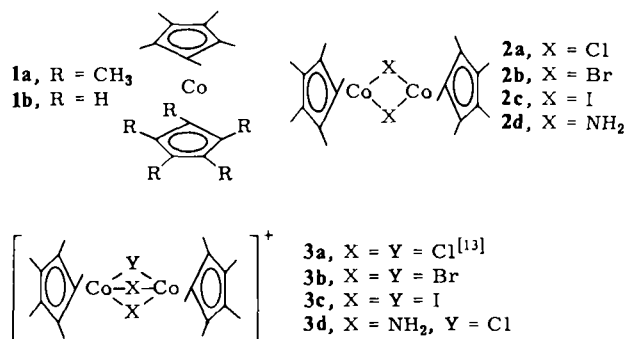


Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften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

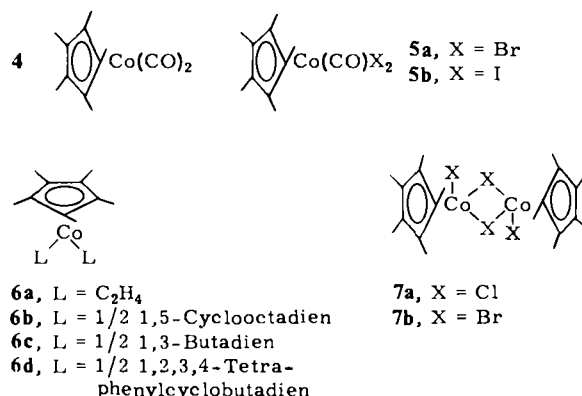
Von Ulrich Kölle*, Fouad Khouzami und Bernhard Fuss

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).

[*] 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.

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