

clo[4.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]heptan-Gerüsts<sup>[1]</sup>. Die Stammverbindung (3a) entsteht durch Reduktion des 7,7-Dichlor- und 7,7-Dibrom-Derivats. Jetzt berichten wir über einen Zugang zu den 7-Methyl- und 7-Arylabkömmlingen (3b)–(3h), so daß dieses tetracyclische System wesentlich besser untersucht werden kann.

Die Addition von Diazomethan an Benzvalen (1)<sup>[1a]</sup> ergibt in 83% Ausbeute (2a); die Reaktion ist auch mit Diazoethan und 2-Diazopropan (ca. 15 h bei 20 °C in Ether) sowie mit Phenyl- und Diphenyldiazomethan und mit Diazofluoren (8 d bei 20 °C in Ether) durchführbar, wobei sich die 1-Pyrazolin-Derivate (2b)–(2h)<sup>[4]</sup> bilden (Tabelle 1). Im Gegensatz dazu reagiert Diazoessigsäureethylester nicht mit (1)<sup>[2]</sup>.

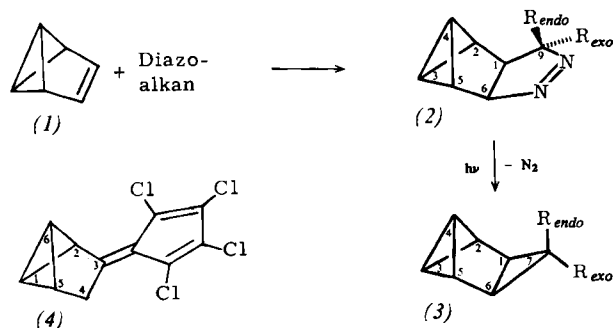


Tabelle 1. Ausbeuten, Isomerenverhältnisse sowie Siede- und Schmelzpunkte der Verbindungen (2) und (3).

R <sub>exo</sub>	R <sub>endo</sub>	Verb.	Ausb. [%]	( <i>exo</i> / <i>endo</i> )	Kp oder Fp [°C/Torr] bzw. [°C]	Verb.	Ausb. [%]	( <i>exo</i> / <i>endo</i> )	Kp oder Fp [°C/Torr] bzw. [°C]
H	H	(2a)	83	(—)	55–60 (Bad)/10 <sup>-1</sup>	(3a)	27	(—)	104/730
CH <sub>3</sub>	H	(2b)	58	(1.7)	40–50 (Bad)/10 <sup>-3</sup>	(3b)	78	(1.8)	62–65/90–100
H	CH <sub>3</sub>	(2c)				(3c)			
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	(2d)	100	(—)	60 (Bad)/10 <sup>-3</sup>	(3d)	39	(—)	50–60 (Bad)/15
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	(2e)			80–100 (Bad)/10 <sup>-3</sup>	(3e)			
H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(2f)	59	(1.3)	80–87	(3f)	81	(1.5)	40–70 (Bad)/10 <sup>-2</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(2g)	72	(—)	152	(3g)	73	(—)	73–75
Biphenylylen		(2h)	79	(—)	126–128	(3h)	97	(—)	78–85

Die Bestrahlung der in Benzol gelösten 1-Pyrazoline oder 1-Pyrazolin-Gemische (2) mit einer Hg-Hochdrucklampe durch Duran führt unter Stickstoffeliminierung zu den Tetracyclo[4.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]heptan-Derivaten (3)<sup>[4]</sup> (Tabelle 1).

Wie Molekülmodelle deutlich machen, tritt in den 7-*endo*-substituierten Verbindungen (3c), (3d), (3f), (3g), und ganz besonders (3h) zwischen dem *endo*-Substituenten und 4-H eine starke sterische Behinderung auf, die die Reaktivität beeinflusst. So lagern sich vom (3b)/(3c)- und (3e)/(3f)-Gemisch in CDCl<sub>3</sub> wahrscheinlich in einem durch Säurespuren katalysierten Prozeß die *endo*-Isomere (3c) und (3f) schon bei Raumtemperatur in 7-Methyl- bzw. 7-Phenylcycloheptatrien um, während die *exo*-Isomere unverändert bleiben.

Bei der Umsetzung von Tetrachlordiazocyclopentadien mit (1) beobachten wir kein Pyrazolin von Typ (2). In 11% Ausbeute ließen sich gelbe Kristalle, Fp = 148 °C, isolieren, denen wir die Fulven-Struktur (4) zuordnen<sup>[5]</sup>.

