Rekombination des Holoenzym nach gleichzeitiger Zugabe von FAD und FBD war nicht vermindert.

Das Fluoreszenzanregungs- und Emissionsspektrum wurde im Beckman-Fluorimeter aufgenommen.

Zur Messung der Absorptionsspektren verwandten wir ein Spektralphotometer Zeiss PQM II.

Die Spaltung des Coenzymmodells führten wir nach einer Methode von WHITBY durch ¹¹.

Herrn Prof. Dr. G. PFLEIDERER danken wir für das Interesse und die Unterstützung dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft schulden wir Dank für eine Sachbeihilfe.

Strahlenchemische Reduktion aromatischer Nitroverbindungen mit Fe(CO)₅

E. KOERNER VON GUSTORF ¹, M. C. HENRY, R. E. SACHER und C. DiPIETRO

U.S. Army Natick Laboratories, Natick/Massachusetts

(Z. Naturforschg. **21 b**, 1152—1158 [1966] ; eingegangen am 22. Juli 1966)

Mixtures of aromatic nitro compounds and Fe(CO)₅ are reduced by the action of light or ⁶⁰Co-γ to the corresponding nitroso compounds, which simultaneously form monomeric or dimeric irontricarboxyl complexes. The influence of substituents on the structure of these complexes is discussed on the basis of IR and UV data.

Die direkte Reduktion aromatischer Nitroverbindungen zu den entsprechenden Nitrosoverbindungen ist ein bislang nur unbefriedigend gelöstes Problem der präparativen organischen Chemie und gelingt lediglich in Sonderfällen ^{2,3} mit akzeptablen Ausbeuten. Zumeist geht die Reduktion über die empfindliche Nitrosostufe hinaus, so daß eine partielle Rückoxydation erforderlich wird.

Im Verlauf einiger photochemischer Umsetzungen mit Nitroaromaten wurden die entsprechenden Nitrosoverbindungen als Neben- oder Zwischenprodukte beobachtet ⁴; die beschriebenen Verfahrenswesen sind jedoch für die präparative Gewinnung der Nitrosoverbindungen ungeeignet.

Im Zusammenhang mit strahlenchemischen Untersuchungen an Übergangsmetall-Verbindungen haben wir kürzlich die Bildung des dimeren Nitrosobenzol-eisentricarboxyls gemäß (1) bei der Bestrahlung von Fe(CO)₅ und Nitrobenzol in benzolischer Lösung mit Licht oder ⁶⁰Co-γ-Strahlen aufgefunden ^{5a}.

Als reduzierendes Agens fungiert CO in diesem System; das gebildete Nitrosobenzol entgeht einer weiteren Reduktion durch die Bildung des schwerlöslichen Komplexes. Die Verbrückung des dimeren Komplexes erfolgt ausschließlich durch die Nitrosogruppen. Dieser Komplex ist demnach dem dimeren Phenylisocyanat-eisentricarboxyl ⁶ vergleichbar. Dimeres Nitrosobenzol-eisentricarboxyl ließ sich z. B. mit aromatischen Aminen wie freies Nitrosobenzol zu den entsprechenden Azoverbindungen umsetzen ^{5a}. Dieser Komplex kann also als „Speicher“ für Nitrosoverbindungen dienen.

Im Hinblick auf eine mögliche präparative Anwendung haben wir nun untersucht, welchen Einfluß Substituenten am aromatischen Rest auf den Verlauf einer Umsetzung gemäß (1) und auf die Struktur und Stabilität der resultierenden Komplexverbindungen haben ^{5b}. Aromatische Nitroverbindungen und Fe(CO)₅ wurden in Benzol mit Licht ^{7a} oder mit ⁶⁰Co-γ bestrahlt. Unter Dunkelfärbung der Lösungen und Gasentwicklung schieden sich die festen Eisentricarboxyle der entsprechenden Nitrosoverbin-

¹ Neue Anschrift: Department of Chemistry, Boston College, Chestnut Hill, Massachusetts 02167.

² F. GLASER u. R. VAN BENEDEN, *Chemie-Ing.-Techn.* **29**, 512 [1957]; M. F. ABIDOVA, V. K. PITSARIS, A. S. SULTANOV u. L. KH. FREIDLIN, *Uzbeksk. Khim. Zh.* **7**, 60 [1963], vgl. *C. A.* **59**, 5049 [1963].

³ J. H. BOYER, R. S. BURKIS u. U. TOGGWEILER, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 2213 [1960]; J. H. BOYER u. R. S. BURKIS, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 2216 [1960].

⁴ S. H. HASTINGS u. F. A. MATSEN, *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 3514 [1948]; M. L. SCHEINBAUM, *J. org. Chemistry* **29**,

2200 [1964]; C. ELLIS u. A. A. WELLS, *The Chemical Action of Ultraviolet Rays*, Reinhold Publishing Corporation, New York 1941, S. 470, 474 und 495.

