

plexfragmente von einem 6e-Donor (PR_2) bzw. 4e-Donor (P_2) 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_2P_2 -Cluster in 2 durch Öffnung der Mo-Mo-Bindung in 6 entsteht, wodurch das Mo_2P_2 -Gerüst Schmetterlingsstruktur bekommt.

Nach Roald Hoffmanns Isolobal-Beziehung kann man 3 und 6 als Derivate von Tetrahedran betrachten^[7]. 2 ist dann ein Derivat von Bicyclobutan. Dementsprechend besteht auch zwischen 2 und E₂-Komplexen (E=P, As) wie $[(\text{diphos})_2\text{Ni}_2\text{P}_2]$ (diphos = Ethylenbis(diphenylphosphoran)) und $[(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{As}_2$ eine formale Analogie^[8,9]. 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) $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$ 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] Kristall von 2 aus Toluol/Pentan, Raumgruppe P1, Gitterkonstanten (180 K): $a=1027.9(3)$, $b=1105.2(3)$, $c=1207.0(3)$ pm, $\alpha=86.54(2)$, $\beta=74.30(2)$, $\gamma=67.23(2)^{\circ}$; $Z=2$, $\mu(\text{MoK}\alpha)=12.2 \text{ cm}^{-1}$, empirische Absorptionskorrektur; Syntex R3, 2θ : 3.5–56.0°, 6484 Reflexe, davon 6100 mit $I>2\sigma(I)$; Patterson-Methoden, Mo, P, C, O anisotrop, H isotrop, $R_1=0.035$, $R_2=0.041$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung 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. Norrmann, 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. Koumouris, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 96 (1984) 802; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 812.

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

Von Marco Capponi, Ivo Gut und Jakob Wirz*

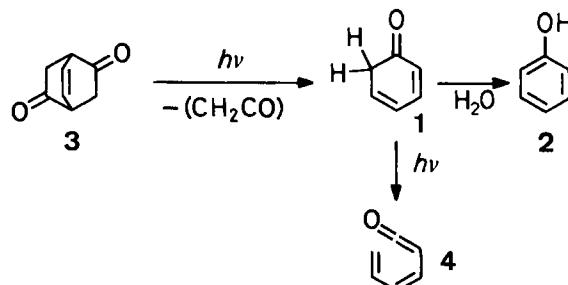
Cyclohexadienone wurden seit langem als Zwischenprodukte bei elektrophilen Substitutionsreaktionen von Phenolen

* 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[2.2.0]octan-2,3-dicarbonsäure.

nolen in Betracht gezogen^[1] und vor einigen Jahren auch nachgewiesen^[2,3]. 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“^[4]) 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^[5]. Im Gegensatz dazu ist die Enolisierung von Ketonen eine der bestdokumentierten Reaktionen der Organischen Chemie^[6].

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 Säuredissociation (Enolbildung) einfacher Ketone in wäßriger Lösung ermitteln^[7]. 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 $k_{1 \rightarrow 2}$ (H_2O , 25°C) und geben eine erste Abschätzung der Gleichgewichtskonstante $K=[1]/[2]$ und der Aciditätskonstante K_a der C-H-Säure 1.



Das Phenoltautomer 1 wird durch eine Retro-Diels-Alder-Reaktion bei der Gasphasenpyrolyse geeigneter bicyclischer Ketone gebildet^[8]. Die Bestrahlung von Bicyclo[2.2.2]oct-7-en-2,5-dion 3 in Lösung liefert Phenol^[9]. Es war anzunehmen, daß diese Reaktion ebenfalls zunächst zu 1 als Zwischenprodukt führt. Dies wurde durch die Bestrahlung von 3 ($\lambda=313 \text{ nm}$) in einer glasartig erstarrten Lösung bei 77 K bestätigt. In Übereinstimmung mit einer früheren Beobachtung^[10] 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^[11]. Das Keten 4 wurde durch sein Absorptionsspektrum charakterisiert [λ_{\max} (rel. Int.) = 284(1), 274(1.2), 265 nm (1.0, Sch.)] und durch Auffangen mit Ethanol beim Schmelzen des Glases identifiziert.

Die Blitzlichtphotolyse von 3 in wäßriger Lösung bei $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 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^[11] Wellenlängenbereich von 280 bis 330 nm. Der Zerfall des Zwischenproduktes gehorchte einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstanten $k_{1 \rightarrow 2}$ sind in Abbildung 1 in Abhängigkeit vom pH-Wert

