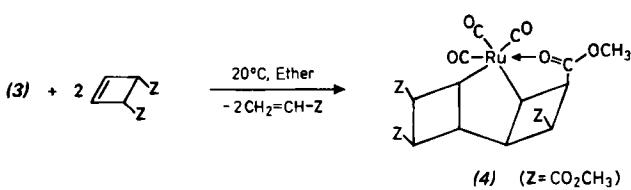
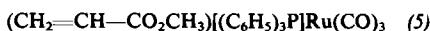


wird. Rückschlüsse auf die Umwandlungsschritte und die relativen Konzentrationen der Spezies sind uns noch nicht möglich, da die Veränderungen des Spektrums innerhalb des uns zugänglichen Temperaturbereichs (bis  $-90^{\circ}\text{C}$  bei 270 MHz) noch nicht abgeschlossen sind. Die temperaturabhängigen 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 Triphenylphosphoran reagiert (3) bei  $0^{\circ}\text{C}$  zu ( $\eta^2$ -Acrylsäuremethylester)tricarbonyl(triphenylphosphoran)ruthenium (5)<sup>[6]</sup>, als Nebenprodukt entsteht auch etwas Tricarbonyl-bis(triphenylphosphoran)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 Tricarbonyl-bis( $\eta^2$ -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,  $\lambda \gtrsim 280\text{ nm}$ ) 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 eingeengt. 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%),  $\text{Fp} = 36\text{--}38^{\circ}\text{C}$ .

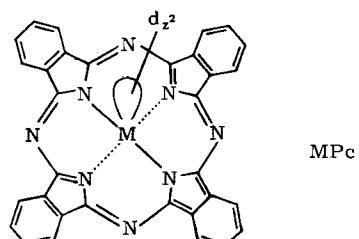
Eingegangen am 28. August 1980 [Z 755]

- [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. Leitich, 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:  $\nu = 2080, 2015, 1980.5\text{ cm}^{-1}$ ; Estercarbonyl-Bereich:  $\nu = 1749, 1736.5, 1629\text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 3.19, 3.28, 3.40, 3.42$  ( $4\text{CH}_3$ ), 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:  $\nu = 2083\text{ m}, 2067\text{ m}, 2058\text{ w}, 2007\text{ sst}, 1968\text{ st, br}$   $\text{cm}^{-1}$ ; Estercarbonyl-Bereich:  $\nu = 1714\text{--}1702\text{ br}$   $\text{cm}^{-1}$ .
- [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 Echtfarbstoffe Verwendung finden<sup>[1]</sup>. Sie können im  $d_{z^2}$ -Orbital des Zentralatoms M Elektronen reversibel aufzunehmen<sup>[2]</sup>; dies prädestiniert sie –



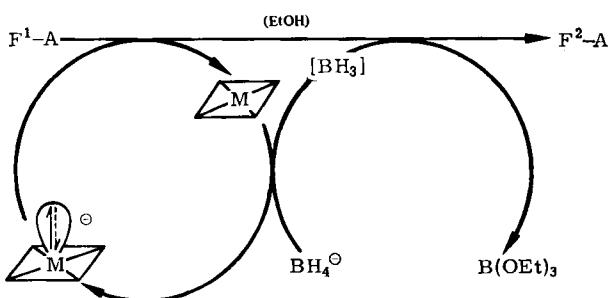
in Verbindung mit einem geeigneten Reduktionsmittel wie  $\text{NaBH}_4$  – als Reduktionskatalysatoren<sup>[3]</sup>. Die Anionen  $[\text{MPc}]^{\ominus}$  der unlöslichen Metallphthalocyanine sind in pola-

[\*] 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.

ren organischen Solventien löslich<sup>[2]</sup>. Wir berichteten kürzlich über die Verwendung des Cobalt(I)-phthalocyanin-Anions zur selektiven Reduktion von Nitroverbindungen<sup>[4]</sup> und zur Abspaltung von  $\beta$ -Halogenalkyl-Schutzgruppen<sup>[3]</sup>.  $\text{NaBH}_4$ -Reduktionen<sup>[5]</sup> von Nitro-,<sup>[5a-c]</sup> Cyan-,<sup>[5a]</sup> und Carbamoylgruppen<sup>[5a]</sup> sowie von aktivierten CC-Doppelbindungen<sup>[5b,d]</sup> unter Zusatz von Übergangsmetallsalzen<sup>[5a,c]</sup> oder katalysiert durch strukturähnliches, jedoch sehr teures Vitamin B<sub>12</sub><sup>[5d]</sup> oder zersetzliches „Cobaloxim“<sup>[5b,d]</sup> wurden ebenfalls beschrieben. Olefine und Nitrile wurden Vitamin B<sub>12</sub>-katalysiert mit Zink in Säure reduziert<sup>[6]</sup>.