⁵ a) E. KOERNER VON GUSTORF u. M.-J. JUN, *Z. Naturforschg.* **20 b**, 521 [1965]. b) E. KOERNER VON GUSTORF, *Angew. Chem.* **78**, 780 [1966].

⁶ T. A. MANUEL, *Inorg. Chem.* **3**, 1703 [1964].

⁷ a) Quecksilberhochdruckbrenner Philips HP 125 W in Tauchlampenanordnung; Apparatur aus Solidex-Glas. b) Osmometrisch gemessen in Benzol bei 37 °C.

dungen in den meisten Fällen bereits während der Bestrahlung ab; durch Zusatz von Methanol ließ sich eine quantitative Fällung erreichen. Nach Waschen mit Methanol und Äther waren die abfiltrierten Substanzen bereits analysenrein. Experimentelle Einzelheiten der Bestrahlungen finden sich in den

Tabn. 1 und 2, in Tab. 3 sind die analytischen Daten und Mol.-Gew.^{7b} der dargestellten Komplexverbindungen aufgeführt, Tab. 4 gibt die Zersetzungspunkte⁸ und wichtigen IR-Daten¹⁰, in Tab. 5 sind die UV-Daten¹¹ der Komplexverbindungen denjenigen der freien Nitrosoverbindungen gegenübergestellt.

S ₁	Ansatz ⁴¹			Benzol [g]	Belich- tungszeit ^{7a} [h]	Gasent- wicklung [mMol]	[S ₁ S ₂ C ₆ H ₃ NOFe(CO) ₃] _n		
	S ₁ S ₂ C ₆ H ₃ NO ₂ S ₂	[Mol]	Fe(CO) ₅ [Mol]				[g]	[mMol] ⁴⁰	% d. Th. ⁴²
<i>p</i> -OCH ₃	H	0,26	0,06	89	7	13	0,4	1,4	22
<i>p</i> -CH ₃	H	0,22	0,06	85	5	12	1,2	4,6	77
<i>p</i> -Cl	H	0,25	0,06	101	42	25	3,2	11,4	91
<i>p</i> -COOCH ₃	H	0,08	0,07	87	68	26	3,4	11,2	86
<i>o</i> -CH ₃	H	0,23	0,07	87	62	20	1,5	5,8	58
<i>o</i> -Cl	H	0,16	0,06	85	18	26	1,2	4,3	33
<i>m</i> -CH ₃	H	0,18	0,07	89	21	54	1,2	4,6	17
<i>m</i> -Cl	H	0,12	0,06	132	17	11	1,4	5,6	91
<i>o</i> -(<i>o'</i> -NO ₂ C ₆ H ₄)	H	0,04	0,18	128	13	31	2,4	6,5	42
<i>o</i> -CH ₃	<i>m</i> -Cl	0,15	0,09	132	115	116	11,2	38	66

Tab. 1. Photochemische Umsetzung von Fe(CO)₅ mit aromatischen Nitroverbindungen (S₁S₂C₆H₃NO₂).

		Ansatz ⁴³			Dosis ⁴⁴	Dosis- leistung	Gasent- wicklung	[S ₁ S ₂ C ₆ H ₃ NOFe(CO) ₃] _n		
S ₁	S ₂	[mMol]	Fe(CO) ₅ [mMol]	Benzol [g]	[10 ⁶ rad]	[10 ⁶ rad/h]	[mMol]	[g]	[mMol] ⁴⁰	G ⁴⁰
<i>p</i> -OCH ₃	H	75	98	129	19,5	0,825	14	0,4	1,4	0,4
<i>p</i> -CH ₃	H	74	84	130	59,2	0,825	69	0,4	1,5	0,2
<i>p</i> -Cl	H	64	80	131	18,9	0,825	28	0,55	1,95	0,7
<i>p</i> -COOCH ₃	H	62	83	133	19,9	0,825	27	1,7	5,6	1,8
<i>o</i> -CH ₃	H	81	77	130	19,5	2,92		1,2	4,6	1,4
<i>o</i> -Cl	H	69	90	132	18,4	0,825	31	0,1	0,36	0,1
<i>m</i> -CH ₃	H	83	78	132	19,5	2,92	12	0,65	2,5	0,8
<i>m</i> -Cl	H	69	87	132	19,5	0,825	38	0,45	1,6	0,5
<i>o</i> -(<i>o'</i> -NO ₂ C ₆ H ₄)	H	42	76	132	19,5	2,92		1,05	2,85	0,9
<i>o</i> -CH ₃	<i>m</i> -Cl	71	77	132	21,4	0,825	36	2,05	7,0	2,0

Tab. 2. ⁶⁰Co-γ-Bestrahlung von Fe(CO)₅ und aromatischen Nitroverbindungen (S₁S₂C₆H₃NO₂).

