

- 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. Dörner, 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(III)-Komplexe (d. h. 1–4) werden später publiziert.
- [4] „[CpCrCl]<sub>2</sub>“ ist vermutlich zugänglich durch Reduktion von [(CpCrCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] mit Zn; es disproportioniert jedoch offenbar schnell zu [Cp<sub>2</sub>Cr] und CrCl<sub>2</sub>; J. Heck, vorgetragen auf der IX<sup>th</sup> 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(III)-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<sub>r</sub>* = 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) Å<sup>3</sup>, *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 Leichtatomfehlordnung aufgegeben. Ein tetraedrischer Cr<sub>4</sub>-Kern mit Cr–Cr-Abständen von 2.61–2.74 Å war jedoch eindeutig.
- [8] Strukturdaten für 5': C<sub>44</sub>H<sub>2</sub>Cr<sub>4</sub>, dunkelbraun, *M<sub>r</sub>* = 809.0, orthorhombisch, *Pnma*, *a* = 15.412(4), *b* = 17.195(4), *c* = 16.221(3) Å, *V* = 4298.7(14) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4,  $\rho_x$  = 1.250 g cm<sup>-3</sup>, *R*(*F*) = 0.0494 für 1958 beobachtete (3 $\sigma$ *F<sub>o</sub>*) Reflexe, max.  $2\theta$  = 45°. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-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, TIP = 750 × 10<sup>-6</sup> emu mol<sup>-1</sup>.
- [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.

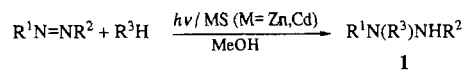
## Halbleiter-katalysierte Photoaddition von cyclischen Enolethern an 1,2-Diazene\*\*

Von Ronald Künneth, Christian Feldmer und Horst Kisch\*

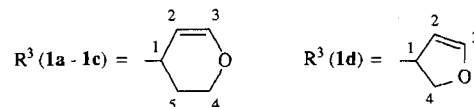
Suspensionen anorganischer Halbleiter wie TiO<sub>2</sub> und CdS werden in jüngster Zeit vermehrt als Photokatalysatoren zur Synthese organischer Verbindungen verwendet. Die Palette der präparativ anwendbaren Reaktionen umfaßt Oxidationen<sup>[1]</sup>, Reduktionen<sup>[2]</sup>, Cyclodimerisierungen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

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-Diphenyldiazonen 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 Diazen, wobei das Hydrazin **1a** entsteht (Schema 1). Erst nach einem Umsatz von



**1a**, **1d**: R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Ph; **1b**: R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = *p*-Tolyl; **1c**: R<sup>1</sup> = Ph, R<sup>2</sup> = *t*Bu



Schema 1.

20 % kann 1,2-Diphenylhydrazin als Nebenprodukt nachgewiesen werden. Sobald das gesamte 1,2-Diphenyldiazen umgesetzt wurde, beginnt die Dehydridimerisierung des überschüssigen 3,4-DHP unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung in Analogie zu der bekannten Reaktion von 2,5-Dihydrofuran (2,5-DHF)<sup>[5]</sup>. Bei längerer Belichtungsdauer zersetzt 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 Diazenkomponente statt.

Analog zu 1,2-Diphenyldiazonen reagieren auch 1,2-Di-*p*-tololyldiazonen und 1-*tert*-Butyl-2-phenyldiazonen 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 <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (siehe Tabelle 1). Die <sup>13</sup>C-NMR-Signale der

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

	<b>1a</b>	<b>1b</b>	<b>1c</b>	<b>1d</b>
$\delta$ ( <sup>13</sup> 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	
$\delta$ ( <sup>1</sup> H-NMR) [b]				
NH	5.62	5.35	3.17	5.47
IR				
$\nu$ (N–H) [c]	3328	3288	3286	3290
$\nu$ (O=C) [c]	1636	1640	1641	1601
Ausbeute [d]				
ZnS	65	60	60	55
CdS	70	44	65	75

[a] CDCl<sub>3</sub>, 67.7 MHz. [b] CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz, TMS. [c] In cm<sup>-1</sup>. [d] Ausbeuten in %; Bestimmung mit HPLC.

