

Das neue Reagens (2) ergibt mit Elektrophilen die in Tabelle 1 zusammengestellten Produkte (3) und (4a). Die mit Carbonylverbindungen erhaltenen Dirole (3d)–(3g) cyclisieren mit Salzsäure/Ether^[5] zu den Dihydroisobenzofuranen (4b)–(4e) (Tabelle 1, unten).

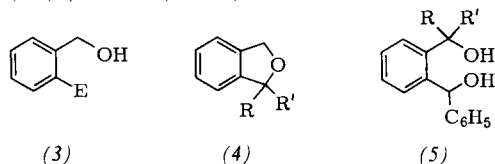


Tabelle 1. Produkte vom Typ (3), (4) und (5) aus Benzylalkoholen und Alkylhalogeniden oder Carbonylverbindungen. Die Ausbeuten an (3a)–(3g) und (5a)–(5d) beziehen sich auf das Elektrophil. Als Siedepunkte sind Luftbadtemperaturen bei Kugelrohrdestillation (Büchi-GKR-50) angegeben.

Edukte			Produkte	Ausb. [%]	Fp [°C] oder Kp [°C/Torr]
(2) +	Methyljodid	(3a), E = CH ₃		30	115/20
(2) +	Butyliodid	(3b), E = n-C ₄ H ₉		Spur	
(2) +	Butylbromid	(3b), E = n-C ₄ H ₉		21	
(2) +	Butylchlorid	(3b), E = n-C ₄ H ₉		55	72/0.1
(2) +	Iod	(3c), E = I		58	91–93
(2) +	Cyclohexanon	(3d), E = C(OH)(CH ₂) ₅		71	55–57
(2) +	4- <i>t</i> -Butylcyclohexanon	(3e), E = C(OH)(CH ₂) ₂ CH(CH ₂) ₂ C(CH ₃) ₃		68	122–126
(2) +	Benzaldehyd	(3f), E = CH(OH)C ₆ H ₅		95	76
(2) +	Formaldehyd	(3g), E = CH ₂ OH		70	63–65
(2) +	Kohlendioxid	(4a), R/R' = O		50	72–74
	(3d)	(4b), R/R' = (CH ₂) ₅		95	145/10
	(3e)	(4c), R/R' = (CH ₂) ₂ CH(CH ₂) ₂ C(CH ₃) ₃		92	70–75/3 · 10 ⁻²
	(3f)	(4d), R = C ₆ H ₅ , R' = H		85	35
	(3g)	(4e), R = R' = H		88	192/760
(6a) +	Benzaldehyd	(5a), R = H, R' = CH ₃		88	156–159
(6b) +	Benzaldehyd	(5b), R = H, R' = C ₂ H ₅		82	131–135
(6c) +	Benzaldehyd	(5c), R = H, R' = C ₄ H ₉		92	118–119
(6d) +	Benzaldehyd	(5d), R = R' = CH ₃		86	Öl

Die physikalischen Daten der bereits bekannten Verbindungen [(3a), (3c), (3f), (3g), (4a), (4d), (4e)] stimmen mit Literaturangaben überein. Elementaranalysen sowie IR- und NMR-Spektren bestätigen die angegebenen Strukturen. Eine Doppelmetallierung von α,α -Dideuteriobenzylalkohol beweist, daß sich (2) nicht über (1), X = O, bildet. Andere α -Phenylalkanoole reagieren wie Benzylalkohol. So erhielten wir über die *ortho*-lithiierten Alkoholate (6a)–(6d) (Tabelle 1) von 1-Phenylethanol, -1-propanol, -1-pentanol bzw. 2-Phenyl-2-propanol mit Benzaldehyd die Benzhydrole (5a), (5b), (5c) (Diastereomergemische) bzw. (5d).

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zur heftig gerührten Mischung aus 10 mmol Benzylalkohol, 20 ml Petrolether (Kp = 30–40 °C) und 20 mmol Tetramethylethyldiamin (TMEDA) gibt man bei Raumtemperatur unter Schutzgas 20 mmol *n*-Butyllithiumlösung (ca. 1.5 M in Hexan), die erste Hälfte in 10 min, die zweite in einem Schuß. Nach 11 h Erhitzen unter Rückfluß wird auf –78 °C abgekühlt, und es werden 7 mmol Elektrophil zugesetzt. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen, gießt in verdünnte Schwefelsäure und arbeitet wie üblich mit Ether auf.

