

Bildung der C—Ni-Bindung und Öffnung der Ni—N-Bindung zu erklären sein. Wir fanden, daß (2) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{NO}_2$ (1:1) bei 25°C innerhalb von 15 min quantitativ in (3) übergeht; dies stützt die Annahme einer Säure-Base-Katalyse.

Der Komplex (3) ist in inerten Lösungsmitteln stabil ($T < 100^\circ\text{C}$), wird aber von Säuren quantitativ zur Base (4) entmetalliert ($\text{CF}_3\text{COOH} < 5 \text{ min}$; $\text{CH}_3\text{COOH}: 24 \text{ h}$). Bei der Reaktion von (3) mit äthanolischem KOH entsteht Tetraphenylporphinatnickel in 100 % Ausbeute. Beim Erhitzen in Lösung (0.5proz. in Xylol, 18 h unter Ar) lagert sich (3) in die bekannten Homoporphinatnickel-Derivate (5) und (6) um (89 %; Verhältnis 46:54, sowie 10 % Tetraphenylporphinatnickel). Diese Reaktion könnte über das Aziridin (2) ablaufen, das beim Erhitzen in Lösung auf 80°C (6) ergibt^[1]. Die für die Umwandlung von (3) erforderliche höhere Temperatur (140°C) erklärt die Anwesenheit von (5) und (6), die oberhalb 110°C schnell durch Ringinversion ineinander übergehen. – Reaktionen der hier beschriebenen Art könnten für das Verständnis der Substratbindung bei Porphyrin- und Corrin-Coenzymen Bedeutung erlangen.

N-Äthoxycarbonylmethylen-meso-tetraphenylporphinatnickel(II) (3)

35 ml Triäthylamin und 3 g Na_2SO_4 wurden unter Röhren zu einer Lösung von 735 mg (1) in 40 ml CH_2Cl_2 gegeben. Nach drei Tagen Röhren bei 25°C wurde die Lösung filtriert, das Lösungsmittel verdampft und der Rest an Silicagel chromatographiert. (3) wurde mit Toluol eluiert und aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ umkristallisiert. Zur Röntgen-Strukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ erhalten werden. Alle physikalischen Daten (IR, sichtbares Spektrum, MS, ^{13}C - und $^1\text{H-NMR}$, Elementaranalyse) waren im Einklang mit der angegebenen Struktur.

Eingegangen am 29. April 1975 [Z 253]

CAS-Registry-Nummern:

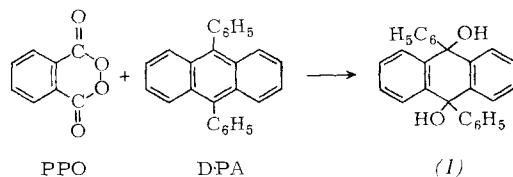
(1): 55758-68-4 / (2): 55758-69-5 / (3): 55822-50-9 /
(5): 55820-92-3 / (6): 55820-93-4.

- [1] H. J. Callot u. Th. Tschamber, *Tetrahedron Lett.* 1974, 3155, 3159; *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1973, 3192.
- [2] Die asymmetrische Elementarzelle enthält ein Molekül des Komplexes und ein Molekül CHCl_3 in nicht komplexierter Form.
- [3] Raumgruppe $P\bar{1}$: $a = 13.677(6)$, $b = 14.212(8)$, $c = 11.958(5) \text{ \AA}$; $\alpha = 98.85(8)$, $\beta = 99.21(8)$, $\gamma = 113.73(7)^\circ$; $Z = 2$; $d_{\text{ter}} = 1.43 \text{ g cm}^{-3}$; 5493 unabhängige Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$; $R = 0.061$.
- [4] P. Batten, A. Hamilton, A. W. Johnson, G. Shelton u. D. Ward, *J. C. S. Chem. Comm.* 1974, 550.