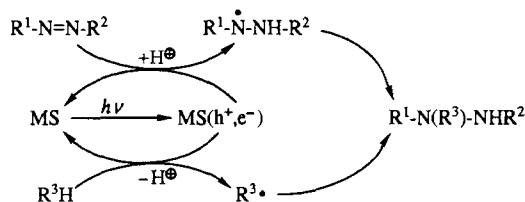
[\*] Prof. Dr. H. Kisch, Dipl.-Chem. R. Künneth, Dipl.-Chem. C. Feldmer  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Egerlandstraße 1, W-8520 Erlangen

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

Enolethergruppierung in **1a** haben typische  $\delta$ -Werte (148.3, 99.2); die Kopplung der Protonen an C5 (Numerierung siehe Schema 1) mit jenen an C1 und C4 folgt eindeutig aus den  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-Spektren. Daraus ergibt sich, daß die neue C-N-Bindung regioselektiv an der C1-Position des Substrates  $\text{R}^3\text{H}$  gebildet wird. Bei der Reaktion von 1-*tert*-Butyl-2-phenyldiazan erfolgt die Addition von 3,4-DHP zudem regioselektiv an das phenylsubstituierte Stickstoffatom; dies ist anhand der chemischen Verschiebung des N-H-Protons ( $\delta = 3.17$ ) erkennbar. In **1a**, **1b** und **1d** tritt dieses Proton im Bereich von 5.35 bis 5.62 in Resonanz.

Für alle aufgeführten Reaktionen kann anstelle von ZnS auch CdS als heterogener Photokatalysator verwendet werden. Da CdS ( $\lambda_{\text{bg}} \leq 516 \text{ nm}$ ) sichtbares Licht in ausreichendem Maß absorbiert, wurde in diesem Fall mit einer Wolframlampe ( $\lambda \geq 350 \text{ nm}$ ) belichtet. Innerhalb von 48 h werden mit 2 mmol CdS etwa 10 mmol 1,2-Diphenyldiazan umgesetzt<sup>[6]</sup>.

Die vorgestellte Reaktion läßt sich anhand des vereinfachten Katalysezyklus gemäß Schema 2 erklären.



M = Zn, Cd

Schema 2. Postulierter Photokatalysezyklus.

Das durch Lichtabsorption im Halbleiter gebildete Leitungsbandelektron ( $e^-$ ) wandert zur Oberfläche und reduziert das Diazen zum Hydrazylradikal  $\text{R}^1-\dot{\text{N}}-\text{NH}-\text{R}^2$ . Damit in Einklang stehen die Befunde, daß protische Lösungsmittel für die Reaktion notwendig sind, die Reduktion von Wasser durch die Gegenwart des Diazens inhibiert wird, und das schwerer reduzierbare 1,2-Di-*p*-tolylidiazan langsamer reagiert als 1,2-Diphenyldiazan. Das gleichzeitig entstandene Valenzbandloch ( $h^+$ ) oxidiert den Ether über ein intermediäres Radikalkation zum allylstabilisierten Radikal  $\text{R}^3\cdot$ . Rekombination von  $\text{R}^1-\dot{\text{N}}-\text{NH}-\text{R}^2$  mit  $\text{R}^3\cdot$  ergibt die Endprodukte **1**. Das intermediäre Auftreten des Radikals  $\text{R}^3\cdot$  folgt auch aus der Bildung der Dehydromere  $\text{R}^3-\text{R}^3$  als Nebenprodukt. Regioisomere Produkte, die durch Allylumlagerung des Dihydropyranylradikals entstehen sollten, konnten bisher nicht nachgewiesen werden.

Der vorgeschlagene Mechanismus wird gestützt durch das Belichten ( $\lambda \geq 290 \text{ nm}$ ) einer verdünnten Lösung von 1,2-Diphenyldiazan und Benzophenon in 3,4-DHP. Diese Reaktion ergibt ebenfalls regioselektiv das Additionsprodukt **1a** in einer Ausbeute von 30% laut HPLC. Benzophenon, das in diesem System als Sensibilisator fungiert, abstrahiert im angeregten Triplettzustand ein H-Atom von 3,4-DHP<sup>[7]</sup>. Die entstandenen Benzhydryl-Radikale reagieren mit 1,2-Diazanen zu den entsprechenden Hydrazylradikalen<sup>[8]</sup>, die mit den Dihydropyranylradikalen zu **1a** rekombinieren.

Die Gesamtreaktion entspricht der Addition der allylischen C-H-Bindung eines cyclischen Enolethers an eine Diazengruppe, ein Reaktionstyp, der bisher nur bei elektronenarmen Diazanen wie Azodicarbonsäureester bekannt war<sup>[9]</sup>. Damit wurde erstmals gezeigt, daß zwei verschiedene organische Substrate an einer belichteten Halbleiteroberfläche zu einem linearen Additionsprodukt verknüpft werden können.

