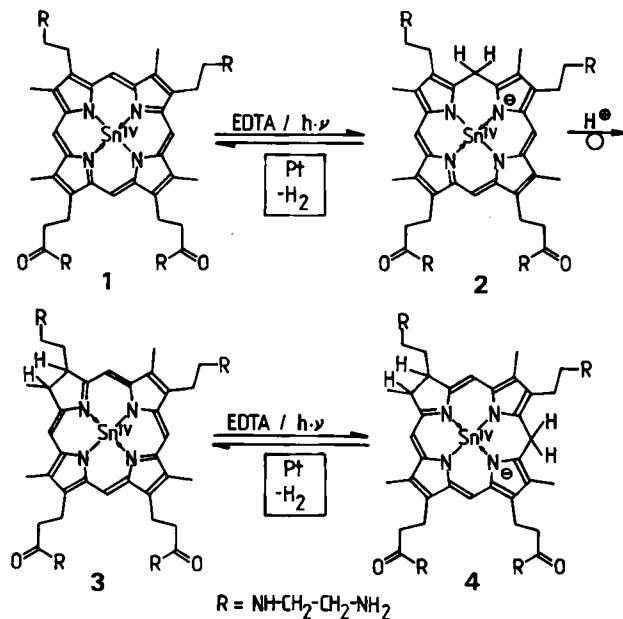


Wir führten die gleiche Photoreduktion mit 5×10^{-5} M Lösung von **1** in Gegenwart von kolloidalem Platin^[5] (2×10^{-5} mol/L) durch. Dabei wurde **1** ebenfalls zu **3**, nicht aber zum Isobacteriochlorin reduziert. Außerdem bildeten sich innerhalb einer Stunde bei pH 4 10–20 mL, bei pH 5 20–30 mL H₂ 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^[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).

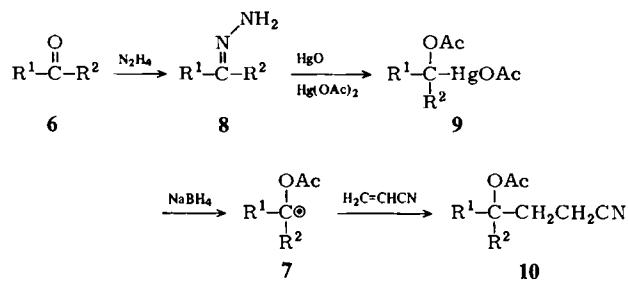


Tabelle 1. Synthese von **10** durch Mercurierung der Hydrazone (**8** → **9**) und Reduktion in Gegenwart von Acrylonitril (**9** → **10**).

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-C ₃ H ₇	35	62
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	45	71
i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	14	33
—(CH ₂) ₂ —	—(CH ₂) ₂ —	54	72
—(CH ₂) ₃ —	—(CH ₂) ₃ —	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 -zirconium-Agentien mit Carbonylverbindungen**

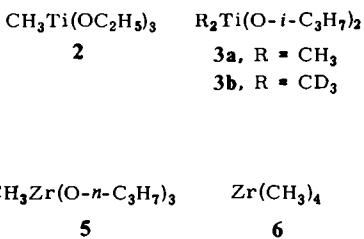
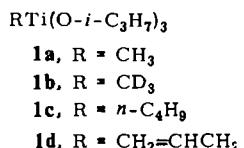
Von Manfred T. Reetz*, Rainer Steinbach,
Jürgen Westermann, Ralf Urz, Bernd Wenderoth
und Roland Peter

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

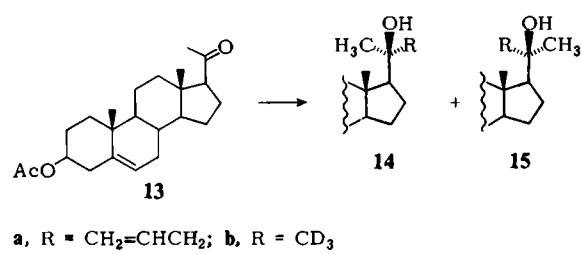
Die Addition von **1a**, **1c**, **2**, **4** und **5** an 2-Phenylpropenal führt bevorzugt zu den „Cram-Produkten“ (*erythro* : *threo* bis zu 93 : 7). Andere Zirconium-Agentien reagieren ähnlich, während die analogen Lithium- und Magnesium-Agentien weit geringere Diastereodifferenzierung zeigen ($\approx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

- [*] 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

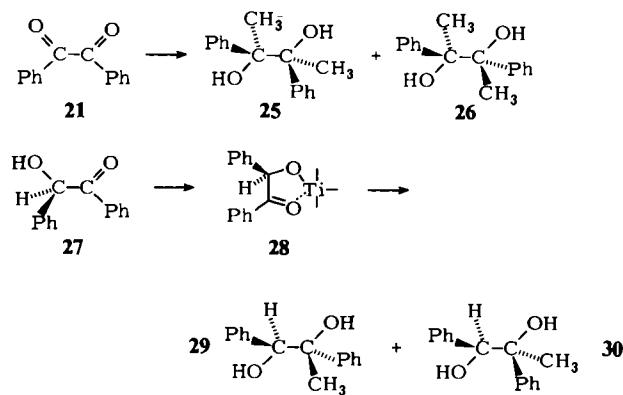
- [**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



Asymmetrische Induktion beim Aufbau von Steroid-Seitenketten lässt sich besonders gut mit Titan-, nicht aber mit Zirconium-Agentien realisieren. **13** bildet mit **1d** oder **1b** die Diastereomere **14a** und **15a** bzw. **14b** und **15b** im Verhältnis > 90 : 10 bzw. 96 : 4. Ferner geht ein von *O*-Methyl-östron abgeleitetes Titan-Enolat eine *erythro*-selektive Aldol-Addition ein, wobei von den vier Diastereomeren praktisch nur eines entsteht.



