.0, Mo2-P2 254.2, Mo2-C3 193.6, Mo2-C4 195.9; P1-Mo1-P2 50.4, Mo1-P-Mo2 110.8–116.0, P-P-Mo 62.9–66.7, Mo-C-O 174.1–177.6, P1-Mo2-P2 50.4.

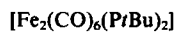
## [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(PPh)<sub>2</sub>], ein Diphosphenkomplex mit Schmetterlingsstruktur\*\*

Von Dieter Fenske\* und Kurt Merzweiler

Kürzlich berichteten wir über die Umsetzung von  $\text{PhE}(\text{SiMe}_3)_2$  ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ ) mit [2,3-Bis(diphenylphosphino)-N-methylmaleinimid]nickel(II)-chlorid<sup>[1]</sup>, bei der unter Wanderung von zwei SiMe<sub>3</sub>-Substituenten zu den C=O-Gruppen des Maleinsäureimids der Komplex 1 bzw. sein Analogon mit (AsPh)<sub>2</sub> statt (PPh)<sub>2</sub> entstehen; die (EPh)<sub>2</sub>-Liganden sind *trans*-konfiguriert. Bei Versuchen, aus 1 Heterometallcluster darzustellen, setzten wir 1 mit [(CpMo(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> in Toluol um. Unter CO-Entwicklung entstand ein unlöslicher, nickelhaltiger Niederschlag unbekannter Struktur. Überschichtete man das Filtrat mit Pentan, kristallisierte in 30% Ausbeute der dunkelbraune, diamagnetische Diphosphenkomplex 2 aus<sup>[2]</sup>.

Im IR-Spektrum (KBr) von 2 beobachtet man vier  $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -Schwingungen bei 1950, 1930, 1861 und 1845  $\text{cm}^{-1}$ . Für die P-Atome des (PPh)<sub>2</sub>-Liganden findet man im  $^{31}\text{P}$ -

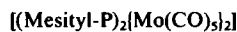
Die meisten bisher bekannten (ER)<sub>2</sub>-Komplexe enthalten den Liganden in der *trans*-Konfiguration<sup>[4]</sup>. Allerdings kennt man auch Verbindungen mit einer *cis*-(PR)<sub>2</sub>-Gruppe, z. B. 3–5<sup>[5]</sup>.



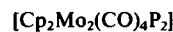
3



4



5



6

Der Abstand P1-P2 ist mit 213.6 pm deutlich kürzer als eine P–P-Bindung und ähnelt den Werten, die man auch in anderen „side-on“-koordinierten (PR)<sub>2</sub>-Komplexen gefunden hat<sup>[4]</sup>. Bemerkenswerterweise ist die P–P-Bindung in 2 aber länger als in 3 (205.9 pm), 4 (208.5, 209.8 pm) und 5 (202.6 pm). Der Faltungswinkel zwischen den Ebenen Mo1, P1, P2 und Mo2, P1, P2 beträgt 135°. Die Mo-Atome haben einen Abstand von 418.7 pm, d. h. zwischen ihnen existiert keinerlei Bindung.

M<sub>2</sub>P<sub>2</sub>-Cluster mit Tetraederstruktur wurden z. B. in 3 und in 6 gefunden<sup>[6]</sup>. Dabei werden 14e- bzw. 15e-Kom-

[\*] Prof. Dr. D. Fenske, Dipl.-Chem. K. Merzweiler  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Engesserstraße, Geb. Nr. 30.45, D-7500 Karlsruhe

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Dem Institut für Kristallographie der Universität Karlsruhe danken wir für die Messung der Kristalldaten.

plexfragmente von einem 6e-Donor (PR)<sub>2</sub> bzw. 4e-Donor (P<sub>2</sub>) überbrückt. Zur Erreichung einer gefüllten 18e-Schale am Metallzentrum wird eine Metall-Metall-Bindung (Fe-Fe in 3: 274.0 pm, Mo-Mo in 6: 302.2 pm) geknüpft. Dagegen wird die 18-Elektronenregel in 2 ohne Bildung einer Mo-Mo-Bindung erfüllt. Ein Vergleich von 2 und 6 macht deutlich, daß der Mo<sub>2</sub>P<sub>2</sub>-Cluster in 2 durch Öffnung der Mo-Mo-Bindung in 6 entsteht, wodurch das Mo<sub>2</sub>P<sub>2</sub>-Gerüst Schmetterlingsstruktur bekommt.