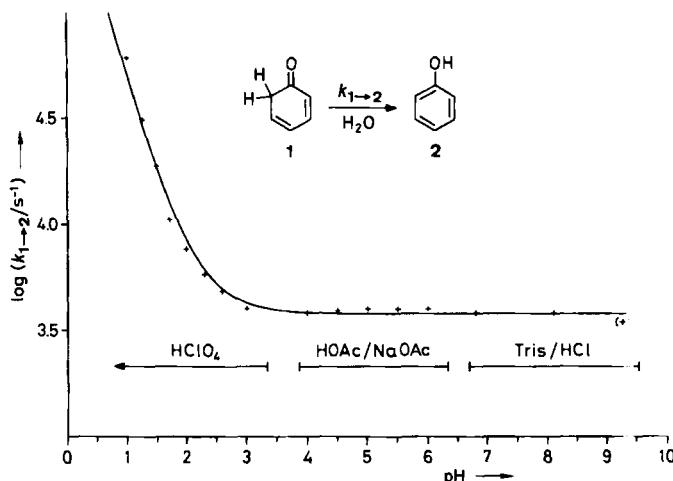


Abb. 1. Gemessene Geschwindigkeitskonstanten k_{1-2} in wäßriger Lösung bei 25°C in Abhängigkeit vom pH-Wert. Die Ionenstärke wurde durch Zugabe von NaCl bei $I=0.1\text{ M}$ konstant gehalten. Die ausgezogene Linie wurde durch Anpassung der Funktion $k_{1-2}=k_0+k_{\text{H}^+}\cdot[\text{H}^+]$ nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt (vgl. Text).

dargestellt. Die Punkte im pH-Bereich 4 bis 6 wurden mit Natriumacetat-Pufferlösungen durch Extrapolation auf Pufferkonzentration Null erhalten; dabei wurde die Ionenstärke durch Zugabe von Kochsalz auf $I=0.1\text{ M}$ konstant gehalten. Die gefundenen Geschwindigkeitskonstanten k_{1-2} waren für ein gegebenes Pufferverhältnis linear von der Gesamtkonzentration des Puffers abhängig. Aus den Steigungen wurde ein Beitrag durch allgemeine Basenkatalyse, $k_{\text{AcO}^-}=(9.2\pm 0.5)\cdot 10^3\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$, ermittelt. Der Beitrag durch allgemeine Säurekatalyse war nicht signifikant, $k_{\text{HOAc}}<5\cdot 10^2\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$. Analoge Messungen mit 2-Amino-2-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol(Tris)/HCl-Puffern im pH-Bereich 7 bis 9 ergaben $k_{\text{Tris}}=(2.0\pm 0.1)\cdot 10^5\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$.

Aus Abbildung 1 wird ersichtlich, daß die Tautomerisierung von 1 im pH-Bereich 3 bis 9 durch eine unkatalisierte Reaktion, $k_0=(3.8\pm 0.2)\cdot 10^3\text{ s}^{-1}$, dominiert wird. Eine Geschwindigkeitskonstante dieser Größenordnung ist für die Protonierung von Wasser durch die starke C-H-Säure 1 zu erwarten: Durch Einsetzen von k_{AcO^-} und k_{Tris} in die Brønsted-Beziehung

$$\log(k_{\text{Tris}}/k_{\text{AcO}^-})=\beta[\text{p}K_{\text{a}}(\text{HTris}^+)-\text{p}K_{\text{a}}(\text{HOAc})]$$

findet man $\beta\approx 0.4$, und mit $\text{p}K_{\text{a}}(\text{H}_3\text{O}^+)=-1.74$ ergeben sich $k_{\text{H}_2\text{O}}\approx 30\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$ und $k_0\approx 2\cdot 10^3\text{ s}^{-1}$. Bei pH-Werten unterhalb 3 überwiegt die säurekatalysierte Reaktion, $k_{\text{H}^+}=(4.6\pm 0.2)\cdot 10^5\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$.

Die Deuterierungsgeschwindigkeit von Phenol wurde bei $80\pm 1^\circ\text{C}$ in $1\text{ N D}_2\text{SO}_4$ durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt, wobei die Probe jeweils für die Dauer der Messung auf 25°C abgekühlt wurde. Mit einem 400MHz-Gerät konnten die NMR-Signale der *ortho*- und *para*-ständigen Wasserstoffatome einzeln integriert werden. Die Analyse der Spektren ergab $k(\text{ortho})=(1.1\pm 0.1)\cdot 10^{-5}\text{ s}^{-1}$ und $k(\text{para})=(2.3\pm 0.2)\cdot 10^{-5}\text{ s}^{-1}$. Zur Bestimmung der gesuchten Geschwindigkeitskonstante k_{2-1} für die Ketonisierung aus der beobachteten *ortho*-Deuterierungsgeschwindigkeit müssen mehrere Isotopieeffekte und statistische Faktoren berücksichtigt werden. Ein Vergleich mit Isotopieeffekten bei verwandten Reaktionen^[3, 12] liefert die Voraussage $k_{2-1}\approx 5k(\text{ortho})$. Dieser Schätzwert dürfte erfahrungsgemäß innerhalb einer Größenordnung richtig sein ($\pm 0.5\log$ -Einheiten); experimentelle Untersuchungen über die kinetischen Isotopieeffekte der Reaktion $1\not\rightleftharpoons 2$

sind im Gange. Für die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion fanden wir durch blitzlichtphotolytische Messung unter analogen Bedingungen (1 N HClO_4 , 80°C): $k_{1-2}=(5.6\pm 0.6)\cdot 10^6\text{ s}^{-1}$.