Phthaloylperoxid als wirksame Singuletsauerstoff-Quelle

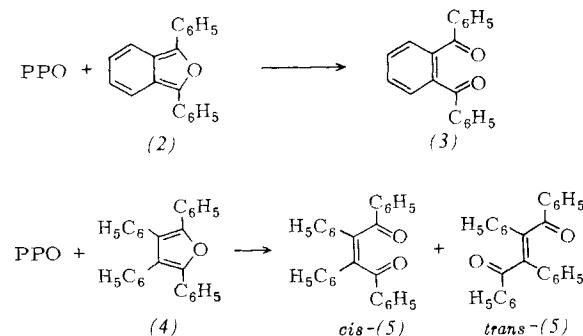
Von Karl-Dietrich Gundermann und Manfred Steinfatt^[*]

Die Untersuchung der Produkte, die bei der Chemilumineszenzreaktion von Phthaloylperoxid (PPO) mit 9,10-Diphenylanthracen (DPA) entstehen^[1], ergab, daß sich neben CO_2 , Phthalsäure und zahlreichen, meist in kleinen Mengen anfallenden weiteren sauerstoffhaltigen Verbindungen in ca. 30proz.

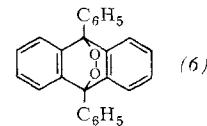


[*] Prof. Dr. K.-D. Gundermann und Dipl.-Chem. M. Steinfatt
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Clausthal
3392 Clausthal-Zellerfeld, Leibnizstraße 6

Ausbeute 9,10-Diphenyl-9,10-dihydro-9,10-anthracendiol (1) bildet^[2]. Dies legte nahe, daß unter den Bedingungen der Chemilumineszenzreaktion aus PPO molekularer Sauerstoff abgespalten wird. Daß es sich hierbei um angeregten Singuletsauerstoff ${}^1\text{O}_2$ handelt, zeigte die Umsetzung von PPO mit 1,3-Diphenyl-isobenzofuran (2), das in 60proz. Ausbeute sein Photooxidationsprodukt *o*-Dibenzoyl-benzol (3)^[3] lieferte; mit Tetraphenyl-cyclopentadienon (4) entstanden entsprechend *cis*- und *trans*-1,2,3,4-Tetraphenyl-2-buten-1,4-dion (Dibenzoyl-stilben) (5)^[4] in 34proz. Ausbeute. Daneben wird jeweils schwache bzw. keine Chemilumineszenz mit der Emission der Fluoreszenz von (2) bzw. (4) beobachtet.



Das Verhältnis Chemilumineszenz-Quantenausbeute/Photooxidation hängt von der Art des bei der Umsetzung mit PPO anwesenden Fluorophors ab: im Gegensatz zu (2) und (4) ergeben Diphenylanthracen, Rubren und 9,10-Bis(phenyläthinyllanthracen überwiegend Chemilumineszenz; Photooxidationsprodukte, insbesondere die „Endoperoxide“ wie etwa (6), konnten bisher nicht nachgewiesen werden.



Die hohe Ausbeute an (3), dem Photooxidationsprodukt von (2), weist PPO als eine sehr wirksame chemische Singuletsauerstoff-Quelle aus^[5]. Die allgemeine Anwendbarkeit dieses Reaktionstyps wird weiter untersucht.

o-Dibenzoylbenzol (3) aus 1,3-Diphenyl-isobenzofuran (2)

1.08 g (2) in 50 ml Benzol werden mit 0.66 g PPO bei Raumtemperatur geschüttelt. Nach dem schnellen Verschwinden der gelblichen Fluoreszenz wird im Vakuum eingeengt und der Rückstand durch Zugabe von Äthanol zur Kristallisation gebracht. Nach Umkristallisation aus Äthanol erhält man 0.68 g (59 %) (3), $F_p = 145\text{--}146^\circ\text{C}$ (^[3]: 145–146 °C).

cis- und *trans*-Dibenzoylstilben (5) aus Tetraphenyl-cyclopentadienon (4)

1.54 g (4) in 100 ml Benzol werden mit 1.32 g PPO ca. 10 min auf 50–60 °C erwärmt, bis die rotviolette Färbung der Lösung verschwunden ist. Die filtrierte Lösung wird im Vakuum eingeengt und der Rückstand mit Äthanol verrieben. Man erhält 0.53 g (34 %) (5), $F_p = 213\text{--}214^\circ\text{C}$, nach Trennung $F_p = 233^\circ\text{C}$ (^[4]: 213 °C (*cis*) und $F_p = 232\text{--}233^\circ\text{C}$ (*trans*)).

Eingegangen am 6. Mai 1975 [Z 245]

CAS-Registry-Nummern:

(2): 5471-63-6 / (3): 1159-86-0 / (4): 1056-77-5 /
cis-(5): 6313-26-4 / *trans*-(5): 10496-80-7 / PPO: 4733-52-2.