Eingegangen am 23. Juni, ergänzt am 20. Oktober 1980 [Z 749]

[1] a) M. Christl, Angew. Chem. 85, 666 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 660 (1973); b) M. Christl, G. Freitag, G. Brüntrup, Chem. Ber. 111, 2307 (1978).

[2] 2-Diazopropionsäuremethylester setzt sich dagegen mit (1) zu zwei 1-Pyrazolinen um, die durch Bestrahlung in die beiden 7-Methyltetracyclo[4.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]heptan-7-carbonsäuremethylester übergehen. Wir danken Prof. F.-G. Klärner, Universität Bochum, für die Mitteilung dieser Ergebnisse.

[3] M. Christl, Chem. Ber. 108, 2781 (1975).

[4] Die spektroskopischen Eigenschaften von (2b)–(2h) und (3b)–(3h) sind mit denen der Stammsysteme (2a) [1a, 3] und (3a) [1b, 3] in Einklang. Die Werte

der Diphenyl-Derivate (2g) und (3g) sind repräsentativ. (2g): IR (KBr):  $\nu = 1544 \text{ cm}^{-1}$  (N=N); UV (Ethanol):  $\lambda = 336 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 310$ , N=N); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.38$  (dq, 2-H,  $J_{1,2} = 1.7$ ,  $J_{2,3} \approx J_{2,4} \approx 1.8$ ,  $J_{2,5} = 5.1$  Hz), 1.70 (dq, 4-H,  $J_{1,4} \approx J_{4,6} \approx 1.5$ ,  $J_{3,4} = 9.0$ ,  $J_{4,5} \approx 1.8$  Hz), 2.00 (dt, 3-H,  $J_{3,5} \approx 1.8$  Hz), 2.87 (dq, 5-H,  $J_{3,6} = 1.8$  Hz), 2.98 (br. d, 1-H,  $J_{1,6} = 6.3$  Hz), 5.35 (br. d, 6-H), 7.30 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.3$  (d,  $J = 217$  Hz, C-4), 6.4 (d,  $J = 217$  Hz, C-3), 36.1 (d,  $J = 168$  Hz, C-2), 38.3 (d,  $J = 171$  Hz, C-5), 46.6 (d,  $J = 140$  Hz, C-1), 97.9 (s, C-9), 99.5 (d,  $J = 150$  Hz, C-6), 126.4–128.4 (d, C-2'-C-2''-C-6', C-6''), 142.9 (s, C-1', 1''). (3g): <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.06$  (dt, 4-H,  $J_{1,4} = 0.6$ ,  $J_{2,4} = 2.6$ ,  $J_{3,4} = 8.7$  Hz), 1.92 (br. s, 1,6-H), 2.06 (m, 2,5-H), 2.58 (dt, 3-H,  $J_{2,3} = 0.9$  Hz), 6.9–7.5 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 4.8$  (d,  $J = 218$  Hz, C-4), 25.8 (d,  $J = 212$  Hz, C-3), 34.6 (d,  $J = 170$  Hz, C-1,6), 35.1 (d,  $J = 166$  Hz, C-2,5), 51.0 (s, C-7), 125.3, 125.6 (d, C-4',4''), 127.0, 128.1, 131.2 (d, C-2',3',5',6',2'',3'',5'',6''), 142.4, 146.4 (s, C-1',1'').

[5] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.33$  (m, 5-H), 2.80 (m, 4-H<sub>2</sub>), 2.90 (m, 1,6-H), 4.10 (dt, 2-H,  $J_{1,2} = 1.8$ ,  $J_{2,5} = 4.8$  Hz); UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda = 304 \text{ s}$  ( $\epsilon = 28700$ ), 309 (30700), 323 s (19700), 390 s nm (900).