Um zu prüfen, ob Crams „cyclisches Modell“ im Falle von Titan- und Zirconium-Agentien anwendbar ist, wurde Benzil **21** mit **1a**, **2**, **3** und **4** zu **25** (*d,l*-~*threo*) + **26** (*meso*-~*erythro*) umgesetzt (> 98 : 2, 60 : 40, 93 : 7 bzw. 98 : 2). Diese Werte bedeuten eine *Umkehrung* der 1,2-asymmetrischen Induktion gegenüber der Reaktion mit **5**, Methylolithium oder Methylmagnesiumbromid (**25** : **26** wie 19 : 81, 15 : 85 bzw. 28 : 72) und sprechen für das offenkettige Anh-Modell^[5]. **1a** oder **4** reagieren mit **27** ausschließlich zum *erythro*-Isomer (**29** : **30** wie > 99 : 1) – ein Hinweis für das Auftreten des sterisch weniger gespannten Chelats **28**.



Merkliche 1,3- sowie 1,4-asymmetrische Induktion wird bei der Addition von **1a** und **4** an 3-Hydroxybutyraldehyd bzw. Phthalaldehyd beobachtet (Diastereomerenverhältnisse bis zu 70 : 30 bzw. 83 : 17).

Die Geschwindigkeit der Addition an Ketone nimmt wie folgt ab: **4** > **6** > **3** > **1a** ≈ **5**. Innerhalb der Titan-Serie gilt: Allyl > Methyl > *n*-Butyl. An sterisch stark gehinderte Verbindungen, bei denen Methylolithium, **1a** oder **5** versagen, addiert sich das *hochreaktive*, aber *wenig basische* Tetramethylzirconium **6**. Titan- oder Zirconium-Agentien reagieren selektiv mit Carbonyl- in Gegenwart von Estergruppen, doch kann Lactonisierung eintreten.

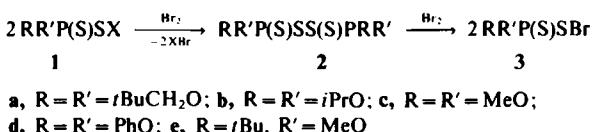
Ein eingegangen am 2. November 1981 [Z 994]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in: *Angew. Chem. Suppl. 1982*, 257–268

- [1] a) M. T. Reetz, J. Westermann, R. Steinbach, *Angew. Chem.* 92 (1980) 933; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 902; b) M. T. Reetz, R. Steinbach, J. Westermann, R. Peter, *ibid.* 92 (1980) 1044 bzw. 19 (1980) 1011.
[2] a) B. Weidmann, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 2451; c) B. Weidmann, C. D. Maycock, D. Seebach, *ibid.* 64 (1981) 1552.
[5] N. T. Anh, *Top. Curr. Chem.* 88 (1980) 40.

O,O-Dialkyl-thiophosphonosulfenylbromide – neue Klasse reaktiver Organophosphorverbindungen

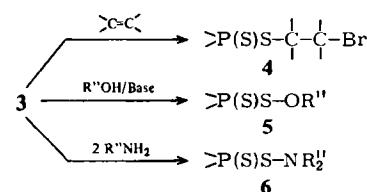
Von Jan Michalski*, Marek Potrzebowski und Andrzej Łopusiński

Wir berichten über die Umsetzung von Dithiophosphorsäure-Derivaten **1** ($X = \text{H}$) mit Brom, bei der quantitativ die Sulfenylbromide **3** entstehen. Die Reaktion verläuft über die Disulfide **2**, die vorteilhaft als Edukte verwendet werden können. Die Bromide **3** werden auch gebildet, wenn die Trimethylsilylester **1** ($X = \text{SiMe}_3$) mit Br_2 umgesetzt werden.

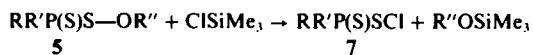


Analog reagiert *tert*-Butyldithiophosphorsäure-*O*-methyl-ester **1e** ($X = \text{H}$) zu **3e**. Die Sulfenylbromide **3** lassen sich zwar rein isolieren^[1], doch zerfallen sie schon bei Raumtemperatur innerhalb einiger Tage zu den Bromiden $\text{RR}'\text{P(S)Br}$ und Schwefel.

Mit Nucleophilen bilden die Bromide **3** schon bei Raumtemperatur oder darunter eine Vielzahl neuer oder sonst schwer zugänglicher Organophosphorverbindungen.



Verbindungen vom Typ **5** setzen sich in hoher Ausbeute mit Trimethylsilylchlorid zu den Sulfenylchloriden **7** um, die aufgrund ihrer Reaktivität als Edukte für die Synthese anderer Organophosphorverbindungen geeignet sind^[2].



Arbeitsvorschript^[1]

3c: Zu einer Lösung von 3.14 g (10 mmol) **2c** in 10 mL CCl_4 wurden unter Rühren bei -25°C 1.6 g (10 mmol) Br_2 in 5 mL CCl_4 gegeben. Das Lösungsmittel wurde bei 0–5°C und 5 Torr abgezogen; es wurden 4.7 g **3c** als gelbes Öl erhalten. **3c** konnte bei 0°C in CH_2Cl_2 an Cyclohexen addiert werden; in 88% Ausbeute wurde dabei die 2-Brom-

[*] Prof. Dr. J. Michalski, M. Potrzebowski, Dr. A. Łopusiński
Polnische Akademie der Wissenschaften
Zentrum für molekulare und makromolekulare Studien
PL-90-362 Łódź, Boczna 5 (Polen)