$F^1\text{-A}$  und  $F^2\text{-A}$  siehe Tabelle 1;  $M = \text{VO, Mn, Fe, Co, Pd}$

Aliphatische und aromatische Nitro- und Nitroso-Verbindungen sowie Oxime, Schiff-Basen und Nitrile lassen sich homogenkatalysiert mit  $[\text{MPC}]^\ominus$  durch  $\text{NaBH}_4$  unter milden alkalischen Bedingungen in protonischen Solventien (wie Alkoholen) bei 20–25 °C zu den entsprechenden Aminen reduzieren. CC-Doppelbindungen werden dabei hydriert und Halogenide zum Kohlenwasserstoff reduziert. Arene, aromatische Halogenide, Carbonsäureester und -amide werden nicht angegriffen. Die gleichzeitige Reduktion mehrerer funktioneller Gruppen ist ebenfalls möglich. Die Reaktionsgeschwindigkeiten nehmen in der Reihenfolge  $\text{C}=\text{C} \approx \text{Hal} \approx \text{NO}_2 \approx \text{NO} > \text{C}=\text{NOH} \approx \text{C}=\text{N}-\text{R} > \text{CN}$  stufenweise ab; die Reaktionszeiten betragen <30 min bis 200 h. So können unter kinetischer Kontrolle reduzierbare Gruppen selektiv nacheinander reduziert werden, z. B. ein Nitro-nitril zum

Amino-nitril oder ein  $\alpha,\beta$ -ungesättigtes zum gesättigten Nitril (Tabelle 1).

Die Katalysatoren werden in einer Konzentration bis zu 0.001 M verwendet; sie ändern in reduzierter, löslicher Form ( $[\text{MPC}]^\ominus$ ) ihre Farbe (Tabelle 2), wodurch der Ablauf der Reduktion verfolgt werden kann. Nach der Reaktion (im nicht reduzierenden Milieu) wird der Katalysator MPC quantitativ zurückerhalten; ohne weitere Behandlung kann er erneut zur Reduktion benutzt werden.

Tabelle 2.  $[\text{MPC}]^\ominus$ -katalysierte Reduktion von *p*-Chlornitrobenzol mit  $\text{NaBH}_4$  in EtOH bei 20–25 °C. Edukt-Konz. 0.2 M;  $\text{NaBH}_4$ -Konz. 1.4 M;  $\text{MPC}$ -Konz. 0.02 M.

| $M$ in MPC                     | Farbe von $[\text{MPC}]^\ominus$ [a] | $t$ [h] | Ausb. an $p\text{-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-Cl}$ [%] |
|--------------------------------|--------------------------------------|---------|---|
| $\text{V}^{\text{IV}}\text{O}$ |                                      | 2       | 48  |
| $\text{V}^{\text{IV}}\text{O}$ | lila                                 | 23      | 91  |
| $\text{Mn}^{\text{II}}$        | dunkelgrün                           | 2       | 85  |
| $\text{Fe}^{\text{II}}$        |                                      | 3       | 74  |
| $\text{Fe}^{\text{II}}$        | weinrot                              | 96      | 89  |
| $\text{Co}^{\text{II}}$        |                                      | 2       | 81  |
| $\text{Co}^{\text{II}} [b]$    |                                      | 71      | 74  |
| $\text{Co}^{\text{II}} [c]$    | tief gelbgrün                        | 3       | 26  |
| $\text{Co}^{\text{II}} [c]$    |                                      | 70      | 76  |
| $\text{Pd}^{\text{II}}$        |                                      | 2       | 80  |
| $\text{Pd}^{\text{II}}$        | schwarz [d]                          | 120     | 98  |
| Vitamin B <sub>12b</sub>       | blaugrün [e]                         | 2       | 34  |
| Vitamin B <sub>12b</sub>       |                                      | 20      | 64  |

[a] 1–15 min nach dem Zusammengießen von  $\text{NaBH}_4$  und MPC in Lösung. [b]  $\text{NaBH}_4$ -Konz. 0.4 M. [c] CoPc-Konz. 0.002 M. [d] Farbe der schwerlöslichen Kristalle. [e] Farbe der Lösung von Vitamin B<sub>12b</sub>.

