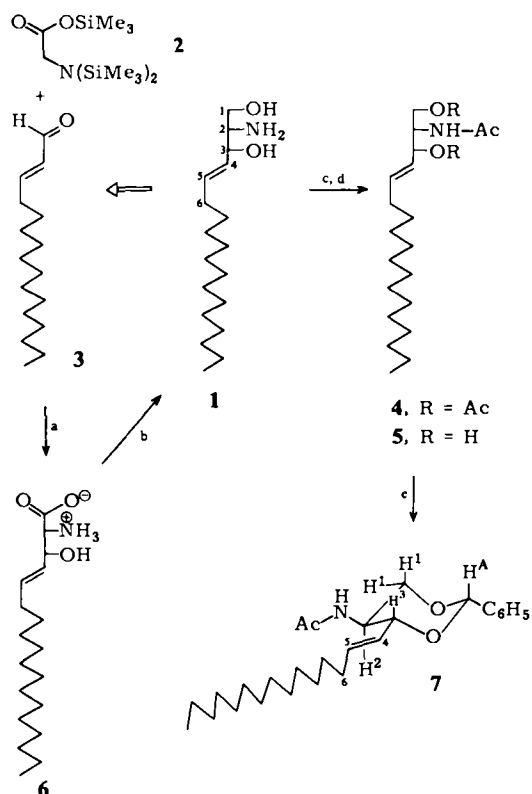


Herstellung von *erythro*-konfiguriertem D,L-Sphingosin ermöglichen.



Schema 1. a: LDA in THF, -80°C , 1.5 h; Ausb. 59–75% **6**, Fp = $192\text{--}193^{\circ}\text{C}$ (Zers.) aus DMF. – b: 7 Äquiv. LiAlH_4 in THF, Rückfluß, 36 h; Ausb. 90% **1**; $R_F = 0.2$ (DC, Silicagel, CHCl_3 :Methanol = 1:1). – c: Pyridin/ Ac_2O , RT, 15 h; Ausb. 50% **4**; Fp = $90\text{--}91^{\circ}\text{C}$ (Lit. [1]: $91\text{--}92^{\circ}\text{C}$). – d: NaOMe in MeOH, RT, 1 h; Ausb. 91% **5**; Fp = $85\text{--}87^{\circ}\text{C}$. – e: 3 Äquiv. $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CHO}$ und 1 Äquiv. ZnCl_2 in Toluol, RT, 16 h; Ausb. 89% **7**, Fp = $114\text{--}115^{\circ}\text{C}$ aus Petrolether ($40\text{--}60^{\circ}\text{C}$)/Essigester = 50:1.

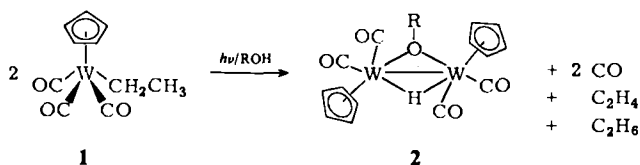
Wir setzten den α,β -ungesättigten C_{16} -Aldehyd **3** mit dem α -Carbanion des geschützten Glycins **2** um (Schema 1), da bei dieser Reaktion mit einfachen Aldehyden bereits gute Ergebnisse erzielt wurden^[6]. Es entstand ausschließlich die *erythro*-konfigurierte, ungesättigte β -Hydroxy- α -aminosäure **6**. Die Struktur wurde durch Reduktion mit LiAlH_4 zum D,L-Sphingosin **1** (90%) und dessen Umwandlung in das Triacetyl-Derivat **4**^[1] gesichert. Außerdem wurde durch Abspaltung der *O*-Acetylgruppen zu **5** und Umsetzung mit Benzaldehyd ein 1,3-Dioxan-Derivat **7** hergestellt; die *trans*-Stellung von H^2 und H^3 , wie sie für die *erythro*-Konfiguration erwartet wird, zeigt sich im ^1H -NMR-Spektrum durch die für derartige Protonen typische Kopplungskonstante von 8.9 Hz. Da ein Verfahren zur Racemattrennung von D,L-Sphingosin **1** bereits zur Verfügung steht, ist die Synthese von natürlichem Sphingosin auf diesem Wege in insgesamt drei Stufen möglich.