## Photochemische Synthese von Bis(η<sup>2</sup>-acrylsäuremethylester)tricarboxylruthenium<sup>[\*\*]</sup>

Von Friedrich-Wilhelm Grevels, Johannes G. A. Reuvers und Josef Takats<sup>[\*]</sup>

Die photochemische Umsetzung von Pentacarbonylisen mit geeigneten Olefinen führt über (η<sup>2</sup>-Olefin)Fe(CO)<sub>4</sub> weiter zu (η<sup>2</sup>-Olefin)<sub>2</sub>Fe(CO)<sub>3</sub><sup>[1a]</sup> und schließlich, unter Verknüpfung der olefinischen Liganden, zu Carbonylferracyclopentan-Derivaten<sup>[1]</sup>. Nachdem wir die photochemische Syn-

these von (η<sup>2</sup>-Olefin)Ru(CO)<sub>4</sub>-Komplexen bereits beschrieben haben<sup>[2a]</sup>, berichten wir hier über deren Umsetzung zu den neuen (η<sup>2</sup>-Olefin)<sub>2</sub>Ru(CO)<sub>3</sub>-Komplexen.

Man erhält (η<sup>2</sup>-Olefin)tetracarboxylruthenium durch Bestrahlung von Dodecacarbonyltriruthenium (2) mit sichtbarem Licht in Gegenwart von überschüssigem Olefin<sup>[2]</sup>. Unter Verwendung eines geeigneten Filters ( $\lambda \geq 370 \text{ nm}$ )<sup>[2a]</sup> entsteht mit Olefinen ausschließlich (η<sup>2</sup>-Olefin)Ru(CO)<sub>4</sub>, während die analoge Umsetzung von (2) mit Phosphorliganden neben LRu(CO)<sub>4</sub> auch L<sub>2</sub>Ru(CO)<sub>3</sub> als Primärprodukt ergibt<sup>[3]</sup>. Es ist postuliert worden, daß die durch (2) photokatalysierte Isomerisierung und Hydrosilylierung von Alkenen unter Beteiligung der Einheit „Ru(CO)<sub>3</sub>“ abläuft<sup>[3a]</sup>; bisher waren jedoch noch keine Bis(η<sup>2</sup>-Olefin)-Komplexe isoliert oder nachgewiesen worden, die diese Einheit enthalten.

Wir haben nun gefunden, daß durch UV-Bestrahlung der farblosen Komplexe (η<sup>2</sup>-Olefin)Ru(CO)<sub>4</sub> ein Kohlenmonoxidligand durch ein Olefin substituiert werden kann. Dabei ist es nicht erforderlich, die Komplexe zu isolieren. So erhält

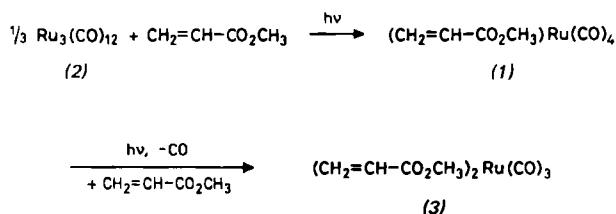
[\*] Dr. F.-W. Grevels [\*], Dr. J. G. A. Reuvers, Prof. Dr. J. Takats [\*\*\*] Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung Stiftstraße 34–36, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

[+] Korrespondenzautor.

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Alexander-von-Humboldt-Stiftung durch ein Stipendium (J. T.) unterstützt. Wir danken Herrn K. Schneider für seine Hilfe bei den Experimenten.

[\*\*\*] Ständige Adresse: Department of Chemistry, University of Alberta Edmonton, Alberta, T6G 2G2 (Canada)

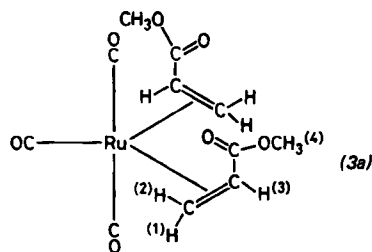
man durch längere Belichtung (durch Solidexglas,  $\lambda \approx 280$  nm; vorzugsweise bei etwas erniedrigter Temperatur) von (2) in Gegenwart von überschüssigem Acrylsäuremethylester über intermediäres (1) in guter Ausbeute Bis( $\eta^2$ -acrylsäuremethylester)tricarboxylruthenium (3), das als weiße Kristalle isoliert werden kann.



Der Komplex (3) ist beständiger als die analoge Eisenverbindung, die in Lösung reversibel einen der beiden olefinischen Liganden verliert<sup>[1a]</sup>. Ein entsprechendes Gleichgewicht unter Beteiligung einer ( $\eta^4$ -Acrylsäuremethylester) $\text{Ru}(\text{CO})_3$ -Spezies wird bei (3) nicht beobachtet, doch läßt sich der Acrylsäuremethylester durch andere Liganden verdrängen (s. u.). Reines festes (3) ist bei Raumtemperatur beständig; in Lösung ist es nur begrenzt haltbar, zersetzt sich jedoch wesentlich langsamer als (1).