Eingegangen am 12. April 1978 [Z 986]

[1] H. Gilman, A. L. Jacoby, J. Org. Chem. 3, 108 (1938); H. Gilman, G. E. Brown, F. J. Webb, S. M. Spatz, J. Am. Chem. Soc. 62, 977 (1940); G. Wittig, U. Pockels, H. Dröge, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 71, 1903 (1938); G. Wittig, Angew. Chem. 53, 241 (1940).

- [2] Übersicht bis Anfang 1976: H. P. Abicht, K. Issleib, Z. Chem. 17, 1 (1977).
 [3] D. Seebach, K. H. Geiss, Angew. Chem. 86, 202 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 202 (1974); K. H. Geiss, D. Seebach, B. Seuring, Chem. Ber. 110, 1833 (1977).
 [4] a) *meta*-Methoxyderivat: M. Uemura, S. Tokuyama, T. Sakan, Chem. Lett. 1975, 1195; b) *ortho*-Metallierung von α -Hydroxyphenethylaminen: D. W. Slocum, W. Achermann, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974, 968; c) zur andersartig verlaufenden Reaktion von Allylalkoholat mit Organolithium- oder -magnesiumverbindungen siehe: H. Felkin, G. Swierczewski, A. Tambuté, Tetrahedron Lett. 1969, 707; J. K. Crandall, A. C. Clark, J. Org. Chem. 37, 4236 (1972); zit. Lit.
 [5] H. C. Brown, K. LeRoi Nelson, J. Am. Chem. Soc. 75, 24 (1953).

Photochemische reduktive *trans*-Eliminierung bei *trans*-Diazidotetracyanoplatinat(IV)^[**]

Von Arnd Vogler, Alfred Kern und Jürgen Hüttermann^[*]

Oxidative Additionen und reduktive Eliminierungen sind wichtige Reaktionen von Übergangsmetallkomplexen und von besonderer Bedeutung in der Chemie metallorganischer Verbindungen. Reduktive *cis*-Eliminierungen wurden auch als lichtinduzierte Prozesse beobachtet^[1]. So führt die Bestrahlung von [IrClH₂(PPh₃)₃] in einem einzigen Schritt zur *cis*-Eliminierung von H₂ unter Bildung von [IrCl(PPh₃)₃]; die H₂-Abspaltung verläuft dabei nicht über H-Atome^[1b]. Photochemische reduktive *trans*-Eliminierungen waren bisher unbekannt. Wir konnten am Beispiel von [Pt^{IV}(CN)₄(N₃)₂]²⁻, das durch Belichtung vollständig in [Pt^{III}(CN)₄]²⁻ umgewandelt wird, nun erstmals eine solche Reaktion nachweisen.

Besonders interessierte uns, ob diese Zweielektronenreduktion von Pt^{IV} über eine Pt^{III}-Zwischenstufe abläuft, da allgemein angenommen wird, daß sowohl thermische^[2a] als auch photochemische^[2b] Umwandlungen von Pt^{IV}- zu Pt^{II}-Komplexen aus zwei aufeinanderfolgenden Einelektronenreduktionen be-

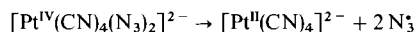
[*] Prof. Dr. A. Vogler, Dipl.-Chem. A. Kern
 Institut für Chemie der Universität
 Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg 2

Prof. Dr. J. Hüttermann
 Institut für Biophysik und Physikalische Biochemie der Universität Regensburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

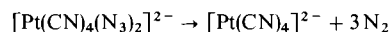
stehen. Ohne Pt^{III} -Zwischenstufe gibt es zwei mechanistische Möglichkeiten: Während bei *cis*-Eliminierung die Abspaltung der beiden Liganden offensichtlich nicht mit einer Bildung von Ligandradikalen im primären Reaktionsschritt einhergeht^[1b], könnte dies bei *trans*-Eliminierung aus sterischen Gründen der Fall sein.