[1] K.-D. Gundermann, M. Steinfatt u. H. Fiege, *Angew. Chem. 83*, 43 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit. 10*, 67 (1971).

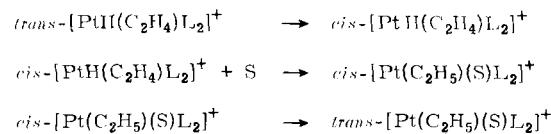
- [2] M. Steinfatt, Dissertation, Technische Universität Clausthal 1975.
[3] C. Dufraisse u. S. Ecary, C. R. Acad. Sci. 223, 735 (1946).
[4] H. H. Wasserman u. J. R. Scheffer, J. Amer. Chem. Soc. 89, 3073 (1967).
[5] W. Adam, Chem.-Ztg. 99, 142 (1975).

Äthylen-Einschiebung in einen Platin(II)-Hydrid-Komplex eines *trans*-überbrückenden Liganden^{**}

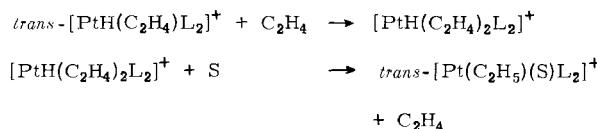
Von G. Bracher, P. S. Pregosin und L. M. Venanzi^[*]

Die Äthylen-Einschiebung in eine Pt—H-Bindung wurde kürzlich mehrfach diskutiert^[1]. Für Reaktionen dieser Art sind zwei Mechanismen vorgeschlagen worden:

Schema 1



Schema 2

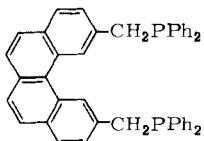


(L = tertiäres Phosphan; S = Lösungsmittel)

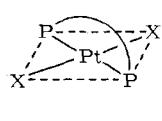
Wie erwähnt^[1], sind die Daten der kinetischen Messungen mit beiden Mechanismen vereinbar.

Wir beschreiben im folgenden eine Äthylen-Einschiebung, die nicht nach Schema 1 verlaufen kann:

Wie bereits gezeigt wurde^[2], bildet 2,11-Bis(diphenylphosphinomethyl)benzo[*c*]phenanthren (*1*) quadratisch-planare Komplexe vom Typ (*2*), in denen dieser zweizähnige Ligand *trans*-ständig koordiniert ist. Da der Ligand (*1*) keine einkernigen Komplexe *cis*-[PtX₂(*1*)] bilden kann^[2], weil die Phenylringe sich dabei überlappen würden, haben wir die Reaktion von *trans*-[PtH(Aceton)(*1*)][BF₄] (*3*) mit Äthylen in Aceton untersucht.



(*1*)



(*2*)

trans-[PtHCl(*1*)] (*4*), hergestellt durch Zugabe von Ligand (*1*) zu einer Benzollösung von *trans*-[PtHCl(PPh₃)₂]^[3], wurde in Aceton aufgeschlämmt und mit einem Äquivalent Ag[BF₄] umgesetzt. Das ausgefallene AgCl wurde abfiltriert und die Lösung, welche den Komplex (*3*) enthält, während 12 h unter einem Äthylendruck von 1.2 atm gerührt.

Zum Nachweis der Äthylgruppe in der so erhaltenen Organometallverbindung benutzten wir ein bei den entsprechenden Komplexen einzähniger Phosphane bewährtes Verfahren^[1]. Die Verbindung *trans*-[Pt(C₂H₅)Cl(*1*)] (*5*) wurde durch Zugeben von Chlorid, die Verbindung *trans*-

[*] Prof. Dr. L. M. Venanzi, Dr. P. S. Pregosin und G. Bracher
Laboratorium für Anorganische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule
CH-8006 Zürich, Universitätstraße 6 (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

[Pt(C₂H₅)(CO)(*1*)][BF₄] (*6*) durch Einleiten von Kohlenmonoxid isoliert. Die Elementaranalysen der Komplexe (*4*) bis (*6*) wie auch die ¹H- und ³¹P-NMR- und IR-Spektren der Komplexe (*3*) bis (*6*) stimmen mit den angegebenen Formeln überein. Somit zeigen diese Experimente, daß die Einschiebungsreaktion von Äthylen unter relativ milden Bedingungen auch beim Komplex (*3*) stattfindet.