[S ₁ S ₂ C ₆ H ₃ NOFe(CO) ₃] _n S ₁	S ₂	berechnet					gefunden					ber. ⁴⁰ gef. ^{7b}		
		C	H	N [%]	Cl	Fe	C	H	N [%]	Cl	Fe	Mol.- Gew.	Mol.- Gew.	n
<i>p</i> -OCH ₃	H	43,35	2,55	5,06	—	20,16	43,30	2,58	5,12	—	20,13	277,0	295	1
<i>p</i> -CH ₃	H	46,01	2,71	5,37	—	21,40	45,72	2,81	5,32	—	21,60	261,0	376	1,4
<i>p</i> -Cl	H	38,42	1,43	4,98	12,60	19,85	38,30	1,58	5,01	12,65	19,90	281,4	548	2
<i>p</i> -COOCH ₃	H	43,31	2,31	4,59	—	18,31	43,30	2,46	4,59	—	18,85	305,0	778	~ 2
<i>o</i> -CH ₃	H	46,01	2,71	5,37	—	21,40	45,83	2,81	5,21	—	21,40	261,0	485	2
<i>o</i> -Cl	H	38,42	1,43	4,98	12,60	19,85	38,28	1,55	4,93	12,81	20,00	281,4	557	2
<i>m</i> -CH ₃	H	46,01	2,71	5,37	—	21,40	46,16	2,77	5,33	—	21,25	261,0	378	1,4
<i>m</i> -Cl	H	38,42	1,43	4,98	12,60	19,85	38,58	1,49	5,02	12,57	20,40	281,4	560	2
<i>o</i> -(<i>o'</i> -NO ₂ C ₆ H ₄)	H	48,94	2,19	7,61	—	15,17	48,80	2,21	7,37	—	15,40	368,1	581	1,6
<i>o</i> -CH ₃	<i>m</i> -Cl	40,60	2,05	4,74	12,00	18,90	40,55	2,03	4,73	11,92	19,10	295,5	609	2

Tab. 3. Analysendaten und Mol.-Gew. von Nitrosoaromaten-eisentricarbonylen.

⁸ Die Zersetzungspunkte sind abhängig von der Heizgeschwindigkeit. Die Proben wurden auf den vorgeheizten Block (105–110 °C) eines Kofler-Heiztischmikroskops aufgebracht; die Heizstufe war 175 °C. Zersetzungsprodukte sind im Fall des dimeren Nitrosobenzol-eisentricarbonyls (neben Eisenoyden) CO, CO₂ und Azobenzol⁹.

⁹ M.-J. JUN, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1966.

¹⁰ Aufgenommen in KBr mit Beckman IR 12.

¹¹ Aufgenommen in Diäthyläther mit Beckman DK-1A.

[S ₁ S ₂ C ₆ H ₃ NOFe(CO) ₃] _n		<i>n</i>	σ_{S_1}	CO-Banden ¹⁰ [cm ⁻¹]				Zersetzungs- tempera- turen ⁸ [°C]
S ₁	S ₂							
<i>p</i> -OCH ₃	H	1	-0,27	2073 ss	2018 ss	2000 ss	1964 m	118–125
<i>p</i> -CH ₃	H	1,4	-0,17	2074 ss	2018 ss	2001 ss	1972 m	124–133
H	H	2	0	2077 ss	2016 ss	2006 ss	—	118–125
<i>p</i> -Cl	H	2	0,23	2078 ss	2016 ss	—	—	131–138
<i>p</i> -COOCH ₃	H	~ 2	~ 0,5	2087 ss	2018 ss	—	1974 m	149–155
<i>o</i> -CH ₃	H	2		2072 ss	2015 ss	2010 ss	1982 m	122–128
<i>o</i> -Cl	H	2		2072 ss	2032 ss	2015 ss	—	127–137
<i>m</i> -CH ₃	H	1,4	-0,07	2076 ss	2072 ss	2017 ss	2005 s	113–119
<i>m</i> -Cl	H	2	0,37	2089 ss	2018 ss	2009 ss	1988 s	113–118
<i>o</i> -(<i>o'</i> -NO ₂ C ₆ H ₄)	H	1,6		2072 ss	2027 ss	2016 ss	—	120–128
<i>o</i> -CH ₃	<i>m</i> -Cl	2		2073 ss	2018 ss	—	—	134–141

Tab. 4. IR-Daten und Zersetzungstemperaturen⁸ von Nitrosoaromaten-eisentricarbonylen.

Nach diesen Daten liegen in allen Fällen substituierte Nitrosobenzol-eisentricarbonyle vor, in denen die zentralen Fe-Atome durch Koordination von zwei Elektronenpaaren der Nitrosogruppen eine abgeschlossene Elektronenschale erreichen.