Starke Katalysatorgifte<sup>[7]</sup> wie divalerente S-Verbindungen ( $\beta$ -Naphthalinthsol, 1-Octanthiol), Cyanid- oder Iodid-Ionen im zehnfachen molaren Überschuss (bezogen auf den Katalysator; äquimolar bezogen auf das Edukt) beeinflussen die Reaktionsgeschwindigkeit der Reduktion nicht oder nur geringfügig. Dies drückt sich in den nahezu gleichen Ausbeuten an Produkt bei Reaktionen mit und ohne Katalysatorgift aus (Tabelle 3). Diese Resistenz ist besonders stark ausge-

Tabelle 1.  $[\text{CoPc}]^\ominus$ -katalysierte Reduktion organischer Verbindungen mit  $\text{NaBH}_4$  in EtOH bei 20 °C. Edukt-Konz. 0.2 M;  $\text{NaBH}_4$ -Konz. 1.4 M; CoPc-Konz. 0.02 M.

| Edukt<br>$F^1\text{-A}$   | $t$ [h] | Produkt<br>$F^2\text{-A}$   | Ausb.<br>[%] |
|---|---------|---|--------------|
| $n\text{-C}_7\text{H}_7\text{-NO}_2$                                  | 189     | $n\text{-C}_7\text{H}_7\text{-NH}_2$  | 76           |
| $p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$                      | 21      | $p\text{-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$                                  | 88           |
| $p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-Cl}$                        | 2–168   | $p\text{-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-Cl}$                                    | 81–96        |
| $p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-CN}$            | 6       | $p\text{-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-CN}$                        | 85           |
| $2,4\text{-}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-Cl}$            | 214     | $2,4\text{-}(\text{NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-Cl}$                        | 79           |
| $R\text{-NO}_2$ [a]   | 2.5     | $R\text{-NH}_2$ [a]   | 93           |
| $p\text{-NO-C}_6\text{H}_4\text{-Cl}$                                 | 94      | $p\text{-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-Cl}$                                    | 95           |
| $C_6\text{H}_5\text{-CH=NOH}$   | 47      | $C_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-NH}_2$   | 80           |
| $C_6\text{H}_5\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH=NOH}$                  | 48      | $C_6\text{H}_5\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-NH}_2$                    | 73           |
| $c\text{-C}_6\text{H}_{10}\text{=NOH}$                                | 48      | $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{-NH}_2$   | 78           |
| $C_6\text{H}_5\text{-CH=N-i-C}_3\text{H}_7$                           | 72      | $C_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-NH-i-C}_3\text{H}_7$                             | 92           |
| $C_6\text{H}_5\text{-CN}$   | 168     | $C_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-NH}_2$   | 53           |
| $C_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CN}$                                 | 137     | $C_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$                               | 63           |
| $NC\text{-(CH}_2)_4\text{-CN}$  | 188     | $NH_2\text{-(CH}_2)_6\text{-NH}_2$ [b]  | 27           |
| $C_8\text{H}_{17}\text{-CH=CH-C}_7\text{H}_{14}\text{-CO}_2\text{Et}$ | 40 [c]  | $C_{17}\text{H}_{35}\text{-CO}_2\text{Et}$  | 100          |
| $C_6\text{H}_5\text{-CH=CH-CO}_2\text{Et}$                            | 0.5     | $C_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{Et}$                      | 98           |
| $(\text{CH}_3)_2\text{C=CH-CO-NH}_2$                                  | 165     | $(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}_2\text{-CO-NH}_2$                                    | 80           |
| $C_6\text{H}_5\text{-CH=CH-CN}$                                       | 1       | $C_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CN}$                                 | 82           |
| $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{-Br}$                              | 21      | $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$  | 97           |
| $2,4\text{-}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$ | 2       | $1,2,4\text{-}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3$                                | 63           |
| $p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CO-CH}_3$                   | 48      | $p\text{-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH(OH)-CH}_3$                           | 79           |
| $p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-CN}$            | 156     | $p\text{-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$          | 77           |
| $p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH=CH-CO}_2\text{Et}$       | 120     | $p\text{-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{Et}$ | 64           |

[a]  $R = 2\text{-Acetamino-4-methoxy-5-methoxycarbonylphenyl}$ . [b] Isoliert als *N,N'*-Dibenzoyl-Derivat. [c] 3 h bei 50 °C.