Aus dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten ergibt sich $\text{p}K\approx 11.0\pm 0.8$ für das Gleichgewicht $2\not\rightleftharpoons 1$ bei 80°C . Die Gleichgewichtskonstante bei 25°C kann durch Vernachlässigung des Entropiebeitrags zur stark exothermen Reaktion $1\rightarrow 2$ geschätzt werden (zur Fehlerabschätzung nehmen wir an $|\Delta S_{1-2}|\leq 20\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$). Es gilt dann $d(T\cdot \text{p}K)/dT\approx 0$ und somit $\text{p}K(25^\circ\text{C})\approx 13\pm 1$. Schließlich findet man für die Aciditätskonstante der C-H-Säure 1 in Wasser bei 25°C : $\text{p}K_{\text{a}}(1)=-\text{p}K+\text{p}K_{\text{a}}(2)\approx -3\pm 1$.

Eingegangen am 5. Dezember 1985,
veränderte Fassung am 13. Januar 1986 [Z 1566]

- [1] A. Lapworth, *J. Chem. Soc.* 79 (1901) 1265.
- [2] P. B. D. de la Mare, *Acc. Chem. Res.* 7 (1974) 361; J. M. Brittain, P. B. D. de la Mare in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of Functional Groups, Suppl. D*, Wiley, New York 1983, Kap. 12, S. 481.
- [3] O. S. Tee, N. R. Iyengar, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 455.
- [4] J. W. Daly, D. M. Jerina, B. Witkop, *Experientia* 28 (1972) 1129.
- [5] R. H. Thomson, *Q. Rev. Chem. Soc.* 10 (1956) 27; S. Forsén, M. Nilsson in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Carbonyl Group*, Wiley, New York 1970, S. 168; H. Hart, *Chem. Rev.* 79 (1979) 515.
- [6] J. Toulec, *Adv. Phys. Org. Chem.* 18 (1982) 1.
- [7] P. Haspra, A. Sutter, J. Witz, *Angew. Chem. 91* (1979) 652; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 617; Y. Chiang, A. J. Kresge, Y. S. Tang, J. Witz, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 460; Y. Chiang, A. J. Kresge, J. Witz, *ibid.* 106 (1984) 6392.
- [8] M.-C. Lasne, J.-L. Ripoll, J.-M. Denis, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 463.
- [9] P. H. Schippers, H. P. J. M. Dekkers, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1982, 1429.
- [10] D. M. Jerina, B. Witkop, C. L. McIntosh, O. L. Chapman, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 5578.
- [11] G. Quinkert, *Pure Appl. Chem.* 33 (1973) 285.
- [12] R. P. Bell: *The Proton in Chemistry*, 2. Aufl., Chapman and Hall, London 1973, Kap. 12; D. J. Hupe, E. R. Pohl, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 5634; A. J. Kresge, R. A. More O'Ferrall, M. F. Powell: *Isotopes in Organic Chemistry*, Vol. 7, Elsevier, Amsterdam 1985.

Strukturbestimmung von Pentatetraenen – Strukturvergleich von Cumulenen**

Von Hermann Irngartinger* und Wolfgang Götzmann
Professor Heinz A. Staab zum 60. Geburtstag gewidmet

Für Strukturuntersuchungen^[1] an Cumulenen synthetisierten^[2] wir das Pentatetraen 4a. Bei der Addition von Dichlorcarben an das Butatrien 3a (Phasentransfer(PTC)-Bedingungen^[3]) entstand nicht das erwartete^[2b, 4] Addukt 1a, sondern das umgelagerte Eninol 6a. Die Röntgen-Strukturanalyse^[5] zeigt eine Dehnung der Doppelbindung auf 1.348(3) Å, weil starke abstoßende Wechselwirkungen zwischen dem Chloratom und den beiden benachbarten Methylgruppen auftreten (Cl···C 3.170(3) und 3.213(3) Å). In vergleichbaren Eninen sind die Doppelbindungen 1.305–1.338 Å^[6] lang. Da das Chloratom von den beiden Methylgruppen „in die Zange“ genommen wird, ist eine Verdrillung der Doppelbindung nicht möglich (Torsionswinkel nur 4.5°). Die Schwächung der Bindung zeigt sich auch in der C=C-Schwingungsabsorption, die langwellig verschoben ist (IR 1540, Raman 1544 cm⁻¹). Durch Austausch der OH-Gruppe von 6a gegen Cl und Chlorabspaltung aus 7a mit Zinkstaub entstand das Pentatetraen 4a^[7].

[*] Prof. Dr. H. Irngartinger, Dr. W. Götzmann
Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.