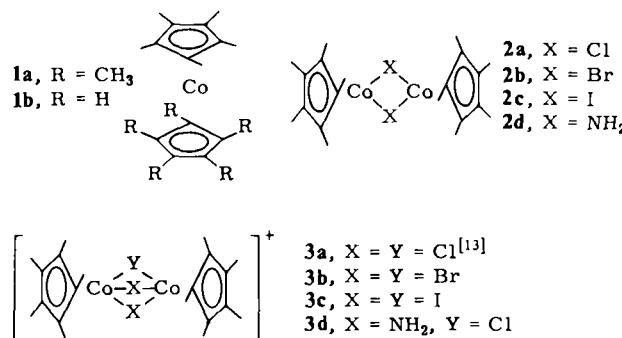


Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vordringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

**Verbrückte  $C_5Me_5Co^{II}$ -Komplexe – reaktive Zwischenstufen der Cyclopentadienylierung von Cobalt(II)-halogeniden\*\***

Von *Ulrich Kölle\*, Fouad Khouzami und Bernhard Fuss*

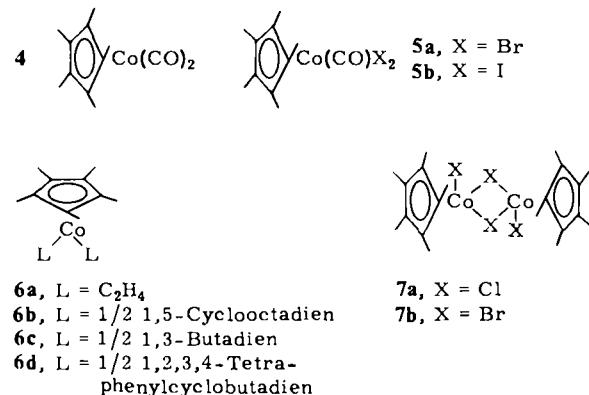
Bei ersten Versuchen zur Synthese von Decamethylcobaltocen **1a**<sup>[2]</sup> hatten wir gefunden, daß das Produkt aus  $[Co(NH_3)_6]Cl_2$  und  $C_5Me_5Li$  nach in-situ-Oxidation mit  $FeCl_3$  nicht das erwartete blaßgelbe Kation **1a**<sup>+</sup> ist, sondern ein violettes Salz, dessen Eigenschaften ein Komplexbildung vom Typ **3**<sup>+</sup> ( $X = NH_2, Cl$ ) vermuten ließen.



Zur Klärung des Reaktionsverlaufes wurden die  $Co^{II}$ -Salze  $[Co(NH_3)_6](BF_4)_2$ ,  $CoCl_2$ ,  $CoBr_2 \cdot 1,2$ -Dimethoxyethan und  $CoI_2$  mit  $C_5Me_5Li$  als Suspension in Tetrahydrofuran bei  $0-35^\circ C$  im Molverhältnis 1:1 umgesetzt; dabei wurden die Pentan-löslichen Neutralkomplexe **2a-2d** erhalten. Die Zusammensetzung von **2a** und **2b** ist durch Elementaranalyse gesichert; daß es sich um Dimere handelt, geht aus den Massenspektren von **2a**, **2b** und **2d** hervor. Die Stabilität der Komplexe nimmt in der Reihenfolge  $X = Cl > Br > NH_2 > I$  ab, so daß auf die Existenz von **2c**

[\*] Priv.-Doz. Dr. U. Kölle, F. Khouzami, B. Fuss  
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule  
Templergraben 55, D-5100 Aachen  
[\*\*] Pentamethylcyclopentadienylmetall-Komplexe. 4. Mitteilung. – 3. Mitteilung: U. Kölle, F. Khouzami, *Chem. Ber.*, im Druck.

nur noch aus den Folgereaktionen geschlossen werden kann; so reagiert es z. B. mit CO zu **4** und **5b**. Die Komplexe **2** sind extrem luftrandsensibel und paramagnetisch; ESR-Daten für **2a**, **2b** und **2d** sprechen für rhombische  $d^7$ -Systeme.



Die labilen Verbindungen **2** lassen sich mit  $FeY_3$  ( $Y = Cl, Br$ ) oder  $I_2$  zu **3** oxidieren und mit CO oder Na/Hg in Gegenwart von Ethylen zu **4** bzw. **6a** reduzieren; Disproportionierung von **2b** und **2c** mit CO führt zu **4** und **5**, die von **2a** und **2b** mit 1,5-Cyclooctadien, 1,3-Butadien oder Tolan ergibt **6b**, **6c** bzw. **6d** neben **7a** bzw. **7b**. Die Reaktionen laufen bei oder unterhalb Raumtemperatur, zum Teil spontan, mit 60 bis >90% Ausbeute ab; da die Zwischenstufen **2** nicht isoliert werden müssen, lassen sich diese Komplexe de facto in Eintopfsynthesen aus einem  $Co^{II}$ -Salz,  $C_5Me_5Li$  und einem weiteren anionischen oder Neutralliganden herstellen. Die Bedeutung dieses neuen Syntheseprinzips liegt darin, daß sowohl die  $Co^{II}$ -Verbindungen **4**<sup>[10]</sup> und **6a** als auch die  $Co^{III}$ -Komplexe **3**<sup>+</sup>, **5** und **7** ihrerseits durch Anlagerungs- oder Austauschreaktionen in eine Vielzahl neuer Co-Sandwich- und Halb-sandwich-Komplexe umgewandelt werden können.