Im Massenspektrum von (3) ist das Molekülion nicht zu erkennen, wohl aber der sukzessive Verlust von CO aus dem Molekülion ( $m/e = 330, 302, 274; ^{102}\text{Ru}$ ) und/oder die Eliminierung der olefinischen Liganden ( $m/e = 272, 244, 216, 188, 186, 158, 130$  und  $102$ ) sowie die Bildung von Fragmenten mit  $m/e = 88, 55$  (Basis-Massenlinie),  $42, 28$  und  $27$ .

Die Metallcarbonyl-Streckschwingungsbanden erscheinen im IR-Spektrum von (3) bei  $2109$  (w,  $A_1^{(1)}$ ),  $2036$  (st,  $B_1$ ) und  $2026/2019$  (m,  $A_1^{(2)}$ )  $\text{cm}^{-1}$ . Die Aufspaltung der letzten Bande in zwei Komponenten sowie eine Doppelbande im Ester-carbonyl-Bereich bei  $1723/1716$   $\text{cm}^{-1}$  weisen darauf hin, daß in Lösung mehr als eine Spezies vorliegt (s. u.). Die Intensitätsverteilung der Metallcarbonylbanden spricht für lokale  $C_{2v}$ -Symmetrie des  $\text{M}(\text{CO})_3$ -Gerüsts, d. h. die beiden olefinischen Liganden sollten im trigonal-bipyramidalen Komplex je eine äquatoriale Position einnehmen. Dieser Strukturtyp ist an Tricarboxyl( $\eta^4$ -1,5-dimethylen-2,6-dimethylcyclooctan)eisen kristallographisch nachgewiesen worden<sup>[4a]</sup>. Allerdings sind in diesem Fall die koordinierten Doppelbindungen über den Achtring miteinander verbunden, so daß die Geometrie in engen Grenzen vorgegeben ist. Formel (3a) zeigt das Ergebnis der Röntgen-Strukturanalyse<sup>[4b]</sup> von (3). Der Komplex hat in der Tat, wie auch für die analoge Eisenverbindung erwartet<sup>[1a, 5]</sup>, die Geometrie einer trigonalen Bipyramide mit äquatorial angeordneten olefinischen Liganden, deren C=C-Achsen in der Äquatorebene liegen.



Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von (3) bei  $20^\circ\text{C}$  (Abb. 1) enthält für die Acrylsäuremethylester-Liganden zwei Signalsätze von annähernd gleicher Intensität. Die naheliegende Vermutung, daß die im Kristall gefundene unsymmetrische Struktur (3a) in Lösung erhalten bleibt, trifft jedoch nicht zu, wie die Veränderungen beim Abkühlen zeigen. Die Signale verbreitern sich und spalten bei weiterer Temperaturerniedrigung teilweise wieder auf. Die Verbreiterung setzt bei den mit  $\text{H}(1')\text{--H}(4')$  bezeichneten Signalen früher ein als bei  $\text{H}(1'')\text{--H}(4'')$ . Die sich daraus ergebenden relativen Zuord-