Wie sich besonders aus Tab. 4 ergibt, drückt sich der Substituenteneinfluß nicht nur in der thermischen Beständigkeit, sondern auch im Mol.-Gew. der Komplexverbindungen aus; *p*-Substitution mit elektronenspendenden Substituenten (OCH₃, CH₃) führt zu monomeren Komplexen mit niederen Zersetzungspunkten während elektronenanziehende Substituenten (Cl, COOCH₃) die Bildung dimerer Komplexe von größerer thermischer Beständigkeit bewirken.

Eine Diskussion der räumlichen Anordnung der Liganden in den Nitrosoaromaten-eisentricarbonylen mag zu einer Deutung dieser Befunde beitragen. Wie bereits früher erörtert^{5a}, entstehen die Nitrosoaromaten-eisentricarbonyle wahrscheinlich aus intermediär gebildeten Eisentetracarbonyl-Komplexen der Nitroverbindungen unter CO₂-Abspaltung. Diesen Zwischenverbindungen sollte Struktur A zukommen, die für Eisentetracarbonyl-Komplexe LFe(CO)₄ mit olefinischen Liganden L^{12, 13} allgemein angenommen wird, und für Acrylnitril-eisentetracarbonyl¹⁴ und Tetraphenylbutatrien-eisentetracarbonyl¹⁵ röntgenographisch bestätigt wurde. Für

die aus A entstehenden Nitrosoaromaten-eisentricarbonyle sind die Strukturen B–E in Betracht zu ziehen. Struktur B wurde z.B. bevorzugt für die Eisentricarbonyl-Komplexe ditertiärer Phosphine diskutiert¹⁶, wenngleich Strukturen wie D und E nicht ausgeschlossen werden konnten. Für Butadien-eisentricarbonyl wurde eine E entsprechende Struktur röntgenographisch ermittelt¹⁷, allerdings ist das zentrale Fe etwas oberhalb der Grundfläche der tetragonalen Pyramide angeordnet. Für die monomeren Nitrosoaromaten-eisentricarbonyle kann man daher einer von E abgeleiteten Struktur den Vorzug geben.

In welcher Weise sich der relativ geringe Abstand zwischen den beiden Ligandenfunktionen auswirkt, die in den monomeren Komplexen einer Nitrosogruppe zufallen, läßt sich nicht genau voraussagen. Es ist jedoch zu erwarten, daß geringfügige Änderungen des Bindungsabstandes und der relativen Elektronendichte-Verteilung der NO-Gruppe die Stabilität der monomeren Komplexe entscheidend beeinflussen können.

Aus *p*-Nitroanisol wurde monomeres *p*-Nitrosoanisoleisentricarbonyl erhalten. Das IR-Spektrum

¹² E. WEISS, K. STARK, J. E. LANCASTER u. H. D. MURDOCH, *Helv. chim. Acta* **46**, 288 [1963].

¹³ G. O. SCHENCK, E. KOERNER VON GUSTORF u. M.-J. JUN, *Tetrahedron Letters* **1962**, 1059; E. KOERNER VON GUSTORF, M.-J. JUN u. G. O. SCHENCK, *Z. Naturforsch.* **18b**, 503 [1963]; E. KOERNER VON GUSTORF, M. C. HENRY u. C. DI PIETRO, *Z. Naturforsch.* **21b**, 42 [1966].

¹⁴ A. R. LUXMOORE u. M. R. TRUTER, *Proc. chem. Soc. [London]* **1961**, 466; *Acta crystallogr. [Copenhagen]* **15**, 1117 [1962].

¹⁵ D. BRIGHT u. O. S. MILLS, *Chem. Commun.* **1966**, 211.

¹⁶ T. A. MANUEL, *Inorg. Chem.* **2**, 854 [1963]; F. ZINGALES, F. CANZIANI u. R. UGO, *Chim. e Ind.* **44**, 1394 [1962].

¹⁷ O. S. MILLS u. G. ROBINSON, *Proc. chem. Soc. [London]* **1960**, 421.

weist im CO-Bereich erwartungsgemäß¹⁸ drei starke Banden auf. In diesem Fall kann die Bindungsordnung der NO-Gruppe durch Beanteiligung von Resonanzstrukturen wie I herabgesetzt werden. Für *p*-Nitrosobenzoesäuremethylester hingegen ist ein entgegengesetzter Effekt durch Beanteiligung von Resonanzstrukturen wie II zu erwarten; *p*-Nitrosobenzoesäuremethylester-eisentricarbonyl wird als dimerer Komplex gewonnen.