Photoinduzierte Reaktion von Alkoholen mit Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ethylwolfram**

Von Helmut Guido Alt* und Manfred Erwin Eichner

Die Umwandlung von Alkoholen zu μ -Alkoxy- μ -hydrido-Übergangsmetallkomplexen durch Aktivierung der OH-Bindung an Metallzentren gelang bisher nur bei der thermischen Umsetzung von Alkoholen mit mehrkernigen Koordinationsverbindungen in Lösung^[1].

Wir konnten bei der photoinduzierten ($\lambda = 300\text{ nm}$, 2 h) Umsetzung der Ethylverbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{Et}$ **1** mit Alkoholen – z. B. Methanol, Ethanol und Isopropylalkohol – in Pentanlösung als Hauptprodukte (75–85%) zweikernige Spezies der Zusammensetzung $(\mu\text{-OR})(\mu\text{-H})[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2]_2$ **2** (a–c: $\text{R} = \text{Me}$, Et, *i*Pr) isolieren. Der Strukturvorschlag für diesen Verbindungstyp stützt sich auf die kombinierte Auswertung von Elementaranalyse, Massenspektrum, IR-, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum.



Das Methoxy-Derivat **2a** zeigt im Massenspektrum das Molekülion (m/z 642, bezogen auf ^{184}W). Die vier Carbonylbanden im IR-Spektrum (1932, 1903, 1830 und 1810 cm^{-1} in Nujol) lassen sich in Analogie zum Komplex $(\mu\text{-alkin})[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$ ^[2] zwei terminalen und zwei „semiverbrückenden“ CO-Liganden zuordnen. Im ^1H -NMR-Spektrum tritt auch bei tiefen Temperaturen (-80°C , $[\text{D}_6]\text{-Aceton}$) nur ein einziges Cyclopentadienyl-Resonanzsignal ($\delta_{\text{C,H}} = 5.86$) auf, was für eine symmetrische Anordnung des Methoxy- ($\delta_{\text{OCH}_3} = 4.32$) und des Hydrido-Brückenliganden [$\delta_{\text{WHW}} = -10.56$; $J_{\text{W,H}} = 57.4\text{ Hz}$] spricht. Dies wird durch das ^{13}C -NMR-Spektrum von **2a** bei -80°C ($\delta_{\text{C,H}} = 93.7$, $\delta_{\text{OCH}_3} = 83.6$, $\delta_{\text{CO}} = 248.1, 246.0$) gestützt. Darüber hinaus zeigt das protonen-gekoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum eine Spin-Spin-Wechselwirkung des $\mu\text{-H}$ -Liganden mit nur einer „Sorte“ CO-Liganden [$\delta_{\text{CO}} = 246.0$; $J_{\text{C,H}} = 8\text{ Hz}$].

Bei Einwirkung von Brom oder Iod (X_2) werden die Zweikernkomplexe **2** quantitativ in die bekannten^[3] Derivate $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{X}_3$ umgewandelt.

^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen ergaben, daß bei der photoinduzierten Reaktion von **1** mit Alkoholen sowohl der Hydrido-Komplex $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{H}$ als auch der Ethylen(hydrido)-Komplex $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{H}$, die bei der Photolyse von **1** durch β -Eliminierung entstehen^[4], eine wichtige Rolle spielen. Diese Verbindungen bilden offenbar reaktive, monomere Alkoholkomplexe des Typs $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2(\text{ROH})\text{H}$, die sich mit **1** unter Ethan-Abspaltung zum zweikernigen **2** umsetzen. Erwartungsgemäß liefert das Methyl-Derivat $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{Me}$ bei der analogen Photoreaktion mit Methanol kein **2a**.

Eingegangen am 20. Juli 1981 [Z 28]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 393–397

Eingegangen am 9. November 1981 [Z 17]

[*] Priv.-Doz. Dr. H. G. Alt, M. E. Eichner
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität
Postfach 3008, D-8580 Bayreuth

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

[1] C. A. Grob, F. Gadiant, *Helv. Chim. Acta* **40** (1957) 1145.
[2] H. Newman, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 4098.
[3] E. J. Reist, P. H. Christie, *J. Org. Chem.* **35** (1970) 3521, 4127.
[4] P. A. Bartlett, *Tetrahedron* **36** (1980) 2, zit. Lit.
[6] A. Schanzer, L. Somekh, D. Butina, *J. Org. Chem.* **44** (1979) 3967.