Aus unseren Befunden geht nicht hervor, ob Schema 1 oder Schema 2 die Äthylen-Einschiebungsreaktion für Komplexe *trans*-[PtH(Aceton)(R₃P)₂]⁺ (*7*) besser beschreibt. Einerseits mögen die vorliegenden Resultate eher auf Schema 2 hindeuten. Da andererseits jedoch die Geschwindigkeit der Äthylen-Einschiebung in (*3*) und (*7*) sehr verschieden ist, könnte man annehmen, daß Schema 1 den energetisch günstigeren Weg wiedergibt und die Reaktion nur dann nach Schema 2 verläuft, wenn keine *cis*-Zwischenprodukte entstehen können^[4].

Die Bedeutung unserer Experimente liegt darin, daß die Äthylen-Einschiebungsreaktion auch mit Komplexen abläuft, wo die Hydrid- und Olefin-Liganden in einem quadratisch-planaren Komplex nicht *cis*-ständig sein können.

Eingegangen am 13. Mai 1975 [Z 256]

CAS-Registry-Nummern:

- (*3*): 55758-62-8 / (*4*): 55758-63-9 / (*5*): 55758-64-0 /
(*6*): 55758-66-2 / C₂H₄: 74-85-1 / *trans*-[PtHCl(PPh₃)₂]: 16841-99-9.

- [1] H. C. Clark, C. Jablonski, J. Halpern, A. Mantovani u. T. A. Weil, Inorg. Chem. 13, 1541 (1974); H. C. Clark u. C. R. Jablonski, ibid. 13, 2213 (1974).
[2] N. J. DeStefano, D. K. Johnson u. L. M. Venanzi, Angew. Chem. 86, 133 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 133 (1974).
[3] J. C. Bailar u. H. Itatani, Inorg. Chem. 4, 1618 (1965).
[4] Ein Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten der Äthylen-Einschiebung in (*3*) und (*7*) ist kaum sinnvoll, da man für Reaktionen mit Komplexen vom Typ (*2*) größere Aktivierungsenergien erwartet als mit solchen vom Typ *trans*-[PtX₂(R₃P)₂].

Bausteine von Oligosacchariden. Synthese α -glykosidisch verknüpfter 2-Aminozucker-Oligosaccharide

Von Hans Paulsen und Wolfgang Stenzel^[*]

Das Problem der direkten selektiven Synthese α -glykosidisch verknüpfter 2-Aminozucker-Oligosaccharide ist bisher ungelöst. Eine indirekte Darstellung, die bevorzugt ein α -Glykosid liefert, ist nach der Lemieux-Methode^[1, 2] durch Addition an Nitrosoglykale möglich, wobei dann die Schwierigkeit der selektiven Hydrierung des gebildeten 2-Ketoxims zu überwinden ist.

Eine ausgezeichnete, nicht nachbargruppenaktive „Blockierungsgruppe“ für Aminogruppen ist die Azidogruppe. Nachdem wir einen einfachen Darstellungsweg für die 2-Azido-2-desoxy-D-glucose fanden^[3], können wir jetzt zeigen, daß Halogen-Derivate dieser Verbindung sich für Glykosidsynthesen einsetzen lassen, die mit guter Ausbeute und hoher Selektivität ablaufen.

Aus dem 2-Azidozucker (*1a*) ist die 3,4-Di-O-benzyl-Verbindung (*1b*) erhältlich, deren 1,6-Anhydroning durch Acetylyse zum Diacetat (*2*) (64%; Fp=97°C; $[\alpha]_D^{20} = +62^\circ$) geöffnet werden kann. Mit HBr in Dichlormethan ist aus (*2*) das α -Bromid (*3*) (82%; Fp=84°C; $[\alpha]_D^{20} = +101^\circ$) erhältlich. Diese Verbindung kann zur selektiven β -Glykosidsynthese eingesetzt werden. So reagiert (*3*) z. B. mit Benzylalkohol in Gegenwart von Ag₂CO₃ in 72% Ausbeute zu einem Produkt, das zu 80% aus dem β -Glykosid (*6a*) (Fp=83°C; $[\alpha]_D^{20} = -4^\circ$) besteht.

[*] Prof. Dr. H. Paulsen und Dipl.-Chem. W. Stenzel
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
2 Hamburg 13, Papendamm 6