Nach Roald Hoffmanns Isolobal-Beziehung kann man 3 und 6 als Derivate von Tetrahedran betrachten<sup>[7]</sup>. 2 ist dann ein Derivat von Bicyclobutan. Dementsprechend besteht auch zwischen 2 und E<sub>2</sub>-Komplexen (E = P, As) wie [(diphos)<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>P<sub>2</sub>] (diphos = Ethylenbis(diphenylphosphan)) und [(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>Mn]<sub>2</sub>As<sub>2</sub>] eine formale Analogie<sup>[8,9]</sup>. Die Bildung von 2 ist eines der ersten Beispiele für die Übertragung eines koordinierten Diphosphens auf ein anderes Metall.

Eingegangen am 25. November 1985,  
veränderte Fassung am 17. Januar 1986 [Z 1552]

- [1] D. Fenske, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* 96 (1984) 600; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 635.
- [2] *Arbeitsvorschrift*: 2.70 g (0.030 mol) 1 und 1.58 g (0.032 mol) [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mo(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> werden in 100 mL Toluol gelöst und 1 h auf 100°C erhitzt. Nach Filtration wird die Lösung mit Pentan überschichtet. An der Phasengrenze kristallisiert 2 in einer Ausbeute von 0.60 g (30%) aus.
- [3] Kristalle von 2 aus Toluol/Pentan, Raumgruppe P1, Gitterkonstanten (180 K): *a* = 1027.9(3), *b* = 1105.2(3), *c* = 1207.0(3) pm, *α* = 86.54(2), *β* = 74.30(2), *γ* = 67.23(2)°; *Z* = 2, *μ*(Mo<sub>Kα</sub>) = 12.2 cm<sup>-1</sup>, empirische Absorptionskorrektur; Syntex R3, 2θ: 3.5–56.0°, 6484 Reflexe, davon 6100 mit *I* > 2σ(*I*); Patterson-Methoden, Mo, P, C, O anisotrop, H isotrop, *R*<sub>1</sub> = 0.035, *R*<sub>2</sub> = 0.041. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik und Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51756, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [4] J. C. Green, M. L. H. Green, G. E. Morris, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 212; E. Cannilo, A. Coda, K. Prout, J. C. Daran, *Acta Crystallogr. B* 33 (1977) 2608; A. H. Cowley, J. E. Kilduff, J. G. Lasch, N. C. Normann, M. Pakulski, F. Ando, T. C. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7751; J. Borm, L. Zsolnai, G. Huttner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1018; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 977; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1477; H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B* 34 (1979) 1358; B. Deppisch, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 490 (1982) 129; B. Deppisch, H. Schäfer, *Acta Crystallogr. B* 38 (1982) 748; A. H. Cowley, *Polyhedron* 3 (1984) 389; O. J. Scherer, *Angew. Chem.* 97 (1985) 905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 924.
- [5] H. Vahrenkamp, D. Wolters, *Angew. Chem.* 95 (1983) 152; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 154; M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1495; H. Lang, O. Orama, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* 291 (1985) 293.
- [6] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* 268 (1984) C9.
- [7] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 711.
- [8] H. Schäfer, D. Binder, D. Fenske, *Angew. Chem.* 97 (1985) 523; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 522.
- [9] W. A. Herrmann, B. Koumbouris, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 96 (1984) 802; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 812.

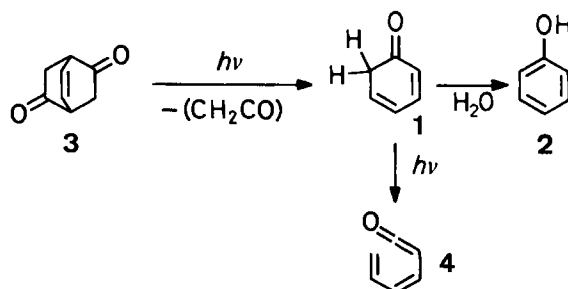
## Das Gleichgewicht Phenol ⇌ 2,4-Cyclohexadienon in wäßriger Lösung\*\*