Daß mesomere Effekte jedoch nicht allein ausschlaggebend für die Komplexstruktur sind, und auch induktive Effekte eine wesentliche Rolle spielen, zeigt sich im Fall des *p*-Nitroschlorbenzol-eisentricarbonyls. Obwohl Cl einen erheblichen -M-Effekt ausübt, ist der Komplex dimer. Auch das unsubstituierte Nitrosobenzol-eisentricarbonyl weist dimere Struktur auf^{5a}. *p*-Nitrosotoluol-eisentricarbonyl stellt nach der Mol.-Gew.-Bestimmung ein Gemisch der monomeren und der dimeren Verbindung dar.

Für die dimeren Nitrosoaromaten-eisentricarbonyle sind die Strukturen F und G besonders in Betracht zu ziehen, da sie sich von E herleiten. Strukturen, die auf die Verbrückung von z. B. B oder C zurückzuführen wären, lassen sich jedoch nicht ausschließen. Das IR-Spektrum des dimeren Nitroso-

benzol-eisentricarbonyls zeigt im CO-Bereich 3 starke Banden, entsprechend der Erwartung¹⁹ für G.

Die Bindung zwischen Fe und der NO-Gruppe erfolgt wahrscheinlich durch die Ausbildung von σ -Bindungen zwischen N bzw. O und Fe. Die dem Fe dadurch zuteil werdende Ladung kann durch Elektronenrückgabe-Bindung ($d\pi \rightarrow p\pi$) an die Liganden abgeführt werden, indem d-Elektronen des Fe mit energetisch günstig liegenden antibindenden Zuständen der Liganden in Wechselwirkung treten. Dabei erfolgt unter Verfestigung der Fe-C-Bindung eine Abnahme des Dreifachbindungs-Charakters der CO-Gruppen, was sich in einer Verschiebung der CO-Valenzschwingungen zu niederen Frequenzen ausdrückt^{20, 21}.

Die Lage der CO-Frequenzen erlaubt daher ganz allgemein eine Aussage über die relative Elektronendichte am Zentralatom in Metallcarbonylen und ihren Derivaten²². Üblicherweise bezieht man sich dabei auf die Lage der höchstfrequenten Bande unter der Annahme, daß es sich dabei um die vollsymmetrische CO-Valenzschwingung handelt^{20, 23}. Wie sich aus Tab. 4 ergibt, ist die relative Elektronendichte am Zentralatom in *p*-substituierten Nitrosoaromaten-eisentricarbonylen in direkter Beziehung zur Hammettschen Substituentenkonstante σ ²⁴. Außerdem zeigt sich, daß Substituenten mit negativen σ_p -Werten die Bildung monomerer Komplexe bewirken, während solche mit positiven σ_p -Werten zu dimeren Komplexen führen. Die gleiche Beziehung scheint auch für Substitution in *m*-Stellung zu gelten; in diesem Fall zeichnet sich der Einfluß des induktiven Substituenteneffekts auf die Komplexstruktur deutlich ab.

Sterische Mesomeriehemmung in aromatischen Nitrosoverbindungen durch *o*-Substitution ist ein bekanntes Phänomen. Besonders im Zusammenhang mit der Dimerisationstendenz von Nitrosoverbindungen

¹⁸ F. A. COTTON u. R. V. PARISH, J. chem. Soc. [London] **1960**, 1440.

¹⁹ W. HIEBER u. W. BECK, Z. anorg. allg. Chem. **305**, 265 [1960].

²⁰ R. D. FISCHER, Chem. Ber. **93**, 165 [1960].

²¹ M. BIGORGNE, J. organometall. Chem. **2**, 68 [1964]; F. A. COTTON u. C. S. KRAIHANZEL, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4432 [1962]; C. S. KRAIHANZEL u. F. A. COTTON, Inorg. Chem. **2**, 533 [1963]; F. A. COTTON, Inorg. Chem. **3**, 702 [1964]; W. BECK u. R. E. NITZSCHMANN, Z. Naturforsch. **17b**, 577 [1962]; W. BECK u. K. LOTTES, Chem. Ber. **98**, 2657 [1965]; E. O. FISCHER u. H. WERNER, Metall- π -Komplexe

mit di- und oligolefinischen Liganden, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1963, S. 8.

²² W. STROHMEIER u. H. HELLMANN, Chem. Ber. **96**, 2859 [1963]; **97**, 1877 [1964]; **98**, 1598 [1965]; W. STROHMEIER, G. POPP u. J. F. GUTTENBERGER, **99**, 165 [1966].

²³ N. J. HAWKINS, H. C. MATTRAW, W. W. SABOL u. D. R. CARPENTER, J. chem. Physics **23**, 2422 [1955]; J. P. MATHIEU, J. inorg. nuclear Chem. **8**, 33 [1958]; W. F. EDGELL, W. E. WILSON u. R. SUMMITT, Spectrochim. Acta [London] **19**, 863 [1963].

