

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

Katalysatorgift	M	t [h]	Ausb. [%] an <i>p</i> -NH ₂ -C ₆ H ₄ -Cl ohne mit Katalysatorgift	
β -Naphthalinthiol	Co	2	81	84
<i>n</i> -C ₈ H ₇ -SH	Co	2	81	72
CN [⊖]	Co	2	81	58
CN [⊖]	Co	8	—	83
CN [⊖]	Fe	3	74	70
I [⊖]	Co	2	81	77
Cu ²⁺	Co	2	81	93
HO-CH ₂ -CH ₂ -Co ^{III} Pc		2	81	85
CN [⊖]	Vitamin B _{12b}	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^[2]. Als Katalysatorgifte wirksame Metallionen mit d-Elektronen (z. B. Cu²⁺, Fe²⁺) werden unter den Reaktionsbedingungen durch ihre Reduktion zu den Metallen deaktiviert. 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^{III}Pc mit gleicher Wirksamkeit wie das MPC zur Reduktionskatalyse verwendet werden.

Die Reduktion einer Nitrogruppe mit NaBH_4 kann auch durch das strukturverwandte Vitamin B₁₂ katalysiert werden, jedoch ist die Reaktion langsamer und anfällig für Katalysatorgifte (Tabellen 2 und 3). Außerdem ist Vitamin B₁₂ hinsichtlich Stabilität, Unlöslichkeit in „nicht aktivem Zustand“ und Preis nicht so vorteilhaft wie die Metall-phthalocyanine. Die gut zugänglichen „Cobaloxime“^[5b,d] (Vitamin B₁₂-Modelle) sind in reduzierter Form leicht zersetzblich und neigen zu Nebenreaktionen am Liganden^[8]. Während viele Metallmakrocyclen, z. B. die Metall-porphyrine^[9], 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. H₂SO₄) fast nicht austauschbar^[1a]. Die Lichtempfindlichkeit der Porphyrine, die zu deren Photooxidation führt^[9], 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 N₂ werden zu 2.7 g (70 mmol) NaBH_4 in 50 cm³ EtOH 0.5 g (ca. 0.9 mmol) MPC^[11] gegeben. Die tieffarbige Lösung (bzw. Suspension) wird mit 10 mmol F¹–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/CH₂Cl₂

verteilt. Bei aliphatischen Aminen wird der Rückstand auf 1 N NaOH/Ether verteilt. Flüchtige Amine isoliert man aus der Etherphase als F²–A·HCl. Nach dem Einengen der über Na₂SO₄ getrockneten organischen Phase erhält man die Produkte F²–A. Diese werden bei Neutralstoffen durch Filtrieren einer Lösung in Hexan/Ether und bei Aminen durch Filtrieren einer salzauren wäßrigen Lösung gereinigt.

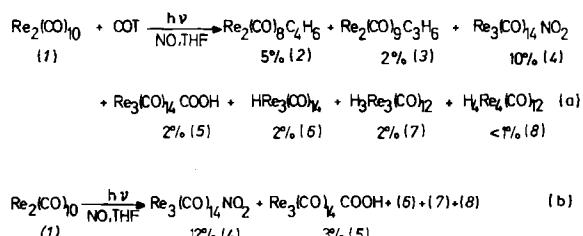
Eingegangen am 26. November 1980 [Z 753]

- [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. Ricroch, 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 Carbonylmakrokplexen; Herstellung und Charakterisierung der ersten „Metallacarbonsäure“

Von Barbara K. Balbach, Frantisek Helus, Franz Oberdorfer und Manfred L. Ziegler^[1]

Bei der Photolyse von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ (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^[11]. 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 Mangankomplex^[2]; 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.

tung von COT entstanden sein; dies ist eventuell im Hinblick auf die Bildung von COT aus Acetylen interessant.

