

PHOTOCHEMISCHE SYNTHESE VON 1,3-DIENTETRACARBONYLCHROM-KOMPLEXEN UND IHRE ROLLE BEI DER PHOTOKATALYTISCHEN HYDRIERUNG VON DIENEN MIT $\text{Cr}(\text{CO})_6$

INGRID FISCHLER, MARION BUDZWAIT und ERNST A. KOERNER von GUSTORF *

Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-4330 Mülheim (Ruhr), Stiftstrasse 34-36 (B.R.D.)

(Eingegangen den 19. August 1975)

Summary

The photochemical synthesis of butadienetetracarbonylchromium (I) and *trans,trans*-2,4-hexadienetetracarbonylchromium (II) is described. II is shown to be an intermediate in the photocatalytic hydrogenation of *trans,trans*-2,4-hexadiene with $\text{Cr}(\text{CO})_6$.

Zusammenfassung

Die photochemische Synthese von Butadientetracarbonylchrom (I) und *trans,trans*-2,4-Hexadientetracarbonylchrom (II) wird beschrieben. Es wird gezeigt, dass II ein Zwischenprodukt in der photokatalytischen Hydrierung von *trans,trans*-2,4-Hexadien mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ist.

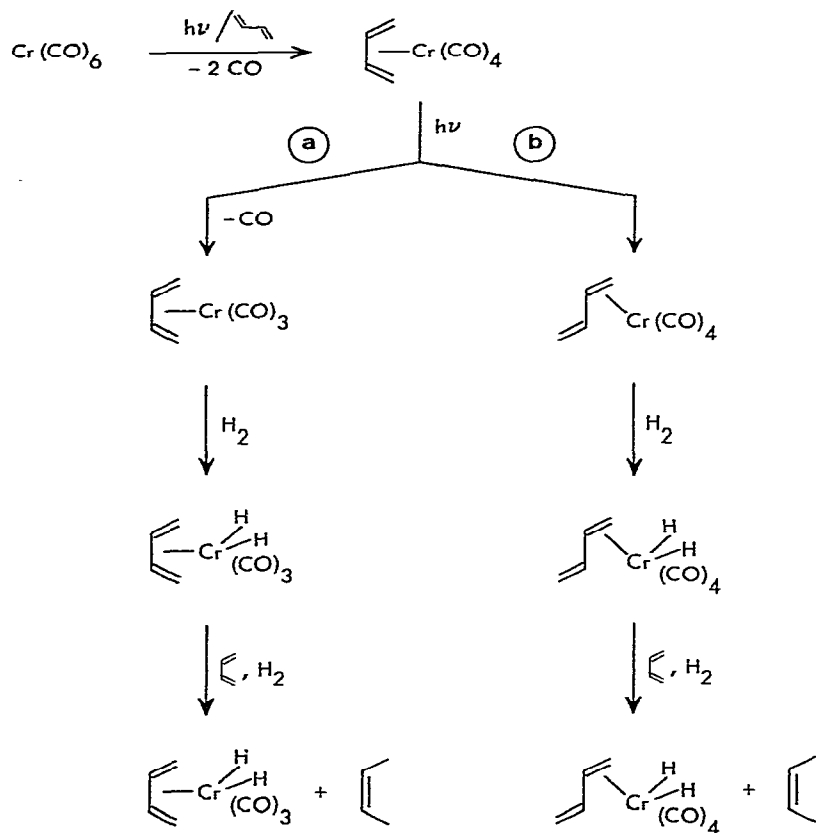
Ergebnisse und Diskussion

Bei der Belichtung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in Gegenwart von konjugierten Dienen und molekularem Wasserstoff entsteht ein katalytisch wirksames System, das die 1,4-Addition von H_2 an die Diene zu den entsprechenden *cis*-Alkenen bewirkt [1,2]. Im Falle des *trans,trans*-2,4-Hexadiens (*t,t*-Hex) wurden bei der IR-spektroskopischen Verfolgung der Reaktion (in Pentan) CO-Banden bei 2035, 1962, 1942 und 1927 cm^{-1} beobachtet und dem *t,t*-Hex- $\text{Cr}(\text{CO})_4$ zugeordnet; Versuche, dieses Zwischenprodukt zu isolieren, scheiterten [3]. Die Reaktionsgeschwindigkeit bei der photokatalytischen Hydrierung ist umso grösser, je leichter das eingesetzte Dien die für eine *tetra*hpto-Koordination an das Chrom notwendige *s-cis* Konformation einzustellen vermag [2,3]. Diese Beobachtung ist ein weiterer Hinweis auf die Funktion von 1,3-Diencarbonylchromkomplexen als Zwischen-

* Verstorben September 1975.