Eingegangen am 3. August 1981 [Z 984]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl. 1982*, 230-240

[2] a) U. Kölle, F. Khouzami, *Angew. Chem.* 92 (1980) 658; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 640; b) *Chem. Ber.* 114 (1981) 2929.

[10] Vgl. z. B. W. A. Herrmann, J. M. Huggins, B. Reiter, C. Bauer, *J. Organomet. Chem.* 212 (1981) C19.

[13] Vgl. M. L. H. Green, B. A. Pardy, *J. Chem. Soc. D* 1979, 355.

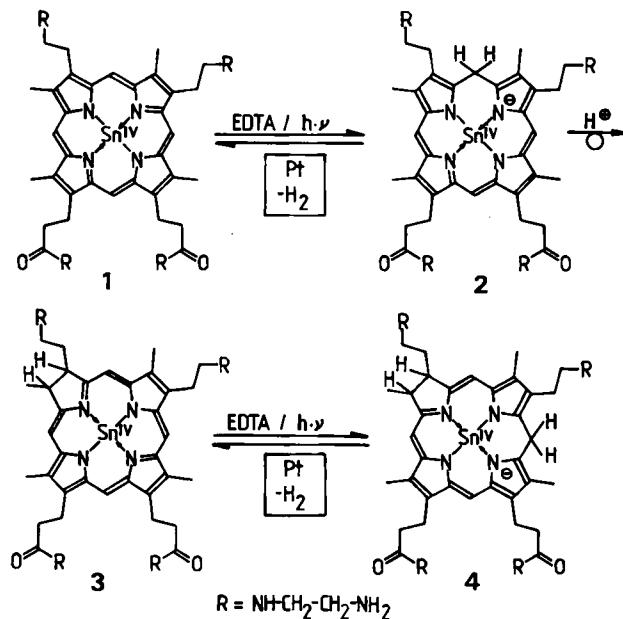
**Wasserstoffentwicklung aus photochemisch reduzierten, wasserlöslichen Zinn(IV)-porphyrinen**

Von *Wolfgang Krüger und Jürgen-Hinrich Fuhrhop\**

Der Zinn(IV)-Komplex **1** eines wasserlöslichen Porphyrins<sup>[3]</sup> wurde bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht in Gegenwart von Ethyldiamintetraessigsäure (EDTA) zum grünen Chlorin **3** ( $\lambda_{max} = 620$  nm) reduziert. Wahrscheinlich tritt dabei als Zwischenprodukt das Phlorin-Monokation **2** auf, das früher bei ähnlichen Photoreduktionen nachgewiesen wurde<sup>[4]</sup>. Bei weiterer Bestrahlung wandelte sich das Chlorin **3** in das Isobacteriochlorin mit zwei reduzierten Pyrrolringen um ( $\lambda_{max} = 604$  nm).

[\*] Prof. Dr. J.-H. Fuhrhop, W. Krüger  
Institut für Organische Chemie der Freien Universität  
Takustraße 3, D-1000 Berlin 33

Wir führten die gleiche Photoreduktion mit  $5 \times 10^{-5}$  M Lösung von **1** in Gegenwart von kolloidalem Platin<sup>[5]</sup> ( $2 \times 10^{-5}$  mol/L) durch. Dabei wurde **1** ebenfalls zu **3**, nicht aber zum Isobacteriochlorin reduziert. Außerdem bildeten sich innerhalb einer Stunde bei pH 4 10–20 mL, bei pH 5 20–30 mL H<sub>2</sub> pro Liter Lösung. Die Wasserstoffmenge war unabhängig von der Umwandlung **1** → **3**. Wir nehmen an, daß die Phlorine **2** und **4** gleichermaßen als hydrierende Moleküle wirken. In Gegenwart von



*N,N'*-Dimethyl-4,4'-bipyridinium-dichlorid ( $10^{-3}$  mol/L) änderte sich die Wasserstoffmenge nur unwesentlich (20–40 mL). Bei höheren oder niedrigeren pH-Werten oder bei Ersatz von **1** durch das analoge Zinkporphyrinat entwickelte sich kein Wasserstoff. Nach mehreren Stunden wurde zunehmende Aggregation des Porphyrins **1** und des Chlorins **3** beobachtet. In derart gealterten Lösungen wurde kein Wasserstoff mehr erzeugt.

