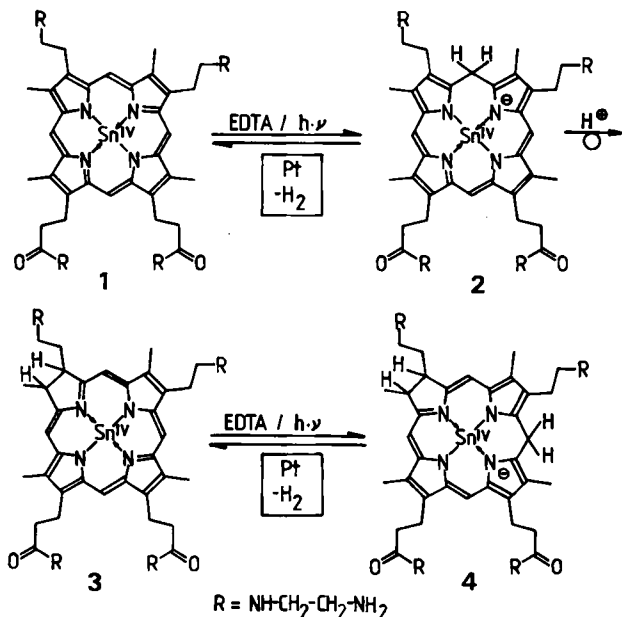


Wir führten die gleiche Photoreduktion mit 5×10^{-5} M Lösung von **1** in Gegenwart von kolloidalem Platin^[5] (2×10^{-5} mol/L) durch. Dabei wurde **1** ebenfalls zu **3**, nicht aber zum Isobacteriochlorin reduziert. Außerdem bildeten sich innerhalb einer Stunde bei pH 4 10–20 mL, bei pH 5 20–30 mL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

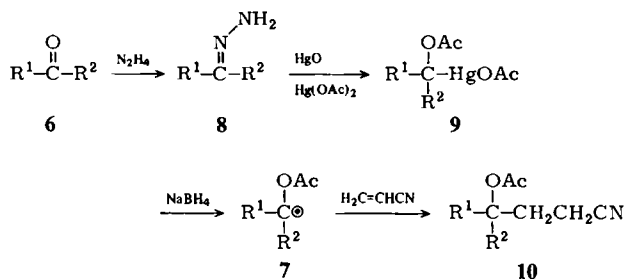


Tabelle 1. Synthese von **10** durch Mercurierung der Hydrazone (**8** → **9**) und Reduktion in Gegenwart von Acrylonitril (**9** → **10**).

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.