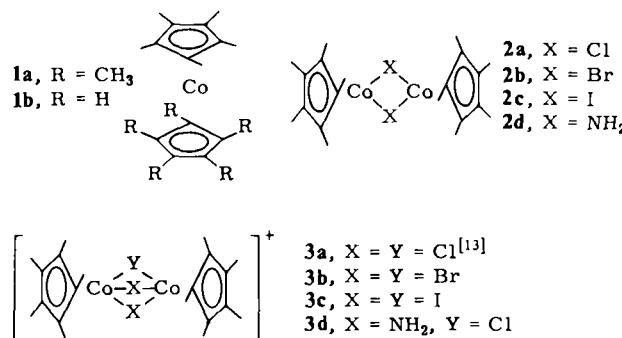


Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften 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*

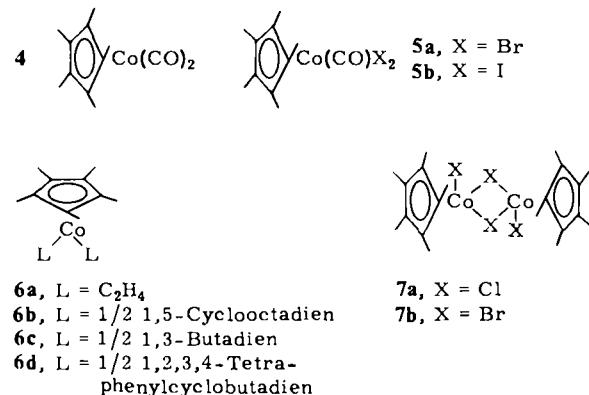
Bei ersten Versuchen zur Synthese von Decamethylcobaltocen **1a**^[2] hatten wir gefunden, daß das Produkt aus $[Co(NH_3)_6]Cl_2$ und C_5Me_5Li nach in-situ-Oxidation mit $FeCl_3$ nicht das erwartete blaßgelbe Kation **1a**⁺ ist, sondern ein violettes Salz, dessen Eigenschaften ein Komplexbildung vom 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 $0-35^\circ C$ 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 Synthesenprinzips liegt darin, daß sowohl die Co^{II} -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 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^[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