Tabelle 3.  $[MPC]^\ominus$ -katalysierte Reduktion von *p*-Chlornitrobenzol mit  $NaBH_4$  in Anwesenheit starker Katalysatorgifte. Bedingungen siehe Tabelle 2; Katalysatorgift-Konz. 0.2 M.

| Katalysatorgift   | M                        | t [h] | Ausb. [%] an<br><i>p</i> -NH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl<br>ohne<br>mit<br>Katalysatorgift |    |
|---|--------------------------|-------|--|----|
| $\beta$ -Naphthalinthiol                                  | Co                       | 2     | 81   | 84 |
| <i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> -SH               | Co                       | 2     | 81   | 72 |
| CN <sup>⊖</sup>   | Co                       | 2     | 81   | 58 |
| CN <sup>⊖</sup>   | Co                       | 8     | —  | 83 |
| CN <sup>⊖</sup>   | Fe                       | 3     | 74   | 70 |
| I <sup>⊖</sup>  | Co                       | 2     | 81   | 77 |
| Cu <sup>2+</sup>  | Co                       | 2     | 81   | 93 |
| HO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Co <sup>III</sup> Pc |                          | 2     | 81   | 85 |
| CN <sup>⊖</sup>   | Vitamin B <sub>12b</sub> | 2     | 34   | 10 |

prägt bei den Katalysatoren  $[MPC]^\ominus$  mit M=Fe oder Co, was auf die weitestgehende Lokalisierung der negativen Ladung in den „Zentralatomorbitalen“ dieser  $[MPC]^\ominus$  zurückzuführen ist. Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus LCAO-MO-Berechnungen über die Elektronenkonfiguration von MPC<sup>[2]</sup>. Als Katalysatorgifte wirksame Metallionen mit d-Elektronen (z. B. Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>) werden unter den Reaktionsbedingungen durch ihre Reduktion zu den Metallen desaktiviert. Ebenso wird die M—C-Bindung in Alkyl-MPC-Komplexen, die aus  $[MPC]^\ominus$  und Alkylierungsmitteln intermediär gebildet werden können, durch  $NaBH_4$  reduktiv gespalten. So kann ein Organo-MPC wie 2-Hydroxyethyl-Co<sup>III</sup>Pc mit gleicher Wirksamkeit wie das MPC zur Reduktionskatalyse verwendet werden.

Die Reduktion einer Nitrogruppe mit  $NaBH_4$  kann auch durch das strukturverwandte Vitamin B<sub>12</sub> katalysiert werden, jedoch ist die Reaktion langsamer und anfällig für Katalysatorgifte (Tabellen 2 und 3). Außerdem ist Vitamin B<sub>12</sub> hinsichtlich Stabilität, Unlöslichkeit in „nicht aktivem Zustand“ und Preis nicht so vorteilhaft wie die Metall-phthalocyanine. Die gut zugänglichen „Cobaloxime“<sup>[5b,d]</sup> (Vitamin B<sub>12</sub>-Modelle) sind in reduzierter Form leicht zersetzblich und neigen zu Nebenreaktionen am Liganden<sup>[8]</sup>. Während viele Metallmakrocyclen, z. B. die Metall-porphyrine<sup>[9]</sup>, relativ leicht entmetalliert werden können, ist in den stabilen MPC das Metall auch unter drastischen Bedingungen (z. B. 5 N HCl/Rückfluß; 5 N NaOH/Rückfluß; conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) fast nicht austauschbar<sup>[1a]</sup>. Die Lichtempfindlichkeit der Porphyrine, die zu deren Photooxidation führt<sup>[9]</sup>, wird bei den lichtechten Farbstoffen MPC nicht beobachtet. Wegen ihrer Robustheit wird auch unter „harten“ Bedingungen eine sehr hohe Lebensdauer der MPC gewährleistet.

Die stabilen MPC sind somit eine gelungene Kombination aus löslichem Katalysator –  $[MPC]^\ominus$  – während der Reduktion und unlöslichem Pro-Katalysator – MPC – unter nicht-reduzierenden Bedingungen.

#### Arbeitsvorschrift

Unter N<sub>2</sub> werden zu 2.7 g (70 mmol)  $NaBH_4$  in 50 cm<sup>3</sup> EtOH 0.5 g (ca. 0.9 mmol) MPC<sup>[11]</sup> gegeben. Die tieffarbige Lösung (bzw. Suspension) wird mit 10 mmol F<sup>1</sup>—A (Tabelle 1) versetzt und unter Wasserkühlung und Druckausgleich bei 20–25 °C (Tabellen 1 und 2) gerührt. Man neutralisiert das Gemisch unter Eiskühlung mit 5 N HCl (5–10 min bis zum Ende der anfangs heftigen Gasentwicklung; pH 6–7), zentrifugiert (5 min; 3000 U/min) vom tiefblauen Niederschlag ab und wäscht diesen dreimal mit MeOH, wobei der Katalysator MPC zurückbleibt. Zur Wiederverwendung wird der Katalysator noch dreimal mit Wasser gewaschen und getrocknet (zwischen 20 und 200 °C). Das vereinigte Zentrifugat wird eingeeignet und der Rückstand auf Wasser/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