Von Marco Capponi, Ivo Gut und Jakob Wirz\*

Cyclohexadienone wurden seit langem als Zwischenprodukte bei elektrophilen Substitutionsreaktionen von Phen-

nolen in Betracht gezogen<sup>[1]</sup> und vor einigen Jahren auch nachgewiesen<sup>[2,3]</sup>. Keto-Tautomere von Phenolen werden auch vielfach als Zwischenprodukte bei der Isomerisierung von Epoxiden benzenoider Kohlenwasserstoffe postuliert: Ein wichtiges Kriterium zur Bestimmung des Reaktionsverlaufs im Metabolismus aromatischer Verbindungen („NIH shift“<sup>[4]</sup>) basiert auf indirekt bestimmten kinetischen Isotopieeffekten, die der schnellen Enolisierung α-H-isotopomerer Ketone zugeschrieben werden. Es überrascht deshalb, daß die Gleichgewichtslage und der Mechanismus der Tautomerisierung von Phenolen bisher kaum untersucht worden sind<sup>[5]</sup>. Im Gegensatz dazu ist die Enolisierung von Ketonen eine der bestdokumentierten Reaktionen der Organischen Chemie<sup>[6]</sup>.

Die Tautomerisierung einer thermodynamisch instabilen Verbindung läßt sich unter Anwendung der Blitzlichtphotolyse direkt untersuchen, sofern die Verbindung photochemisch erzeugt werden kann. Aus dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Enolisierung und Ketonisierung konnten wir rein experimentelle und präzise Werte für die Gleichgewichtskonstanten der Enolisierung und der Säuredissoziation (Enolatbildung) einfacher Ketone in wäßriger Lösung ermitteln<sup>[7]</sup>. Wir haben jetzt eine Methode zur Messung der Tautomerisierung von 2,4-Cyclohexadienon 1 zu Phenol 2 entwickelt. Wir berichten hier über die pH-Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante *k*<sub>1→2</sub> (H<sub>2</sub>O, 25°C) und geben eine erste Abschätzung der Gleichgewichtskonstante *K* = [1]/[2] und der Aciditätskonstante *K*<sub>a</sub> der C-H-Säure 1.



Das Phenoltautomer 1 wird durch eine Retro-Diels-Alder-Reaktion bei der Gasphasenpyrolyse geeigneter bicyclischer Ketone gebildet<sup>[8]</sup>. Die Bestrahlung von Bicyclo[2.2.2]oct-7-en-2,5-dion 3 in Lösung liefert Phenol<sup>[9]</sup>. Es war anzunehmen, daß diese Reaktion ebenfalls zunächst zu 1 als Zwischenprodukt führt. Dies wurde durch die Bestrahlung von 3 (λ = 313 nm) in einer glasartig erstarrten Lösung bei 77 K bestätigt. In Übereinstimmung mit einer früheren Beobachtung<sup>[10]</sup> wurde das unter diesen Bedingungen thermisch stabile, aber sehr lichtempfindliche Primärprodukt 1 durch Sekundärphotolyse in das Dienylketen 4 umgewandelt. Entsprechende Photoreaktionen nicht-enolisierbarer Derivate von 1 sind eingehend untersucht worden<sup>[11]</sup>. Das Keten 4 wurde durch sein Absorptionsspektrum charakterisiert [λ<sub>max</sub> (rel. Int.) = 284(1), 274(1.2), 265 nm (1.0, Sch.)] und durch Abfangen mit Ethanol beim Schmelzen des Glases identifiziert.

Die Blitzlichtphotolyse von 3 in wäßriger Lösung bei 25.0 ± 0.5°C durch einen mit XeCl betriebenen Excimer-Laser (200 mJ, 25 ns, 308 nm) oder mit einer konventionellen Gasentladungsröhre (1000 J, 20 μs) erzeugte eine schwache, kurzlebige Absorption in dem für 1 erwarteten<sup>[11]</sup> Wellenlängenbereich von 280 bis 330 nm. Der Zerfall des Zwischenproduktes gehorchte einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstanten *k*<sub>1→2</sub> sind in Abbildung 1 in Abhängigkeit vom pH-Wert

[\*] Prof. Dr. J. Wirz, Dipl.-Chem. M. Capponi, I. Gut  
Institut für Physikalische Chemie der Universität  
Klingelbergstrasse 80, CH-4056 Basel (Schweiz)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung gefördert. Priv.-Doz. Dr. M. Demuth und Prof. Dr. C. A. Grob danken wir für 5,7-Dioxobicyclo[2.2.2]octan-2,3-dicarbonsäure.