²⁴ Zahlenwerte entnommen aus H. A. STAAB, Einführung in die theoretische, organische Chemie, 2. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1960, S. 584.

gen ist dieser spezielle Fall des „ortho-Effekts“²⁵ eingehend diskutiert worden²⁶. Es ist daher nicht überraschend, daß die Lage der häufigsten CO-Bande in den *o*-substituierten Nitrosoaromaten-eisentricarboxylen bei ca. 2072 cm⁻¹ von der Natur der Substituenten unabhängig ist. Die *o*-substituierten Komplexverbindungen weisen zwar die höchste relative Elektronendichte am Zentralatom auf (verglichen mit den *p*- bzw. *m*-substituierten Komplexen), sie sind jedoch dimer. Die Ursache dafür mag die Kombination der hohen Bindungsordnung der NO-Gruppe mit dem sterischen Effekt des *o*-Substituenten sein. Im Sonderfall des *o*-Nitroso-*o'*-nitrosodiphenyl-eisentricarboxyls können der monomere und der dimere Komplex nebeneinander entstehen²⁷. Hier kann die verbliebene zweite Nitrogruppe zur Stabilisierung des monomeren Komplexes beitragen²⁸. Die intakte Nitrogruppe²⁹ weist sich im monomeren wie auch im dimeren Komplex durch starke Banden bei 1515 und 1337 cm⁻¹ aus; die entsprechende Absorption findet sich in der freien Dinitroverbindung bei 1522 und 1353 cm⁻¹. Das *o,o'*-Dinitrodiphenyl ist bislang der einzige Fall einer Dinitroverbindung, in dem uns die selektive Reduktion einer Nitrogruppe gelang.

Die UV-Spektren der Nitrosoaromaten-eisentricarboxyle (vgl. Tab. 5) zeigen drei relativ breite Absorptionsbanden, eine im Bereich 46–43·10³ cm⁻¹ und eine Doppelbande im Bereich 36–30·10³ cm⁻¹; eine ausgedehnte Endabsorption geht weit in den sichtbaren Bereich hinein. Die aus der Literatur zugänglichen UV-Daten für die entsprechenden, nicht koordinierten Nitrosoverbindungen wurden in die Tab. 5 eingefügt. Ein Datenvergleich liefert den überraschenden Befund, daß sich die Spektren der freien und der koordinierten Nitrosoaromaten im

Bereich 36–30·10³ cm⁻¹ außerordentlich ähnlich sind. Dieser Absorptionsbereich der Nitrosoverbindungen wird der „p-Bande“³¹ zugeordnet³² und entspricht also einem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang des aromatischen Systems. Erfahrungsgemäß beeinflussen Substituenten die UV-Absorption des Benzolsystems wesentlich stärker durch ihren mesomeren als ihren induktiven Effekt³³. Daher kann man annehmen, daß vergleichbare Resonanzstrukturen zu den Grundzuständen der freien und der koordinativ gebundenen Nitrosoaromaten beitragen. Von den früher^{5a} alternativ diskutierten Vorschlägen entspricht u.E. die Struktur III diesen Anforderungen am besten.

Erwartungsgemäß tritt die einem $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang zuzuordnende³⁴ Bande der freien Nitrosoaromaten im langwelligen, sichtbaren Bereich in den Komplexverbindungen nicht mehr auf.

Den monomeren Nitrosoaromaten-eisentricarboxylen sollte die III entsprechende Struktur IV zukommen.

Wir haben diskutiert, daß die Wechselbeziehung zwischen der NO-Bindungsordnung und der relativen Elektronendichte-Verteilung der NO-Gruppe ausschlaggebend dafür sein kann, ob ein monomeres oder dimeres Nitrosoaromaten-eisentricarboxyl entsteht. Größere Elektronendichte in Verbindung mit herabgesetzter Bindungsordnung begünstigte die Bildung monomerer Komplexe, während bei geringerer Elektronendichte und höherer Bindungsordnung nur in den dimeren Komplexen die sterischen

²⁵ R. T. MORRISON u. R. N. BOYD, Organic Chemistry, Allyn and Bacon, Inc., Boston 1963, S. 455.

²⁶ R. R. HOLMES, J. org. Chemistry **29**, 3076 [1964]; R. R. HOLMES, R. P. BAYER, L. A. ERREDE, H. R. DAVIS, A. W. WIESENFELD, P. M. BERGMAN u. D. L. NICHOLAS, J. org. Chemistry **30**, 3837 [1965]; W. LÜTTKE, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **61**, 976 [1957].

²⁷ Die monomere Komplexverbindung wird folgendermaßen gewonnen: der durch Belichten von Fe(CO)₅ und *o,o'*-Dinitrodiphenyl in Benzol (+3 Tropfen conc. HCl) erhaltene Niederschlag wird nach Waschen mit Methanol mit viel Benzol extrahiert, der Benzolextrakt wird eingedunstet und die monomere Verbindung durch Zusatz von Pentan ausgefällt.