Unsere Untersuchungen haben ergeben, daß im photochemischen Primärschritt der *trans*-Eliminierung an $\text{trans}[\text{Pt}(\text{CN})_4(\text{N}_3)_2]^{2-}$ durch gleichzeitige Zweielektronenreduktion unter Umgehung einer Pt^{III} -Zwischenstufe zwei N_3 -Radikale gebildet werden:



Die Verbindung $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4(\text{N}_3)_2]$ wurde aus $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_2]$ ^[3] und einem großen Überschuß von KN_3 in Wasser (Reaktionszeit 2 d) nach Umkristallisation analysenrein erhalten. Für die *trans*-Struktur (D_{4h}) des komplexen Anions spricht eine IR-Bande^[3] (2181 cm^{-1}) im Bereich der CN-Valenzschwingungen. Das Elektronenabsorptionsspektrum weist im langwelligen Teil nur ein intensives Maximum ($\lambda = 302 \text{ nm}$, $\epsilon = 18\,300$) auf, das einem $(\text{N}_3 \rightarrow \text{Pt})\text{CT}$ -Übergang zugeordnet wird.

Bestrahlung der CT-Bande des in Wasser gelösten Salzes führte zur raschen Entwicklung von Stickstoff nach



Die spektralen Veränderungen während der Photolyse (Abb. 1) zeigen, daß keine anderen Produkte entstehen, da das Spektrum nach längerer Belichtungsdauer identisch mit dem von $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ ^[4] war; auch freies Azid war nicht nachweisbar^[5]. Bei vollständiger Lichtabsorption durch den Ausgangskomplex folgte die photochemische Bildung von $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ einer Reaktion nullter Ordnung. Die Quantenausbeuten für $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ in Wasser betrugen bei den Anregungswellenlängen 300, 333 und 366 nm $\Phi = 0.34 \pm 0.02$, in Acetonitril oder Ethanol stiegen sie auf $\Phi = 0.58$ bzw. 0.61 ± 0.02 an. Im Unterschied zur wäßrigen Lösung wurde in Ethanol neben N_2 auch N_3^- als Photolyseprodukt gefunden.

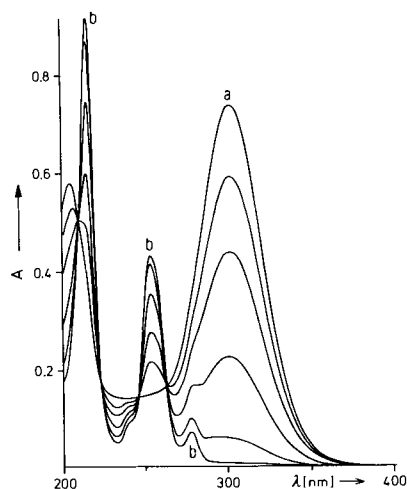


Abb. 1. Veränderung des Absorptionsspektrums während der photochemischen Umwandlung von $\text{trans}[\text{Pt}(\text{CN})_4(\text{N}_3)_2]^{2-}$ (a) in $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ (b) in wäßriger Lösung ($4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$, 1 cm -Küvette); Anregungslicht: $\lambda = 300 \text{ nm}$.

Zur Identifizierung der Primärprodukte wurde die Photolyse von $[\text{Pt}(\text{CN})_4(\text{N}_3)_2]^{2-}$ in Ethanolgläsern bei 77 K ESR-spektroskopisch untersucht. Die beobachteten Signale konnten N-Atomen^[6] und CH_3CHOH -Radikalen^[7] zugeordnet werden. Pt^{III} -Signale^[8] traten selbst bei 20 K nicht auf.

N_3 -Radikale sind extrem instabil. Sie zerfallen noch bei tiefen Temperaturen sehr schnell in molekularen Stickstoff und N-Atome^[6b,c], die ESR-spektroskopisch nachgewiesen wurden. Bei Raumtemperatur wird in wäßriger Lösung neben $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ schließlich nur N_2 als stabiles Endprodukt gebildet. In Anwesenheit geeigneter Reduktionsmittel können N_3 -Radikale zu Azid reduziert werden^[9]. Die Entstehung der CH_3CHOH -Radikale, die ebenfalls bei tiefen Temperaturen identifiziert wurden, und von freiem Azid bei der Raumtemperaturphotolyse von $[\text{Pt}(\text{CN})_4(\text{N}_3)_2]^{2-}$ in Ethanol läßt sich nur durch eine Konkurrenzreaktion der N_3 -Radikale erklären: Neben dem Zerfall können die N_3 -Radikale offenbar vom Lösungsmittel $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ reduziert werden.