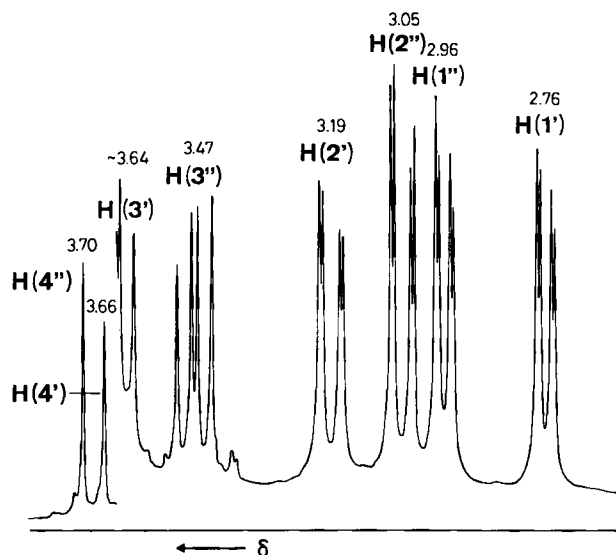
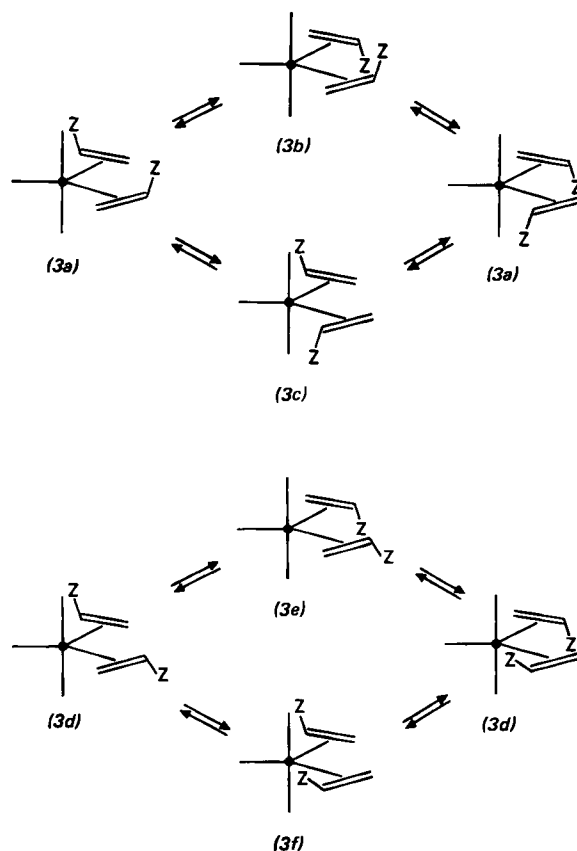


Abb. 1. 270-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von (3) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei  $20^\circ\text{C}$ .

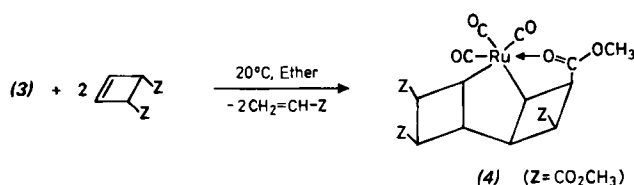
gun teilweise wieder auf. Die Verbreiterung setzt bei den mit  $\text{H}(1')\text{--H}(4')$  bezeichneten Signalen früher ein als bei  $\text{H}(1'')\text{--H}(4'')$ . Die sich daraus ergebenden relativen Zuord-



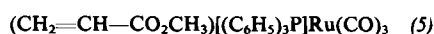
nungen sind für die Protonen beider Vinylgruppen durch Doppelresonanzexperimente bestätigt worden. Es liegen offensichtlich zwei fluktuierende Systeme vor. Von den sechs denkbaren Isomeren von (3) (ohne Enantiomere) werden jeweils drei – (3a)–(3c) und (3d)–(3f) – durch Rotation um die Metall-Olefin-Bindungen ineinander umgewandelt ( $\text{Z} = \text{CO}_2\text{CH}_3$ ). Durch diese Prozesse wird (auf der NMR-Zeitskala) jeweils ein Symmetrieelement eingeführt ( $C_2$  bzw.  $C_s$ ), so daß im Bereich des schnellen Austausches bei Raumtemperatur für jedes System nur ein Signalsatz beobachtet

wird. Rückschlüsse auf die Umwandlungsschritte und die relativen Konzentrationen der Spezies sind uns noch nicht möglich, da die Veränderungen des Spektrums innerhalb des uns zugänglichen Temperaturbereichs (bis  $-90^{\circ}\text{C}$  bei 270 MHz) noch nicht abgeschlossen sind. Die temperaturabhängigen Veränderungen in  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind in Einklang mit denen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, bieten aber keine zusätzlichen Informationen. Eine Umwandlung des einen Systems in das andere erfordert die Lösung einer Metall-Olefin-Bindung. Ein solcher Prozeß müßte, falls er rasch genug abläuft, zur Koaleszenz der beiden bei Raumtemperatur vorliegenden Signalsätze führen. Dies ist jedoch bis  $+50^{\circ}\text{C}$  nicht erkennbar; oberhalb dieser Temperatur beginnt die Probe sich zu zersetzen. Eine langsame Isomerisierung dieser Art, wie sie bei der analogen Eisenverbindung bei ca.  $0^{\circ}\text{C}$  stattfindet<sup>[1a]</sup>, kann aber nicht ausgeschlossen werden.