produkte. Für den weiteren Verlauf der photokatalytischen Hydrierung sind zwei Wege (a und b) denkbar (Schema 1).

SCHEMA 1



Wie Quantenausbeutemessungen derartiger konkurrierender Photoreaktionen an den verwandten Dientricarbonylisenkomplexen gezeigt haben, werden CO und Dien mit ähnlicher Wahrscheinlichkeit abgespalten [4–6].

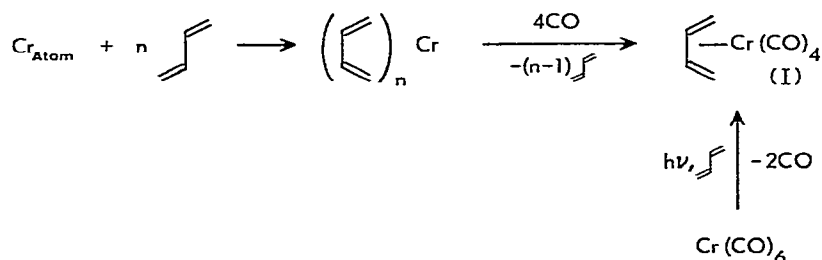
Wrighton hat beobachtet, dass $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ im Dunkeln die 1,4-Addition von Wasserstoff an 1,3-Diene katalysiert [7]. Entsprechende Befunde wurden auch von Cais gemacht [8]; Naphthalintricarbonylchrom und noch schneller Anthracentricarbonylchrom wirken als effiziente Katalysatoren bei der Hydrierung von Dienen im Dunkeln. In Gegenwart von THF wird dabei das Auftreten von $(\text{THF})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ vorgeschlagen, aus dem allerdings auch $(\text{THF})\text{Cr}(\text{CO})_5$ durch Disproportionierungsreaktionen entstehen kann. Die Befunde von Wrighton und Cais haben zu einer Bevorzugung des Weges a geführt [7–9].

Ob man sich überhaupt die ausschliessliche 1,4-Addition von Wasserstoff über ein 1,2-*dihapto*-koordiniertes Dien (Weg b) erklären könnte, ist eine offene Frage. Die Reaktivität des nicht an das Metall gebundenen Dienteils 1,2-*dihapto*-koordinierter Diene, z.B. bei Übergangsmetallkatalysierten C–C-Verknüpfungen, ist ein Gegenstand aktueller Diskussion [10].

Im Rahmen systematischer photochemischer Untersuchungen zur Bildung

und Spaltung von C—H Bindungen haben wir diese Frage aufgegriffen und uns zunächst der Synthese von Tetracarbonylchromkomplexen, die konjugierte Diene enthalten, zugewandt. Der bislang einzig bekannte Komplex dieser Art ist das 1,3-Butadien-Cr(CO)₄ (I), das durch Kokondensation von Chromatomen und Butadien, sowie nachfolgende Behandlung mit CO gewonnen wurde (Schema 2) [11,12]. Im Gegensatz zu 1,5-Cyclooctadien-Cr(CO)₄ ist I relativ unbeständig und zersetzt sich bereits bei 0°C.