²⁸ Aus der strahlenchemischen Umsetzung von *o*-Nitrodiphenyl mit Fe(CO)₅ in Benzol konnte kein *o*-Nitrosodiphenyl-eisentricarboxyl isoliert werden.

²⁹ Die übrigen in den Tabellen aufgeführten Nitrosoaromaten-eisentricarboxyle zeigten die für aromatische NO₂-Gruppen typischen³⁰ Banden im Bereich 1530–1500 cm⁻¹ und 1370–1330 cm⁻¹ nicht mehr. Die der koordinierten NO-Gruppe zukommende IR-Absorption ließ sich bislang nicht festlegen.

³⁰ N. B. COLTHUP, L. H. DALY u. S. E. WIBERLEY, Introduction to infrared and Raman spectroscopy, Academic Press, New York 1964, S. 286.

³¹ Zur Bezeichnung vgl. E. CLAR, Chem. Ber. **82**, 495 [1949].

³² A. E. GILLAM u. E. S. STERN, An introduction to electronic absorption spectroscopy in organic chemistry, 2. Auflage, E. Arnold Publishers, London 1962, S. 141.

³³ Vgl. l. c. ²⁴, S. 365.

³⁴ H. McCONNELL, J. chem. Physics **20**, 700 [1952]; K. NAKAMOTO u. K. SUZUKI, J. chem. Physics **20**, 1971 [1952].

Bedingungen für eine ausreichende Überlappung der bindenden Orbitale erfüllt waren. Setzt man nun dimeres Nitrosobenzol-eisentricarbonyl mit Triphenylphosphin um, so entsteht monomeres Triphenylphosphin-nitrosobenzol-eisentricarbonyl^{5a}. Bedingt durch die besondere Donatorstärke des Triphenylphosphins genügt jetzt eine geringere Wechselwirkung zwischen Nitrosobenzol und Fe, so daß bereits die monomere Komplexverbindung stabil ist ($\nu\text{-CO}$: 2000 und 1940 cm^{-1}).

Abschließend sind noch die einzelnen Reaktionsschritte zu diskutieren, über die die strahlenchemische Bildung der Nitrosoaromaten-eisentricarbonyle erfolgt.

Bei Belichtung ist ausschließlich $\text{Fe}(\text{CO})_5$ für die Energieabsorption gemäß (2) verantwortlich. Ob elektronisch angeregtes $\text{Fe}(\text{CO})_5^*$ direkt in Folgereaktionen einzutreten vermag^{9, 35}, oder zuvor in $\text{Fe}(\text{CO})_4$ und CO dissoziiert³⁶ ist zunächst noch eine offene Frage. Eine eingehende Erörterung dieser Alternative soll gesondert mitgeteilt werden³⁷. Bei ^{60}Co - γ -Bestrahlung erfolgt die Energieabsorption unter den gewählten Bedingungen überwiegend durch das als Lösungsmittel verwendete Benzol nach (3), das gemäß (4) Energie auf $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zu übertragen vermag, wie von BARZYNSKI und HUMMEL³⁸ gezeigt wurde.

Aus der Änderung des Verhältnisses CO/CO_2 mit dem zeitlichen Reaktionsablauf haben wir bereits früher geschlossen^{5a}, daß $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit ArNO_2 (Ar = aromatischer Rest) zunächst nach (5) unter

Bildung eines Nitroaromaten-eisentetracarbonyls reagiert, das in einem zweiten strahlenchemischen Akt (6) in das Nitrosoaromaten-eisentricarbonyl übergeht. Bei ^{60}Co - γ -Bestrahlung ist für diesen Prozeß die Anwesenheit von Benzol erforderlich; Nitrosobenzol eignet sich anscheinend nicht für eine adäquate Energieübertragung, da bei Abwesenheit von Benzol anderweitige Reaktionen und keine Komplexbildung erfolgen⁹. Für den photochemischen Prozeß hingegen ist die Anwesenheit von Benzol erwartungsgemäß nicht erforderlich^{5a}. Die Bildung der dimeren Komplexe nach (7) kann man sich als eine Ligandenaustauschreaktion zwischen zwei aus den erörterten Gründen instabilen monomeren Nitrosoaromaten-eisentricarbonylen vorstellen.

Die strahlenchemische Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit aliphatischen Nitroverbindungen sowie die präparative Anwendung von Nitrosoaromaten-eisentricarbonylen werden zur Zeit eingehend untersucht.

In einer unlängst veröffentlichten Arbeit³⁹ ist die katalytische Wirkung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ auf die Hochdruckreduktion aromatischer Nitroverbindungen zu den entsprechenden Azoverbindungen mit Hilfe von CO beschrieben worden. Die Reaktionstemperaturen lagen dabei über 200 °C. Nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit wäre es denkbar, daß unter den drastischen Bedingungen der Hochdruckreaktion Nitroaromaten-eisentetracarbonyle und Nitrosoaromaten-eisentricarbonyle als kurzlebige Zwischenprodukte auftreten; die thermische Zersetzung der letzteren zu Azoverbindungen wurde bereits diskutiert^{8, 9}.