## Experimentelles

Alle Operationen wurden unter  $\text{N}_2$ -Schutzgas mit wasserfreien,  $\text{N}_2$ -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. ZnS und CdS wurden gemäß Literatur [10] und [11] hergestellt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 0.5 g (2.74 mmol) 1,2-Diphenyldiazan, 0.5 g (5.13 mmol) ZnS, 3.00 mL (33.2 mmol) 3,4-DHP und 85.0 mL MeOH (bzw. 70.0 mL 1,4-Dioxan/15.0 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ) werden in einer Pyrextaustschachtellampenapparatur 15 min im Ultraschallbad suspendiert und anschließend mit einer Hg-Hochdrucklampe (Phillips HPK 125 W) belichtet bis mit Dünnschichtchromatographie kein Diazen mehr nachweisbar ist (etwa 15 h). ZnS wird abfiltriert, nach Einengen ( $25^\circ\text{C}$ ) zur Trockene ergibt sich ein gelbes Öl. **1a** und **1d**: nach zweimaliger Kristallisation aus MeOH weiße Feststoffe (Ausbeute 30 bzw. 20%); **1b** und **1c**: nach säulenchromatographischer Isolierung ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Petrolether) erhält man **1b** (40%) als schwach gelbes Öl, das beim Umkristallisieren aus Petrolether einen weißen Feststoff (10%) ergibt. **1c** wird als farbloses Öl (30%) isoliert.

Eingegangen am 10. März 1992 [Z 5233]

CAS-Registry-Nummern:

**1a**, 142065-75-4; **1b**, 142040-07-6; **1c**, 142040-03-7; **1d**, 142040-04-8; 3,4-DHP, 110-87-2; 4,5-DHF, 1191-99-7;  $\text{PhN}=\text{NPh}$ , 1173-33-3; *p*-Tolyl-N=N-*p*-Tolyl, 501-60-0;  $\text{PhN}=\text{N}t\text{Bu}$ , 1775-83-3.

- [1] M. A. Fox, *Top. Curr. Chem.* **1987**, *142*, 71–99.
- [2] A. J. Frank, Z. Goren, I. Willner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1029–1030; T. Shiragami, C. Pac, S. Yanagida, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 504–506.
- [3] A. M. Draper, M. Ilyas, P. de Mayo, V. Ramamurthy, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6222–6230; H. Al-Ekabi, P. de Mayo, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4756–4759.
- [4] S. Yanagida, K. Mizumoto, C. Pac, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 647–654; P. de Mayo, G. Wenska, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 941–942.
- [5] a) J. Bücheler, N. Zeug, H. Kisch, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 792–793; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 777; b) N. Zeug, J. Bücheler, H. Kisch, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1459–1465; c) S. Yanagida, T. Azuma, Y. Midori, C. Pac, H. Sakurai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1985**, 1487–1493.
- [6] a) Dem entspricht ein Umsatz von 3.6 Monolagen 1,2-Diphenyldiazan pro Stunde unter der Annahme, daß eine Monolage aus  $10^{14}$  Teilchen  $\text{cm}^{-2}$  besteht; bei ZnS (siehe Experimentelles) entsprechend 2.2 Monolagen pro Stunde; siehe: L. P. Childs, D. F. Ollis, *J. Catal.* **1980**, *66*, 383–389. Die über  $\text{N}_2$ -Adsorption bestimmten spezifischen Oberflächen betragen für CdS und ZnS 120 bzw.  $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . b) Wir danken Prof. Dr. G. Emig, Universität Erlangen-Nürnberg, für diese Messungen.
- [7] Dies wurde auch im System Benzaldehyd/3,4-DHP beobachtet: A. G. Griesbeck, S. Stadtmüller, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1281–1283.
- [8] P. S. Engel, W.-X. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1830–1835.
- [9] G. O. Schenck, H. Formanek, *Angew. Chem.* **1958**, *70*, 505; R. C. Cookson, I. D. R. Stevens, C. T. Watts, *Chem. Commun.* **1965**, 259–260; G. Ahlgren, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 2779–2782.
- [10] A. Kurian, C. V. Suryanarayana, *J. Appl. Electrochem.* **1972**, *2*, 223–229.
- [11] W. Hetterich, H. Kisch, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 621–627.

## Kinetik der Hydrid-Übertragungen von CH-, SiH-, GeH- und SnH-Gruppen auf Carbenium-Ionen\*\*

Von Herbert Mayr\* und Nils Basso

Professor George A. Olah zum 65. Geburtstag gewidmet

Hydride der Elemente der vierten Hauptgruppe spielen als Wasserstoff-Überträger sowohl bei radikalischen als auch bei ionischen Reduktionen eine wichtige Rolle<sup>[1–4]</sup>. Während homolytische Spaltungen dieser Element-Wasserstoff-Bindungen eingehend studiert worden sind<sup>[5]</sup>, ermöglichen

[\*] Prof. Dr. H. Mayr<sup>[+]</sup>, Dipl.-Ing. N. Basso  
Institut für Chemie der Medizinischen Universität  
Ratzeburger Allee 160, W-2400 Lübeck

[+] Neue Anschrift:  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
Petersenstraße 22, W-6100 Darmstadt

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