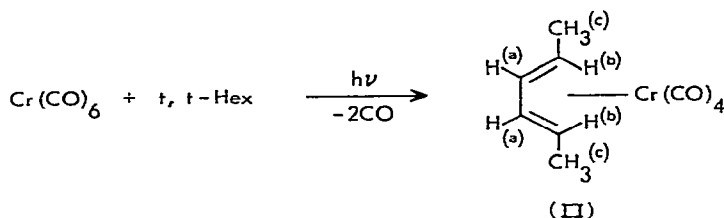
SCHEMA 2



Im Hinblick auf den an anderer Stelle eingehend diskutierten komplementären Charakter von Metallatomsynthesen und Tieftemperaturphotochemie [12], haben wir die Bedingungen für die photochemische Synthese von I ausgearbeitet. Belichtung von Cr(CO)₆ in Pentan in Gegenwart von überschüssigem Butadien bei -40°C ergab eine gelbe, kristalline Festsubstanz, bei der es sich laut Elementaranalyse, Massenspektrum, IR- und ¹H-NMR-Spektrum um I handelt. Die Ausbeute betrug 27% (bezogen auf Cr(CO)₆).

Die Übertragung dieser Arbeitsweise auf das System *t,t*-Hex und Cr(CO)₆ führte zu einem Gemisch von Cr(CO)₆ mit einer gelben Festsubstanz, die durch mehrmaliges Umkristallisieren und Absublimieren des Cr(CO)₆ in reiner Form erhalten wurde. Nach Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung kam ihr die Zusammensetzung (C₆H₁₀)Cr(CO)₄ zu. Das Massenspektrum zeigte einen Molekülpeak von 246 und die sukzessive Abspaltung von vier CO-Gruppen (218, 190, 162, 134). Im IR-Spektrum (*n*-Pentan) traten vier Carbonyl-Banden bei 2029, 1956, 1935 und 1918 cm⁻¹ auf*. Im ¹H-NMR-Spektrum (in C₇D₈, -20°C) erschienen Signale bei $\tau = 5.83$ (Multipllett, H(a)), 8.35 (Multipllett, H(b)) und 9.07 ppm (Dublett, H(c); $J[\text{H(c),H(b)}] = 6.4$ Hz) im Verhältnis 1 : 1 : 3. Nach diesen Daten handelt es sich um *t,t*-2,4-Hex-Cr(CO)₄ (II) (Schema 3).

SCHEMA 3



* Die gleichen Banden waren unter unseren Reaktionsbedingungen bei der Hydrierung von *t,t*-Hex mit Cr(CO)₆ zu beobachten.

II ist bei Raumtemperatur einige Stunden stabil, nach längerer Zeit zersetzt es sich unter Bildung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Die Ausbeute an II betrug 50%, bezogen auf eingesetztes $\text{Cr}(\text{CO})_6$.

Während II im Dunkeln keine katalytische Hydrierung von überschüssigem Dien bewirkte, gelang bei Belichtung unter Aufnahme der entsprechenden Menge Wasserstoff die katalytische Hydrierung von mehr als der 30-fachen Menge 2,4-Hexadien.

Die Hydrierungsreaktion mit II läuft nach kurzer Belichtungszeit auch im Dunkeln weiter, allerdings schlechter als bei ständiger Belichtung. Offensichtlich wird die photochemisch erzeugte, katalytisch aktive Spezies (z.B. durch Reaktion mit CO) desaktiviert, was ihre ständige photochemische Regeneration notwendig macht. Entsprechende Beobachtungen wurden auch bei der photokatalytischen Hydrierung mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ beschrieben [2].

Nach dem Vorangegangenen ist II ein gesichertes Zwischenprodukt in der photokatalytischen Hydrierung von *t,t*-2,4-Hexadien mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Die Frage, ob Photoreaktion *a* oder *b* für den Fortgang der Reaktion verantwortlich ist, wird von uns zur Zeit untersucht. So führt die Photolyse von II in einer Argonmatrix bei 10 K zu freiem CO und einer Spezies mit drei M—CO-Banden im IR-Spektrum, entsprechend Weg *a* [13]. Die Umsetzung dieser Spezies mit H_2 sollte weitere Informationen liefern.