Für eine Verknüpfung der Acrylsäuremethylester-Liganden von (3) zu einem Carbonylruthenacyclopentan-Derivat, die über die unsubstituierten  $\beta$ -C-Atome erfolgen sollte<sup>[5]</sup>, gibt es noch keinen Hinweis. Setzt man (3) jedoch mit überschüssigem 3-Cyclobuten-*cis*-1,2-dicarbonsäuredimethylester um, so werden beide Acrylsäuremethylester-Liganden verdrängt, und man erhält unter Verknüpfung der neu eingetretenen Olefine den Tricarbonyl-6-ruthenatricyclo[5.2.0.0<sup>2,5</sup>]nonan-Komplex (4)<sup>[6]</sup>. Die strukturelle Analo-



gie zwischen (4) und der entsprechenden Eisenverbindung<sup>[1b]</sup> ist durch eine Röntgen-Strukturanalyse<sup>[7a]</sup> sichergestellt worden. Die für die „end-on“ koordinierte Estergruppe charakteristische Schwingung<sup>[1b]</sup> erscheint im IR-Spektrum<sup>[6]</sup> von (4) bei  $1629\text{ cm}^{-1}$ .



Mit Triphenylphosphan reagiert (3) bei  $0^{\circ}\text{C}$  zu  $(\eta^2\text{-Acrylsäuremethylester})\text{tricarbonyl}(\text{triphenylphosphan})\text{ruthenium}$  (5)<sup>[6]</sup>, als Nebenprodukt entsteht auch etwas Tricarbonylbis(triphenylphosphan)ruthenium, dessen Anteil mit steigender Reaktionstemperatur deutlich zunimmt. Der *n*-Donorligand verdrängt also den Acrylsäuremethylester statt, wie angestrebt, die Verknüpfung zum Ruthenacyclopentan-Komplex zu induzieren. Nach dem IR-Spektrum<sup>[6]</sup> von (5) liegen mehrere (vermutlich drei) Spezies in Lösung vor. Das Olefin sollte eine äquatoriale Position in der trigonalen Bipyramide einnehmen; der Phosphorligand könnte – wie bei verwandten Eisenverbindungen – axial<sup>[1a,7b,7c]</sup> oder äquatorial<sup>[7c]</sup> koordiniert sein. Die bei variabler Temperatur aufgenommenen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren<sup>[3b]</sup> lassen auf ein fluktuierendes Verhalten von (5) schließen, bedingt durch Rotation des Olefins (vgl. <sup>[8]</sup>) und/oder Platzwechsel des Phosphorliganden (vgl. <sup>[7c]</sup>). Diese Befunde müssen jedoch noch durch  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren ergänzt und bestätigt werden.

Als weitere Verbindung dieser Reihe ist Tricarbonylbis( $\eta^2$ -fumarsäuredimethylester)ruthenium<sup>[3b]</sup> kristallographisch untersucht worden<sup>[9]</sup>. Die Struktur entspricht – bis auf die zusätzlichen Estergruppen – derjenigen von (3).

#### Arbeitsvorschrift

1.95 g (3.05 mmol) (2) und 7.87 g (91.5 mmol) Acrylsäuremethylester werden in 250 cm<sup>3</sup> Pentan unter Ar in einer

Tauchlampenapparatur (Solidexglas,  $\lambda \approx 280\text{ nm}$ ) bei  $\approx 10^{\circ}\text{C}$  mit dem Quecksilberhochdruckbrenner Philips HPK 125 W belichtet. Nachdem (2) vollständig in Lösung gegangen ist und die Lösung sich bald darauf entfärbt hat (1–2 h), wird die Bestrahlung ca. 6 h fortgesetzt. Die Lösung wird, falls erforderlich, filtriert und auf etwa die Hälfte ihres Volumens eingeeengt. Bei  $-80^{\circ}\text{C}$  kristallisiert (3) aus; die Kristalle werden durch inverse Filtration von der Mutterlauge befreit und anschließend im Vakuum bei ca.  $-30^{\circ}\text{C}$  getrocknet. Ausbeute 1.99 g (3) (61%),  $\text{Fp} = 36\text{--}38^{\circ}\text{C}$ .