Das Schema skizziert die Reaktionsfolge, in der eine Reaktion der Chlorophyll-Biogenese (Porphyrinreduktion) mit einem Teilprozeß der Photosynthese (Wasserstoffbildung) verknüpft ist.

Eingegangen am 24. April 1981 [Z 980]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 193–197

[3] W. I. White, R. A. Plane, *Bioinorg. Chem.* 4 (1974) 21; W. Krüger, Diplomarbeit, Technische Universität Braunschweig 1977.

[4] J.-H. Fuhrhop, T. Lumbantobing, *Tetrahedron Lett.* 1970, 2815.

[5] J. Kiwi, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 7214.

### Umpolung der Carbonylreakтивität über Acetoxyalkyl-Radikale\*\*

Von Bernd Giese\* und Ulrich Erfort

Aus Ketonen **6** lassen sich über Hydrazone **8** durch Mercurierung (**8** → **9**) und Reduktion (**9** → **7**) die nucleophilen Acetoxy-Radikale **7** erzeugen. Dadurch wird das Carbonyl-Kohlenstoffatom von einem Acceptor zu einem Donor umgepolt<sup>[5]</sup>. Bilden sich die Radikale **7** in Gegen-

wart von Acrylonitril, dann entstehen analog zu den Reaktionen unsubstituierter Alkylquecksilbersalze<sup>[2]</sup> in einer Radikalkettenreaktion die Produkte **10** (siehe Tabelle 1).

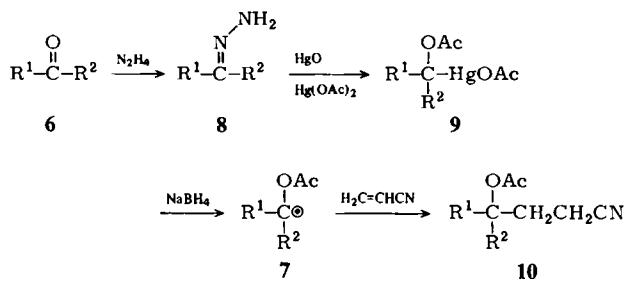


Tabelle 1. Synthese von **10** durch Mercurierung der Hydrazone (**8** → **9**) und Reduktion in Gegenwart von Acrylonitril (**9** → **10**).

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ausb. 8 → 9 [%]	Ausb. 9 → 10 [%]
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	71	70
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	61	65
CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	35	62
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	45	71
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	14	33
—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —	54	72
—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —	52	72

Bei der Mercurierung (**8** → **9**) und der radikalischen Kettenreaktion (**9** → **10**) betragen die Ausbeuten bis zu 72%. Erst zwei sperrige Isopropylgruppen senken die Ausbeuten auf 14 bzw. 33% (Tabelle 1). Diese CC-Verknüpfungen sind nicht auf Acrylonitril beschränkt, sondern lassen sich auch mit Alkenen durchführen, die Ester-, Keton-, Anhydrid-, Phenyl- oder Chlorsubstituenten tragen. Die Ausbeuten sind dabei um so größer, je rascher die Alkene mit nucleophilen Radikalen<sup>[7]</sup> reagieren.

Eingegangen am 2. April 1981 [Z 979]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 250–256

[2] B. Giese, J. Meister, *Chem. Ber.* 110 (1977) 2588.

[5] Zum Begriff „Umpolung“ vgl. D. Seebach, *Angew. Chem.* 91 (1979) 259; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 239.

[7] B. Giese, J. Meixner, *Angew. Chem.* 92 (1980) 215; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 206; *Polym. Bull.* 2 (1980) 805.

### Stereoselektivität und relative Reaktivität bei der Reaktion von Organotitan- und -zirconium-Agentien mit Carbonylverbindungen\*\*

Von Manfred T. Reetz\*, Rainer Steinbach,  
Jürgen Westermann, Ralf Urz, Bernd Wenderoth  
und Roland Peter

Organotitan- und -zirconium-Verbindungen<sup>[1a,b,2a,c]</sup> wie **1**–**6** reagieren deutlich selektiver als ihre Lithium-, Magnesium- und Zink-Analoga.

Die Addition von **1a**, **1c**, **2**, **4** und **5** an 2-Phenylpropenal führt bevorzugt zu den „Cram-Produkten“ (*erythro* : *threo* bis zu 93 : 7). Andere Zirconium-Agentien reagieren ähnlich, während die analogen Lithium- und Magnesium-Agentien weit geringere Diastereodifferenzierung zeigen ( $\approx 2 : 1$ ).

[\*] Prof. Dr. M. T. Reetz, R. Steinbach, J. Westermann, R. Urz,  
B. Wenderoth, R. Peter  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

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