Ein weiterer Hinweis für Weg *a* ergibt sich aus photochemischen Untersuchungen am Cycloheptatrientricarbonylchrom [$\text{CHTCr}(\text{CO})_3$]. Durch Photolyse von $\text{CHTCr}(\text{CO})_3$ in Gegenwart von $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ liess sich zeigen, dass als nennenswerte Photoreaktion nur die sukzessive Bildung von $\text{CHTCr}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ und $\text{CHTCrCO}[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_2$ stattfindet; Photoprodukte, die sich von CHT-Verlust herleiten, waren dagegen nicht zu beobachten [14,15*]. Photolyse von $\text{CHTCr}(\text{CO})_3$ in Gegenwart von H_2 und überschüssigem CHT liefert glatt 30 Mol 1,3-Cycloheptadien pro Mol Komplex neben geringen Mengen Cyclohepten [14].

Aus 1,5-Cyclooctadien und $\text{Cr}(\text{CO})_6$ liess sich bei Raumtemperatur in 30% der Theorie das bekannte 1,5-Cyclooctadientetracarbonylchrom [16] gewinnen. Bei der entsprechenden Umsetzung von 1,3-Cyclooctadien mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ bei -40°C entstand nach spektroskopischen Daten ein dem $(\text{C}_8\text{H}_{11})\text{Cr}(\text{PF}_3)_3\text{H}$ [12] analoges Produkt, das ebenfalls den Verlust von CO als Voraussetzung zu seiner Bildung hat [17].

Experimentelles

Alle Belichtungen wurden in Apparaturen aus Solidex Glas durchgeführt.

Darstellung von I

2.2 g $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (10 mMol) wurden mit 27 g Butadien (500 mMol) in 200 ml Pentan in einer Tauchlampenapparatur mit einem Quecksilberhochdruckbrenner Philips HPK 125 W bei -40°C belichtet. Nach ca. zwei Tagen war die zweifach molare Menge CO freigesetzt worden. Die Reaktionslösung wurde bei -40°C eingengt und der Rückstand über eine kurze Säule an Kieselgel chroma-

* Diese Autoren erhielten bei der photochemischen Umsetzung von $\text{CHTCr}(\text{CO})_3$ mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ die entsprechende Monosubstitutionsprodukte.

tographiert. Mit Benzol wurde eine gelbe Festsubstanz erhalten, die nach Umkristallisieren aus Pentan (-70°C) 0.6 g (2.75 mMol) I lieferte. (Analyse gef.: C, 44.08; H, 2.79; Cr, 23.72%; Molgew. 220, kryoskopisch in Benzol. $\text{C}_8\text{H}_6\text{CrO}_4$ ber.: C, 43.90; H, 2.75; Cr, 23.80%; Molgew. 218.1.)

Darstellung von II

1.1 g $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (5 mMol) wurden mit 3.4 g *trans,trans*-2,4-Hexadien (41.4 mMol) in 350 ml Pentan bei -40°C zwei Tage belichtet. Es wurden ca. 7 mMol CO freigesetzt. Die gelbe Reaktionslösung wurde bei 0°C (10^{-2} Torr) eingeeengt und der Rückstand mehrmals aus Pentan (-70°C) umkristallisiert. Restliches $\text{Cr}(\text{CO})_6$ wurde bei 0°C (10^{-2} Torr) absublimiert. II bleibt als gelbe, sehr luftempfindliche Festsubstanz (0.645 g, 2.62 mMol) zurück. Fp. 46°C (unter Zersetzung). Das UV-Spektrum zeigt eine Schulter bei 357 nm, sowie ein Maximum bei 339 nm. (Analyse gef.: C, 48.80; H, 4.24; Cr, 21.10%; Molgew. 245, kryoskopisch in Benzol. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{CrO}_4$ ber.: C, 48.78; H, 4.09; Cr, 21.12%; Molgew. 246.)