Die neuartigen Verbindungen (4) und (5) wurden durch Elementaranalyse, Massen- und IR-Spektren^[3] sowie durch Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert^[4] (Abb. 1). Danach

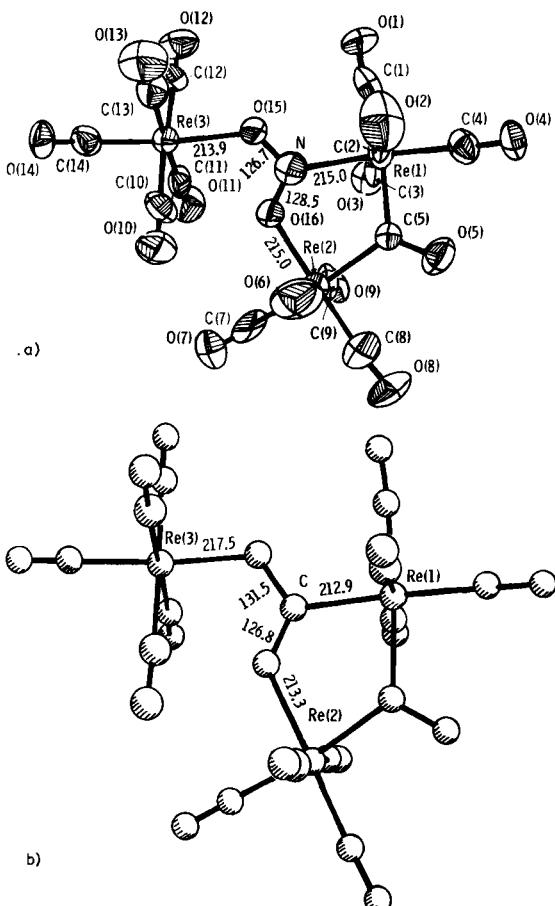


Abb. 1. a) ORTEP-Darstellung von (4), projiziert auf die NO₂-Re 1-Ebene. b) ORTEP-Darstellung von (5), projiziert auf die CO₂-Re 1-Ebene. Bindungslängen in pm.

handelt es sich um Dreikernkomplexe ohne Re—Re-Bindung. Der Zusammenhalt der Spezies (4) und (5) erfolgt durch eine zentrale NO_2^- bzw. COOH -Einheit, die beide 17 Valenzelektronen haben; um für die drei Re-Atome die 18-Elektronenregel zu gewährleisten, müssen diese Brückenliganden als 5-Elektronendonoren fungieren. (4) und (5) sind diamagnetisch.

Das IR-Spektrum von (5) enthält bei 3700 cm^{-1} eine scharfe, intensive Bande, die wir einer O—H-Streckschwingung zuordnen; das H-Atom sollte nicht verbrücken; es kann durch mehrmaliges Lösen von (5) in $[\text{D}_4]\text{Methanol}$ und Ein-dampfen der Lösungen gegen Deuterium ausgetauscht werden. Die deuterierte Spezies zeigt erwartungsgemäß eine scharfe Bande bei 2700 cm^{-1} . Die Lokalisierung des H-Atoms in (5) ist durch die Röntgen-Strukturanalyse nicht möglich. Nach all diesen Daten ist (5) als Metallacarbonsäure-Komplex zu formulieren, wobei dem Alkyl- oder Arylrest R in R—COOH eine Carbonylmetalleinheit entspricht. Eine derartige Metallacarbonsäure ist nur dann stabil, wenn die beiden Sauerstoffatome der Carboxygruppe koordinieren. Die Atome der zentralen COO-Einheit sowie das an das C-Atom gebundene Metallatom (Re 1) befinden sich innerhalb der Fehlergrenzen in einer Ebene; die Summe der Innenwinkel an C und N beträgt 360° .

(4) hat die gleiche Molekülgeometrie wie (5), jedoch sind die Spezies nicht isomorph^[4].

Arbeitsvorschrift

1.3 g (2 mmol) (1) wurden in 300 cm³ Tetrahydrofuran (THF) gelöst, mit NO gesättigt und auf -20 °C gekühlt. Nach Zugabe von 2 cm³ frisch destilliertem COT wurde 3 h photolysiert (TQ 150 Hg-Brenner Hanovia); dabei erwärmte sich die Lösung, die am Ende tiefrot war, auf etwa 0 °C. Sie wurde auf ca. 50 cm³ eingeengt, auf 50 cm³ Silicagel aufgetragen und getrocknet. Die Masse wurde in *n*-Hexan aufgeschlämmt und über eine Säule chromatographiert (40 × 2.5 cm, 0.02–0.5 Silicagel, *n*-Hexan). Es werden sechs Zonen beobachtet: Zone 1 COT + (1), Zone 2 (2), Zone 3 (7), Zone 4 (6), Zone 5 (3), Zone 6 (4) + (5). Die Zonen 4, 5 und 6 wurden nochmals chromatographiert (PSC-Platten, Fa. Merck, Silicagel F-254, 2.0 mm, Benzol), wobei (6), (3) und als weitere farblose Fraktion (8) rein erhalten werden konnten. Zur Trennung von (4) und (5) wurde erneut chromatographiert (Nucleosil 50-10, 30 × 0.4 cm, *n*-Hexan, 0.05 bar, 3 cm³/min, 28 °C; Detektor 254 nm). Nach fraktionierender Kristallisation (Raumtemperatur bis -20 °C, Cyclohexan) wurden 40 mg (4) (Ausbeute ca. 5%, gelbe Nadeln) und 20 mg (5) (Ausbeute ca. 2%, gelbe Blättchen) erhalten; die Ausbeute ist jeweils auf (1) bezogen.