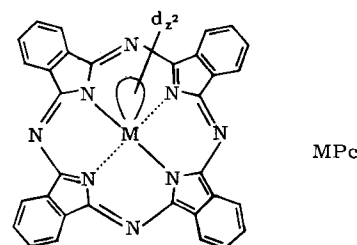
Eingegangen am 28. August 1980 [Z 755]

- [1] a) F.-W. Grevels, D. Schulz, E. Koerner von Gustorf, *Angew. Chem.* 86, 558 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 534 (1974); b) B. E. Foulger, F.-W. Grevels, D. Hess, E. A. Koerner von Gustorf, J. Leitch, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1979, 1451.
- [2] a) F.-W. Grevels, J. G. A. Reuvers, J. Takats, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck; b) B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. V. Twigg, *J. Organomet. Chem.* 67, C75 (1974); c) L. Kruczynski, J. L. Martin, J. Takats, *ibid.* 80, C9 (1974).
- [3] a) R. G. Austin, R. S. Paonessa, P. J. Giordano, M. S. Wrighton, *Adv. Chem. Ser.* 168, 189 (1978); b) F.-W. Grevels, J. G. A. Reuvers, J. Takats, unveröffentlicht.
- [4] a) F.-W. Grevels, K. Schneider, C. Krüger, R. Goddard, *Z. Naturforsch. B* 35, 360 (1980); b) L.-K. Liu, C. Krüger, unveröffentlicht.
- [5] A. Stockis, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 2952 (1980).
- [6] (4):  $\text{Fp} = 126\text{--}130^{\circ}\text{C}$  (Zers.); IR (*n*-Hexan): Metallcarbonyl-Bereich:  $\tilde{\nu} = 2080, 2015, 1980.5\text{ cm}^{-1}$ ; Estercarbonyl-Bereich:  $\tilde{\nu} = 1749, 1736.5, 1629\text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 3.19, 3.28, 3.40, 3.42$  (4 CH<sub>3</sub>), 2.8–3.8 (8 H). Das Massenspektrum zeigt das Molekülion und den sukzessiven Verlust von 3 CO ( $m/e = 526, 498, 470, 442$ ;  $^{102}\text{Ru}$ ). – (5):  $\text{Fp} = 107\text{--}109^{\circ}\text{C}$  (Zers.); IR (*n*-Hexan): Metallcarbonyl-Bereich:  $\tilde{\nu} = 2083\text{ m}, 2067\text{ m}, 2058\text{ w}, 2007\text{ sst}, 1968\text{ st}, \text{br cm}^{-1}$ ; Estercarbonyl-Bereich:  $\tilde{\nu} = 1714\text{--}1702\text{ br cm}^{-1}$ .
- [7] a) C. Krüger, Y.-H. Tsay, persönliche Mitteilung; b) *Cryst. Struct. Commun.* 5, 219 (1976); c) J. A. Osborn, J. Takats et al., noch unveröffentlicht.
- [8] a) L. Kruczynski, L. K. K. LiShingMan, J. Takats, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 4006 (1974); b) S. T. Wilson, N. J. Coville, J. R. Shapley, J. A. Osborn, *ibid.* 96, 4038 (1974).
- [9] C. Krüger, G. Wolmershäuser, persönliche Mitteilung.

### Stabile Metall-phthalocyanine als vergiftungsresistente Katalysatoren in der homogenen Katalyse: Reduktion organischer Verbindungen mit $\text{NaBH}_4$ <sup>[\*\*]</sup>

Von Heiner Eckert und Yvonne Kiesel<sup>[\*]</sup>

Übergangsmetall-phthalocyanine (MPc) zeichnen sich durch extreme thermische und chemische Stabilität aus, so daß einige von ihnen als blaue Farbstoffe Verwendung finden<sup>[1]</sup>. Sie können im  $d_{z^2}$ -Orbital des Zentralatoms M Elektronen reversibel aufnehmen<sup>[2]</sup>; dies prädestiniert sie –



in Verbindung mit einem geeigneten Reduktionsmittel wie  $\text{NaBH}_4$  – als Reduktionskatalysatoren<sup>[3]</sup>. Die Anionen  $[\text{MPc}]^{\ominus}$  der unlöslichen Metallphthalocyanine sind in pola-

[\*] Dr. H. Eckert, Y. Kiesel

Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.