[1] B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. A. Kilty, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1968**, 180; E. G. Bryan, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Chem. Soc. Dalton*

- Trans. 1977, 1328; M. Akiyama, M. H. Chisholm, F. A. Cotton, M. W. Extine, D. A. Haitko, J. Leonelli, D. Little, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 779.
- [2] W. J. Bailey Jr., M. H. Chisholm, F. A. Cotton, L. A. Rankel, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5764.
- [3] M. L. H. Green, W. E. Lindsell, *J. Chem. Soc. A* 1967, 686; D. R. Tyler, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 2257.
- [4] H. G. Alt, M. E. Eichner, *Angew. Chem.* 94 (1982) 77; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 78.

Photochemische oxidative Addition von Chlor aus Chloroform an 2,2'-Bipyridyldichloroplatin(II)**

Von Arnd Vogler* und Horst Kunkely

Der Mechanismus lichtinduzierter Mehrelektronenübertragungen wurde wenig untersucht. Solche Reaktionen finden im Zusammenhang mit der Photosynthese oder der photochemischen Wasserspaltung zunehmendes Interesse. Besonders wichtige Zweielektronen-Redoxreaktionen von Komplexen sind die reduktiven Eliminierungen und oxidativen Additionen. Einige lichtinduzierte reduktive Eliminierungen wurden eingehend untersucht^[1a]. Auch eine Reihe photolytischer oxidativer Additionen ist bekannt^[1b]. Aber in allen Fällen scheint der photochemische Primärschritt in der Abspaltung eines Liganden zu bestehen. Die oxidative Addition ist dann im engeren Sinne keine photochemische Reaktion; sie findet vielmehr erst anschließend am koordinativ ungesättigten, reaktiven Metallkomplex als thermische Reaktion statt. Wir berichten erstmals über eine oxidative Addition im photochemischen Primärschritt.

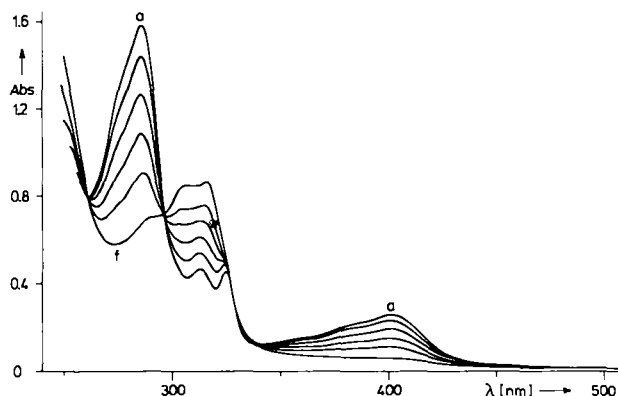
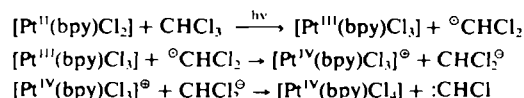


Fig. 1. Veränderung des Absorptionsspektrums während der Photolyse von $[\text{Pt}(\text{bpy})\text{Cl}_2]$ ($8.78 \cdot 10^{-5}$ mol/L) in CHCl_3 in einer 1 cm-Küvette, Anregungslicht: $\lambda > 280$ nm, Bestrahlungsdauer: a = 0, f = 10 min.

Die Bestrahlung von $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{bpy})\text{Cl}_2]$ ^[2] in Acetonitril führt ohne Nebenreaktionen zur Abspaltung von Chlorid-Ionen unter Bildung von $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cl}]^\oplus$; es genügt Einstrahlung in die langwelligeren Banden des Komplexes ($\lambda > 320$ nm). Die Reaktion gelingt nicht in Lösungen von Chloroform. Dagegen wird $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{bpy})\text{Cl}_2]$ glatt zu $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{bpy})\text{Cl}_4]$ ^[2] oxidiert, wenn man mit kürzerwelligem

Licht ($280 < \lambda < 300$ nm) bestrahlt. Die spektralen Änderungen während der Photolyse (Fig. 1) können durch die Oxidation von $[\text{Pt}(\text{bpy})\text{Cl}_2]$ mit Cl_2 oder durch die Reduktion von $[\text{Pt}(\text{bpy})\text{Cl}_4]$ mit NaBH_4 simuliert werden. Die Quantenausbeute der Photooxidation beträgt $\phi = 0.06$ bei der Bestrahlung mit $\lambda = 280$ nm.