Photokatalytische Hydrierung von t,t-Hex mit II

0.122 g II (0.5 mMol) wurden in 60 ml Benzol gelöst und mit 2.02 g *t,t*-Hex (24.6 mMol) in einer Tauchlampenapparatur, an die eine mit H_2 gefüllte Bürette angeschlossen war, unter kräftigem Rühren belichtet. Nach 70 Stunden wurde kaum noch Wasserstoff aufgenommen. Die Reaktionslösung wurde abgezogen (10^{-2} Torr) und gaschromatographisch auf Hydrierungsprodukte untersucht. Es wurden 18 mMol *cis*-3-Hexen nachgewiesen, was einem 73%igem Umsatz entspricht.

Hydrierung von t,t-Hex mit II im Dunkeln

0.248 g II (1 mMol) wurden in 60 ml Benzol gelöst, mit 3.869 g *t,t*-Hex (47.1 mMol) eine Stunde belichtet. Während der Photolyse wurde H_2 durch die Reaktionslösung geleitet, um das freiwerdende CO zu entfernen. Anschliessend wurde unter Wasserstoffatmosphäre im Dunkeln weitergerührt, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde (ca. drei Tage). Gaschromatographisch wurden 3 mMol *cis*-3-Hexen nachgewiesen. (Während der Belichtungszeit wurden nur 0.4 mMol *t,t*-Hex hydriert.)

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die grosszügige Förderung unserer Untersuchungen dankbar.

Literatur

- 1 J. Nasielski, P. Kirsch und L. Wilputte-Steinert, *J. Organometal. Chem.*, 27 (1971) C13.
- 2 M. Wrighton und M.A. Schroeder, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 5764.
- 3 G. Platbrood und L. Wilputte-Steinert, *J. Organometal. Chem.*, 70 (1974) 393, 407.
- 4 P. Kirsch, J. Buchkremer, O. Jaenicke, R. Knoesel, R. Rumin, J. Shields und E.A. Koerner von Gustorf, Tagung der Fachgruppe Photochemie, Gesellschaft Deutscher Chemiker, Göttingen, 1973, Kurzreferate 5.
- 5 J. Buchkremer, F.-W. Grevels, O. Jaenicke, P. Kirsch, R. Knoesel, E.A. Koerner von Gustorf und J. Shields, VII. International Conference of Photochemistry, Jerusalem, 1973, Abstracts 61.

- 6 L.H.G. Leenders, I. Fischler, R.N. Perutz und E.A. Koerner von Gustorf, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, *in press*.
- 7 M.A. Schroeder und M.S. Wrighton, *J. Organometal. Chem.*, **74** (1974) C29.
- 8 M. Cais, Y. Eden, D. Fraenkel und G. Yagupsky, *International Symposium on Metals in Organic Chemistry, Venice, 1974, Abstracts C11*.
- 9 G. Platbrood und L. Wilputte-Steinert, *J. Organometal. Chem.*, **85** (1975) 199.
- 10 P. Heimbach, *Angew. Chem.*, **85** (1973) 1035.
- 11 E.A. Koerner von Gustorf, O. Jaenicke und O.E. Polansky, *Angew. Chem.*, **84** (1972) 547.
- 12 E.A. Koerner von Gustorf, O. Jaenicke, O. Wolfbeis und C.R. Eady, *Angew. Chem.*, **87** (1975) 300.
- 13 R.N. Perutz, I. Fischler und E.A. Koerner von Gustorf, unveröffentlicht.
- 14 I. Fischler, M. Budzwait und E.A. Koerner von Gustorf, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 15 W.P. Anderson, W.G. Blenderman und K.A. Drews, *J. Organometal. Chem.*, **42** (1972) 139.
- 16 E.O. Fischer und W. Fröhlich, *Chem. Ber.*, **92** (1959) 2995; G.J. Leig und E.O. Fischer, *J. Organometal. Chem.*, **4** (1965) 461.
- 17 I. Fischler, M. Budzwait und E.A. Koerner von Gustorf, unveröffentlichte Ergebnisse.