Eingegangen am 17. Dezember 1976,
in geänderter Fassung am 13. April 1978 [Z 987]

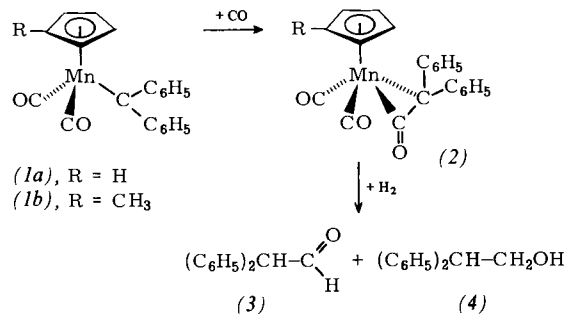
- [1] a) G. L. Geoffroy, G. S. Hammond, H. B. Gray, J. Am. Chem. Soc. 97, 3933 (1975); b) G. L. Geoffroy, R. Pierantozzi, ibid. 98, 8054 (1976); c) M. S. Wrighton, Top. Curr. Chem. 65, 37 (1976).
- [2] a) F. Basolo, R. G. Pearson: Mechanisms of Inorganic Reactions, 2nd Ed. Wiley, New York 1967; b) P. C. Ford, R. E. Hintze, J. D. Petersen in A. W. Adamson, P. D. Fleischauer: Concepts of Inorganic Photochemistry, Wiley-Interscience, New York 1975.
- [3] L. H. Jones, J. M. Smith, Inorg. Chem. 4, 1677 (1965).
- [4] S. B. Piepho, P. N. Schatz, A. J. McCaffery, J. Am. Chem. Soc. 91, 5994 (1969).
- [5] E. K. Dukes, R. M. Wallace, Anal. Chem. 33, 242 (1961).
- [6] a) A. Begum, M. C. R. Symons, J. Chem. Soc. A 1971, 2062; b) I. S. Ginns, M. C. R. Symons, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II 68, 631 (1972); c) T. A. Claxton, R. E. Overill, M. C. R. Symons, Mol. Phys. 26, 75 (1973).
- [7] P. J. Sullivan, W. S. Koski, J. Am. Chem. Soc. 86, 159 (1964).
- [8] T. Krigas, M. T. Rogers, J. Chem. Phys. 55, 3035 (1971); C. Amano, S. Fujiwara, Bull. Chem. Soc. Jpn. 50, 1437 (1977).
- [9] J. F. Endicott, M. Z. Hoffmann, L. S. Beres, J. Phys. Chem. 74, 1021 (1970).

Hochdruckcarbonylierung metallkoordinierter Carbene und Hydrogenolyse der Keten-Komplexe^[1]

Von Wolfgang A. Herrmann und Johann Plank^[*]

Die Reaktivität von Übergangsmetall-Carben-Komplexen gegenüber Kohlenmonoxid^[2a] und Wasserstoff^[2b] ist insbesondere im Zusammenhang mit der neuerdings wieder aktuellen Fischer-Tropsch-Synthese von Interesse^[3]. Während mit beiden Substraten bisher nur die Ablösung des Carben-Liganden vom Metall beobachtet worden ist^[2], gelang uns jetzt erstmals die Carbonylierung metallkoordinierter Carbene zu den entsprechenden Keten-Komplexen sowie auch deren hydrogenolytischer Abbau zu Aldehyden und Alkoholen.

Aus den Diphenylcarben-Mangan-Komplexen (1)^[4] entstehen unter den Bedingungen einer Hochdruckcarbonylierung (CO-Addition mit 30–45 % Umsatz) die Diphenylketen-Komplexe (2). Ihre physikalischen und spektroskopischen Daten stimmen mit denen der aus Diphenylketen und den Tetrahy-



[*] Dr. W. A. Herrmann, J. Plank
Chemisches Institut der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg 1