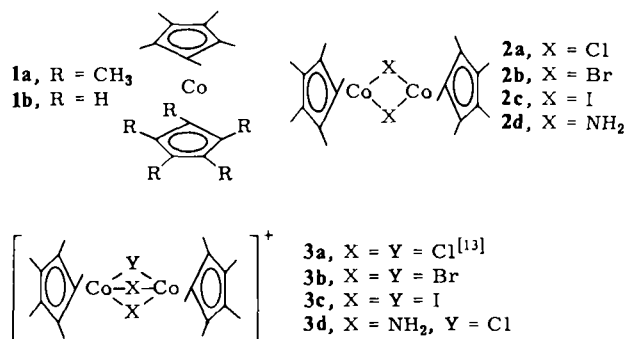


Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einreichung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vorzügliche 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**

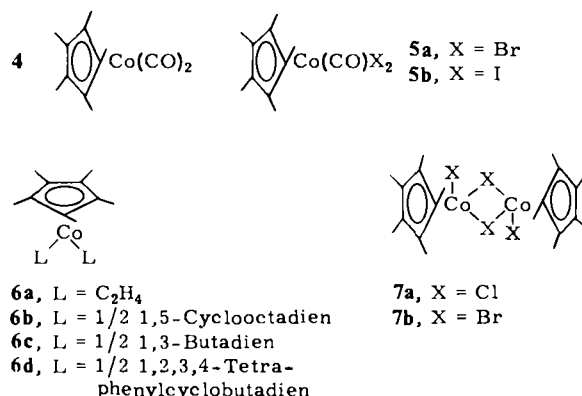
Von Ulrich Kölle*, Fouad Khouzami und Bernhard Fuss

Bei ersten Versuchen zur Synthese von Decamethylcobaltocen **1a**^[2] 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**⁺ ist, sondern ein violettes Salz, dessen Eigenschaften ein Komplexkation vom Typ **3**⁺ ($X = NH_2, Cl$) 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°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**

nur noch aus den Folgereaktionen geschlossen werden kann; so reagiert es z. B. mit CO zu **4** und **5b**. Die Komplexe **2** sind extrem luftempfindlich 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 Synthesprinzips liegt darin, daß sowohl die Co^I -Verbindungen **4**^[10] und **6a** als auch die Co^{III} -Komplexe **3**⁺, **5** und **7** ihrerseits durch Anlagerungs- oder Austauschreaktionen in eine Vielzahl neuer Co-Sandwich- und Halbsandwich-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*

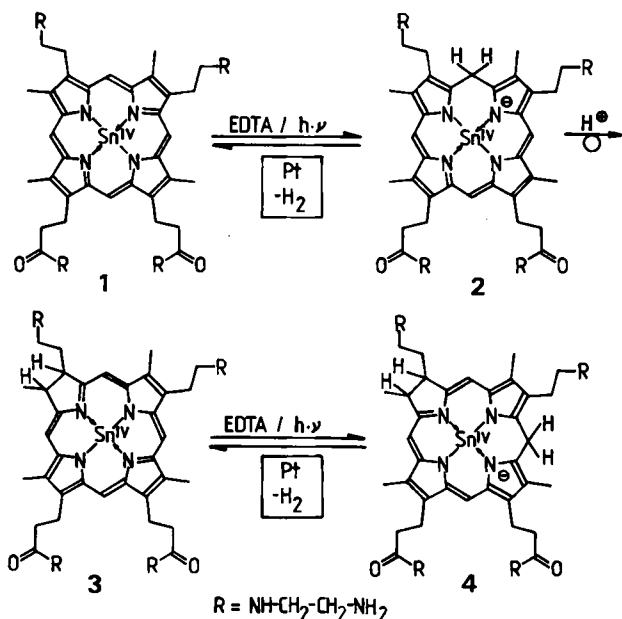
Der Zinn(IV)-Komplex **1** eines wasserlöslichen Porphyrins^[3] wurde bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht in Gegenwart von Ethyldiamintetraessigsäure (EDTA) zum grünen Chlorin **3** ($\lambda_{max} = 620$ nm) reduziert. Wahrscheinlich tritt dabei als Zwischenprodukt das Phlorin-Monokation **2** auf, das früher bei ähnlichen Photoreduktionen nachgewiesen wurde^[4]. 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

[*] 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.

Wir führten die gleiche Photoreduktion mit 5×10^{-5} M Lösung von 1 in Gegenwart von kolloidalem Platin^[5] (2×10^{-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_2 pro Liter Lösung. Die Wasserstoffmenge war unabhängig von der Umwandlung 1 → 3. Wir nehmen an, daß die Phlorine 2 und 4 gleichermaßen als hydrierzeugende 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 Carbonylreaktivität 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^[5]. Bilden sich die Radikale 7 in Gegen-

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

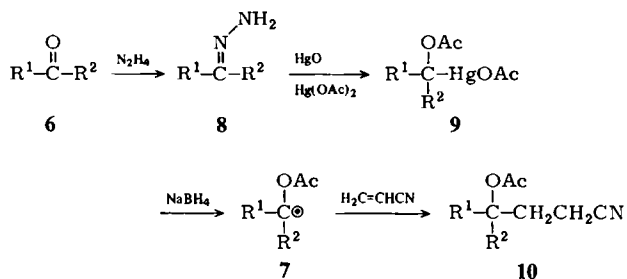


Tabelle 1. Synthese von 10 durch Mercurierung der Hydrazone (8 → 9) und Reduktion in Gegenwart von Acrylonitril (9 → 10).

R ¹	R ²	Ausb. 8 → 9 [%]	Ausb. 9 → 10 [%]
CH ₃	CH ₃	71	70
CH ₃	C ₂ H ₅	61	65
CH ₃	<i>i</i> -C ₄ H ₉	35	62
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	45	71
<i>i</i> -C ₄ H ₉	<i>i</i> -C ₄ H ₉	14	33
—(CH ₂) ₄ —		54	72
—(CH ₂) ₆ —		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^[7] 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 -zirkonium-Agentien mit Carbonylverbindungen**

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

Organotitan- und -zirkonium-Verbindungen^[1a, b, 2a, c] wie 1–6 reagieren deutlich selektiver als ihre Lithium-, Magnesium- und Zink-Analoga.

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

[*] Prof. Dr. B. Giese, U. Erfort
Institut für Organische Chemie und Biochemie der
Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

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

[*] 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.