E. KOERNER VON GUSTORF dankt der National Academy of Sciences — National Research Council, Washington, D.C. für eine Research Associateship als Visiting Scientist an den U.S. Army Natick Laboratories, und Herrn Professor Dr. G. O. SCHENCK, Mülheim/Ruhr, für sein förderndes Interesse an diesen Untersuchungen.

³⁵ G. EYBER, Z. physik. Chem. **144 A**, 1 [1929]; D. F. KEELEY u. R. E. JOHNSON, J. inorg. nuclear Chem. **11**, 33 [1959].

³⁶ H. W. THOMPSON u. A. P. GARRATT, J. chem. Soc. [London] **1934**, 524.

³⁷ E. KOERNER VON GUSTORF u. M.-J. JUN, in Vorbereitung.

³⁸ H. BARZYNSKI u. D. HUMMEL, Z. physik. Chem. **39**, 148 [1963].

³⁹ J. E. KMIĘCIEK, J. org. Chemistry **30**, 2014 [1965].

⁴⁰ Bezogen auf $n=1$.

⁴¹ Sämtliche Bestrahlungen wurden unter Luftausschluß durchgeführt.

⁴² Bezogen auf die entwickelte Gasmenge unter der Annahme, daß pro Mol Komplex 2 Mole Gas entstehen sollten.

⁴³ Zu sämtlichen Ansätzen wurden 3 Tropfen konzentrierter wäßriger HCl gegeben^{5a}.

⁴⁴ Dosismessung mit Cu-modifiziertem Fricke Dosimeter⁴⁸; absorbierte Strahlenenergie nach dem Verhältnis der Elektronendichten berechnet.

⁴⁵ L. C. ANDERSON u. M. B. GEIGER, J. Amer. chem. Soc. **54**, 3064 [1932].

⁴⁶ Y. TSUZUKI, T. UEMURA u. N. HIRASAWA, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 616 [1941].

⁴⁷ H. H. HODGSON, J. chem. Soc. [London] **1939**, 1807.

⁴⁸ R. D. JARRETT, Annual Meeting of the American Chemical Society, Atlantic City, 1965; in Vorbereitung als ASTM-Vorschrift.

[S ₁ S ₂ C ₆ H ₃ NOFe(CO) ₃] _n					S ₁ S ₂ C ₆ H ₃ NO		
S ₁	S ₂	Farbe	ν_{Max} [10 ³ cm ⁻¹]	log ϵ_{Max}	ν_{Max} [10 ³ cm ⁻¹]	log ϵ_{Max}	Lit.
<i>p</i> -OCH ₃	H	orangerot	44,7	4,47	**		
			—	—	34,5	3,65	45
<i>p</i> -CH ₃	H	orangerot	30,1	4,10	30,9	4,32	
			44,5	4,37	**		
			34,8	4,04	34,8	3,80	46
H	H	goldgelb	32,6	4,00	31,9	3,96	
			46,3 *	4,34	**		
			35,7	4,10	35,3	3,86	46
<i>p</i> -Cl	H	goldgelb	33,4—32,3 S	4,01	32,5	3,72	
			44,3	4,36	**		
			34,6	4,04	34,8	3,95	46
<i>p</i> -COOCH ₃	H	gelb	31,9	3,98	32,0	4,00	
			43,0	Zers.			
			35,1	Zers.			
<i>o</i> -CH ₃	H	ocker	—	—	**		
			45,1	4,48			
			35,4	4,10	35,0	3,80	46
<i>o</i> -Cl	H	ocker	32,2	3,99	31,6	3,66	
			45,9 *	4,19	**		
			35,7	4,03	34,7	3,52	47
<i>m</i> -CH ₃	H	orange gelb	32,3 S	3,91	**		
			46,3 *	4,32	**		
			35,0	4,13	35,5	3,76	46
<i>m</i> -Cl	H	orange gelb	32,9	4,05	31,9	3,60	
			46,2 *	4,22			
			35,4	4,02			
<i>o</i> -(<i>o'</i> -NO ₂ C ₆ H ₄)	H	gelb	33,1—33,4 S	3,91			
			46,1 *	4,29			
			35,8	3,96			
<i>o</i> -CH ₃	<i>m</i> -Cl	orangerot	—	—			
			46,1 *	4,33			
			35,3	3,95			
			32,5	3,90			

Tab. 5. UV-Daten von Nitrosoaromaten-eisentricarbylen¹¹. (Zeichenerklärung: * unsicher durch Eigenabsorption des Lösungsmittels, ** Angaben fehlen, S Schulterabsorption, Zers. Zersetzung während der Messung.)