verteilt. Bei aliphatischen Aminen wird der Rückstand auf 1 N NaOH/Ether verteilt. Flüchtige Amine isoliert man aus der Etherphase als F<sup>2</sup>—A·HCl. Nach dem Einengen der über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrockneten organischen Phase erhält man die Produkte F<sup>2</sup>—A. Diese werden bei Neutralstoffen durch Filtrieren einer Lösung in Hexan/Ether und bei Aminen durch Filtrieren einer salzauren wäßrigen Lösung gereinigt.

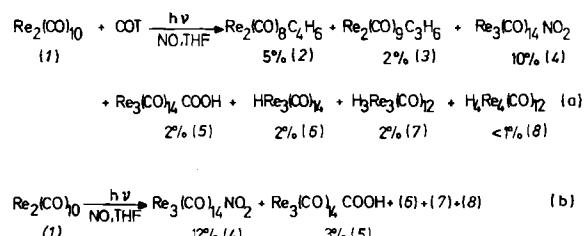
Eingegangen am 26. November 1980 [Z 753]

- [1] a) A. B. P. Lever, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 7, 27 (1965); b) F. H. Moser, A. L. Thomas: *Phthalocyanine Compounds*, Reinhold Publ., New York 1963.  
[2] R. Taube, *Pure Appl. Chem.* 38, 427 (1974).  
[3] H. Eckert, Y. Kiesel, *Synthesis* 1980, 947.  
[4] a) H. Eckert, *Angew. Chem.* 93, 216 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20, 208 (1981); b) H. Eckert, A. Schier, *ibid.* 91, 841 (1979) bzw. 18, 794 (1979).  
[5] a) T. Satoh, S. Suzuki, Y. Suzuki, Y. Miyaji, Z. Imai, *Tetrahedron Lett.* 1969, 4555; b) Y. Ohgo, S. Takeuchi, I. Yoshimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 44, 283 (1969); c) K. Hanaya, N. Fujita, H. Kado, *Chem. Ind.* 1973, 794; d) M. N. Rieger, A. Gaudemer, *J. Organomet. Chem.* 67, 119 (1974).  
[6] a) A. Fischli, *Helv. Chim. Acta* 62, 882 (1979); b) A. Fischli, P. M. Müller, *ibid.* 63, 1619 (1980).  
[7] a) F. Zymalkowski: *Katalytische Hydrierungen im Organisch-chemischen Laboratorium*, Ferdinand Enke, Stuttgart 1965; b) P. N. Rylander: *Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals*, Academic Press, New York 1967.  
[8] R. B. Silverman, D. Dolphin, *Can. J. Chem.* 54, 1425 (1976).  
[9] K. M. Smith: *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier, Amsterdam 1975.

#### Stickstoffdioxid und die isoelektronische COOH-Gruppe als 5-Elektronendonoren in Carbonylmetallkomplexen; Herstellung und Charakterisierung der ersten „Metallacarbonsäure“

Von Barbara K. Balbach, Frantisek Helus, Franz Oberdorfer und Manfred L. Ziegler<sup>[1]</sup>

Bei der Photolyse von  $Re_2(CO)_{10}$  (1) in Gegenwart von NO und Cyclooctatetraen (COT) entstehen gemäß Gl. (a) die Produkte (2)–(8), von denen die Hydridokomplexe (6)–(8) bereits beschrieben sind<sup>[11]</sup>. Die Spezies (4) und (5) sowie (6)–(8) werden auch bei der Photolyse ohne COT gebildet [Gl. (b)].



Wie wir durch eine Röntgen-Strukturanalyse feststellen konnten, werden im Komplex (2) zwei Re-Atome durch einen Butadienliganden in *trans*-Konfiguration verbrückt. Der Rheniumkomplex (2) ist isomorph mit dem analogen Mangan-Komplex<sup>[2]</sup>, er kann nur durch eine symmetrische Spal-

[\*] Prof. Dr. M. L. Ziegler [+] Dipl.-Chem. B. K. Balbach,  
Dipl.-Chem. F. Oberdorfer  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg  
Dr. F. Helus  
Deutsches Krebsforschungszentrum  
Im Neuenheimer Feld 280, D-6900 Heidelberg  
[+] Korrespondenzautor.