Nach diesen Ergebnissen ist es unwahrscheinlich, daß im photochemischen Primärschritt ein koordinativ ungesättigter Komplex durch Abspaltung eines Liganden entsteht. Plausibel erscheint der Mechanismus:



Bei geminalen Dichloriden CR_2Cl_2 sind Zweielektronen-Reduktionen gut bekannt^[3]. Im ersten Schritt wird ein Elektron unter Bildung von ${}^\oplus\text{CR}_2\text{Cl}$ und Cl^\ominus aufgenommen. Die Radikale ${}^\oplus\text{CR}_2\text{Cl}$ sind starke Oxidationsmittel, die sehr schnell ein weiteres Elektron unter Bildung des Anions $\text{CR}_2\text{Cl}^\ominus$ addieren können. Diese Reaktionsfolge ist auf alle Fälle dann zu erwarten, wenn geminale Dichloride mit einem Zweielektronen-Reduktionsmittel wie Pt^{II} reagieren. Daher ist anzunehmen, daß die Zwischenprodukte $[\text{Pt}^{\text{III}}(\text{bpy})\text{Cl}_3]$ und ${}^\oplus\text{CHCl}_2$ nur eine sehr kurze Lebensdauer haben und rasch ein weiteres Elektron unter Bildung von Pt^{IV} austauschen. Übereinstimmend damit konnten wir keine Radikale während der Photolyse nachweisen. Weder bei 77 K, noch bei Raumtemperatur in Gegenwart von *N*-Benzyliden-*tert*-butylamin-*N*-oxid (*N*-tert-Butylphenylnitron) als „Spintrap“ wurden ESR-Signale registriert.

Im letzten Schritt der oxidativen Addition könnte der koordinativ ungesättigte Komplex $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{bpy})\text{Cl}_3]^\oplus$ direkt das Anion CHCl_2^\ominus als sechsten Liganden unter Bildung von $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{bpy})\text{Cl}_3(\text{CHCl}_2)]$ addieren. Als thermische Reaktionen sind solche oxidativen Additionen von chlorierten Alkanen wie Dichlormethan an Pt^{II} -Komplexe durchaus bekannt^[4]. In unserem Falle entzieht aber der Komplex dem Anion CHCl_2^\ominus ein Chlorid-Ion. Dabei werden $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{bpy})\text{Cl}_4]$ als stabiles Endprodukt und Monochlorcarben gebildet. Das Carben reagiert offensichtlich mit einem weiteren Molekül Chloroform unter Einschubung in dessen C—Cl-Bindung, wobei 1,1,2,2-Tetrachlorethan entsteht (gaschromatographisch nachgewiesen). Diese Einschubungsreaktion ist ein bekannter Reaktionstyp^[5]. Versuche, das Monochlorcarben mit 2,3-Dimethyl-2-buten abzufangen^[5], führten zu keinen eindeutigen Ergebnissen. Bei niedrigen Olefinkonzentrationen (ca. 10^{-3} mol/L) reagiert das Carben immer noch bevorzugt mit dem Lösungsmittel. Bei wesentlich höheren Olefinkonzentrationen wird die Löslichkeit des Komplexes zu weit herabgesetzt, und es ergeben sich Komplikationen durch Substitutionsreaktionen.

Eingegangen am 7. Juli 1981 [Z 29]

[*] Prof. Dr. A. Vogler, Dr. H. Kunkely
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg 2

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

- [1] a) A. Vogler, R. E. Wright, H. Kunkely, *Angew. Chem.* 92 (1980) 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 717, zit. Lit.; b) G. L. Geoffroy, M. S. Wrighton: *Organometallic Photochemistry*, Academic Press, New York 1979.
- [2] G. T. Morgan, F. H. Burstall, *J. Chem. Soc.* 1934, 965.
- [3] a) A. J. Fry, R. G. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 8475; b) H. P. Fritz, W. Kornrumpf, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1978, 1416, zit. Lit.
- [4] G. B. Young, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5808.
- [5] a) W. Kirmse: *Carbene Chemistry*, Academic Press, New York 1971; b) M. Jones, R. A. Moss: *Carbenes*, Vol. I und II, Wiley, New York 1973 bzw. 1975.