Eingegangen am 14. Juli 1980 [Z 751 a]

- [1] *W. Fellmann, H. D. Kaelz, Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 2, 63 (1966); *D. K. Huggins, W. Fellmann, J. M. Smith, H. D. Kaelz, J. Am. Chem. Soc.* 86, 4841 (1964); *R. Saillant, G. Barcelo, H. D. Kaelz, ibid.* 92, 5739 (1970).

[2] *H. E. Sasse, M. L. Ziegler, Z. Anorg. Allg. Chem.* 392, 167 (1972).

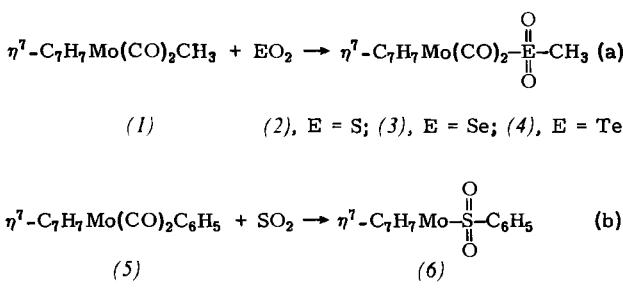
[3] (4): IR (ν_{CO} ; Cyclohexan) 2083 m, 2040 vs, 2003 s, 1992 ms, 1980 m, 1965 ms, 1955 m. MS: $\text{Re}_3(\text{CO})_10\text{NO}^+$ 996.7752, ber. 996.7866. (5): IR (ν_{CO} ; CHCl_3) 2080 m, 2040 vs, 2003 s, 1990 ms, 1957 ms; (ν_{OH} und ν_{OD} ; CHCl_3) 3700 s bzw. 2700 s; 1595 m. MS: $\text{Re}_3(\text{CO})_10\text{COOH}^+$ 995.7988, ber. 995.7919.

[4] (4): monoklin, Raumgruppe $P2_1/a$ mit $a = 1397.1(7)$, $b = 1754.8(7)$, $c = 923.0(5)$ pm, $\beta = 95.87(5)^\circ$, $Z = 4$. 4265 unabhängige, von Null verschiedene Reflexe (AED der Fa. Siemens 5-Wert-Methode, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $4.436 \pm 20 \leq 67.461$). $R = 0.087$. (5): monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ mit $a = 683.4(1)$, $b = 1776.3(4)$, $c = 1844.4(4)$ pm, $\beta = 99.33(1)^\circ$, $Z = 4$. 3995 unabhängige, von Null verschiedene Reflexe (P3/DATA GENERAL NOVA 3, 6-Scan, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $0 \leq 2\theta \leq 60.0$). $R = 0.049$. Reflexe, für die $I < 2.5 \sigma(I)$, wurden bei (4) und (5) nicht berücksichtigt.

Herstellung von $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7\text{Mo}(\text{CO})_2\text{EO}_2\text{CH}_3$ ($\text{E} = \text{S}$, Se , Te); der erste TeO_2 -Einschub in eine Metall-Kohlenstoff-Bindung

Von Winfried Dell und Manfred L. Ziegler^(*)

Der SO_2 - und SeO_2 -Einschub in Metall-Kohlenstoff- σ -Bindungen ist bekannt^[1]. Die Insertion von TeO_2 galt als nicht realisierbar, da die Aktivierung eines TeO_2 -Moleküls aus dem Kristallverband nur unter Bedingungen möglich schien, bei denen das Alkyl- oder Aryl-Edukt und/oder das Insertionsprodukt nicht mehr stabil sein sollten. Die Aktivierung von TeO_2 , gelang uns nun durch Verdampfen von TeO_2 ,



[*] Prof. Dr. M. L. Ziegler, Dipl.-Chem. W. Dell
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg