

- [140] H. Frank, J. Gerhardt, G. J. Nicholson, E. Bayer, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 317 (1984) 688.
- [141] S. L. MacKenzie, D. Tenaschuk, *J. Chromatogr.* 171 (1979) 195.
- [142] S. L. MacKenzie, D. Tenaschuk, *J. Chromatogr.* 173 (1979) 53.
- [143] H. Frank, E. Bayer, persönliche Mitteilung.
- [144] I. Benecke, W. A. König, *Angew. Chem.* 94 (1982) 709; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 709; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1605.
- [145] W. A. König, U. Hess, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1977, 1087.
- [146] V. P. Uralets, J. A. Rijks, P. A. Leclercq, *J. Chromatogr.* 194 (1980) 135.
- [147] E. Küsters, Dissertation, Universität Tübingen 1983.
- [148] E. Anklam, W. A. König, P. Margaretha, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 5851.
- [149] R. L. Laub, C. A. Wellington, *Mol. Assoc.* 2 (1979) 171.
- [150] S. Weinstein, L. Leiserowitz, E. Gil-Av, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1980) 2768.
- [151] W. A. Bonner in D. C. Walker: *Origin of Optical Activity in Nature*, Elsevier, Amsterdam 1979, S. 5.
- [152] E. Gil-Av, R. Z. Korman, S. Weinstein, *Biochim. Biophys. Acta* 211 (1970) 101.
- [153] E. Bayer, E. Gil-Av, W. A. König, S. Nakaparsin, J. Oró, W. Parr, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 1738.
- [154] I. Ugi, *Intra-Sci. Chem. Rep.* 5 (1971) 229.
- [155] R. Charles, B. Feibush, E. Gil-Av in [69], S. 93.
- [156] M. Waki, J. Meienhofer, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 6075.
- [157] H. Brückner, G. J. Nicholson, G. Jung, K. Kruse, W. A. König, *Chromatographia* 13 (1980) 209.
- [158] R. C. Pandey, J. C. Cook, Jr., K. L. Rinehart, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 5203, 5205, 8469.
- [159] W. A. König, W. Loeffler, W. H. Meyer, R. Uhmman, *Chem. Ber.* 106 (1973) 816.
- [160] A. Hasenböhler, H. Kneifel, W. A. König, H. Zähler, H. J. Zeiler, *Arch. Microbiol.* 99 (1974) 307.
- [161] S. Nakaparsin, E. Gil-Av, J. Oró, *Anal. Biochem.* 33 (1970) 374.
- [162] J. Oró, S. Nakaparsin, H. Lichtenstein, E. Gil-Av, *Nature (London)* 230 (1971) 107.
- [163] J. Oró, W. S. Updegrave, J. Gibert, J. McReynolds, E. Gil-Av, J. Ibanez, A. Zlatkis, D. A. Flory, R. L. Levy, C. Wolf, *Science* 167 (1970) 765.
- [164] S. Weiner, Z. Kustanovich, E. Gil-Av, W. Traub, *Nature (London)* 287 (1980) 5785.
- [165] M. Levin: *Modell, Bericht aus Rehovot*, Weizmann Institute of Science 1981, S. 3.
- [166] W. A. Bonner, M. A. Dort, J. J. Flores, *Anal. Chem.* 46 (1974) 2104.
- [167] W. A. Bonner, N. E. Blair, *J. Chromatogr.* 169 (1979) 153.
- [168] H. B. Kagan, *Pure Appl. Chem.* 43 (1975) 401.
- [169] J. M. Brown, B. A. Murrer, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 581.
- [170] J. W. Scott, D. D. Keith, G. Nix, Jr., D. R. Parrish, S. Remington, G. P. Roth, J. M. Townsend, D. Valentine, Jr., R. Yang, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 5086.
- [171] T. P. Dang, J.-C. Poulin, H. B. Kagan, *J. Organomet. Chem.* 91 (1975) 105.
- [172] G. Gelbard, H. B. Kagan, R. Stern, *Tetrahedron* 32 (1976) 233.
- [173] J.-C. Poulin, D. Meyer, H. B. Kagan, *C. R. Acad. Sci. Ser. C* 291 (1980) 69.
- [174] I. Ojima, T. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 1239.
- [175] E. Bayer, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 1281.
- [176] H. Frank, G. J. Nicholson, E. Bayer, *J. Chromatogr.* 146 (1978) 197.
- [177] W. A. Bonner, *J. Chromatogr. Sci.* 11 (1973) 101.
- [178] H. Frank, G. J. Nicholson, E. Bayer, *J. Chromatogr.* 167 (1978) 187.
- [179] N. E. Blair, W. A. Bonner, *J. Chromatogr.* 198 (1980) 185.
- [180] H. Frank, W. Woiwode, G. J. Nicholson, E. Bayer, *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 354.
- [181] W. Woiwode, H. Frank, G. J. Nicholson, E. Bayer, *Chem. Ber.* 111 (1978) 3711.
- [182] H. Frank, A. Eimiller, H. H. Kornhuber, *J. Chromatogr.* 224 (1981) 177.
- [183] H. Frank, A. Rettenmeier, H. Weicker, G. J. Nicholson, E. Bayer, *Clin. Chim. Acta* 105 (1980) 201.
- [184] J. H. Liu, W. W. Ku, *J. Chromatogr.* 271 (1983) 309.
- [185] J. H. Liu, W. W. Ku, J. T. Tsay, M. P. Fitzgerald, S. Kim, *J. Forensic Sci.* 27 (1982) 39.
- [186] H. Bretting, G. Jakob, I. Benecke, W. A. König, J. Thiem, *Carbohydr. Res.*, im Druck.
- [187] E. Küsters, H. Allgaier, G. Jung, E. Bayer, *Chromatographia* 18 (1984) 287.
- [188] E. Koch, G. J. Nicholson, E. Bayer, *J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* 7 (1984) 398.

## Photochemie von Alkyl-Übergangsmetallkomplexen

Von Helmut G. Alt\*

Alkyl-Übergangsmetallkomplexe spielen eine wichtige Rolle in katalytischen Prozessen (z. B. Ziegler-Natta-Niederdruckpolymerisation, Hydroformylierung, Fischer-Tropsch-Synthese), im menschlichen und tierischen Leben (z. B. Coenzym B<sub>12</sub>) und in der klassischen Theorie der chemischen Bindung (z. B. Mehrzentrenbindungen). Die Chemie der Alkyl-Übergangsmetallkomplexe ist dreißig Jahre alt, doch erst in den siebziger Jahren hat man es verstanden, thermisch beständige Mitglieder dieser Verbindungsklasse systematisch dadurch zu synthetisieren, daß man bevorzugte Zersetzungsarten – z. B. die  $\beta$ -Wasserstoff-Eliminierung – durch Einführen geeigneter Liganden verhinderte. Im vorliegenden Fortschrittsbericht wird gezeigt, daß thermisch beständige Alkyl-Übergangsmetallkomplexe mit UV-Licht unter milden Bedingungen (selbst bei 12 K) desalkyliert werden können, wobei hochreaktive Zwischenstufen entstehen, die sich abfangen und präparativ nutzen lassen. Einige Alkylkomplexe, die mit ungesättigten Verbindungen wie Olefinen thermisch nicht reagieren, entfalten unter dem Einfluß von UV-Licht eine hohe Aktivität als Polymerisationskatalysatoren.

[\*] Priv.-Doz. Dr. H. G. Alt

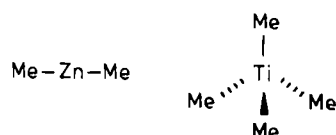
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 30, D-8580 Bayreuth

[\*\*] Verwendete Abkürzungen: Cp:  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl, Ind:  $\eta^5$ -Indenyl, Flu:  $\eta^5$ -Fluorenyl, Me: Methyl, Et: Ethyl, Pr: Propyl, Bu: Butyl, Pe: Pentyl, Np: Neopentyl, py: Pyridin, bpy: Bipyridin, phen: 1,10-Phenanthrolin, CIDNP: Chemisch induzierte dynamische Kernpolarisations-Experimente.

### 1. Einleitung\*\*

Die Chemie der Alkyl-Übergangsmetallkomplexe ist erst dreißig Jahre alt. Obwohl *Frankland* bereits 1849 mit Dimethylzink und Diethylzink<sup>[1]</sup> zwei Verbindungen vorgestellt hatte, die heute als Meilensteine der Organometallchemie angesehen werden, konnten in den darauffolgen-

den einhundert Jahren von keinem Übergangsmetall weitere Alkyl- oder Arylverbindungen erhalten werden. Organo-Übergangsmetallverbindungen galten als „non-existing compounds“, insbesondere seit Berechnungen ergeben hatten<sup>[2]</sup>, daß die Übergangsmetall-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindung schwach ist. Trotzdem gelang es 1955 *Piper* und *Wilkinson*,  $\text{Cp}_2\text{TiMe}_2$ <sup>[3]</sup>, ein typisches Mitglied dieser Verbindungsklasse, herzustellen; drei Jahre später wurde  $\text{TiMe}_4$ <sup>[4]</sup>, die erste homoleptische Alkyl-Übergangsmetallverbindung,



synthetisiert. Damit setzte eine stürmische Entwicklung der Chemie der Alkyl-Übergangsmetallkomplexe ein. Entscheidend war zum einen die Erkenntnis, daß die Übergangsmetall-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindung in der Regel kinetisch instabil ist<sup>[5-8]</sup>, zum anderen die Erfahrung, daß geeignete Liganden am Metall wie Kohlenmonoxid, Cyclopentadienyl, Phosphane und Phosphite die Metall-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindung stabilisieren. In den siebziger Jahren stellten *Lappert*, *Wilkinson* und *Schrock* mit ihren Mitarbeitern thermisch stabile homoleptische Alkyl-Übergangsmetallverbindungen her; sie verwendeten Alkyl-Liganden, die nicht nach den favorisierten Zersetzungsmechanismen wie der  $\beta$ -Wasserstoff-Eliminierung zerfallen konnten, da sie keine  $\beta$ -Wasserstoffatome enthielten. Heute sind von allen Übergangsmetallen Alkylverbindungen bekannt<sup>[9-11]</sup>.

Warum sind Alkyl-Übergangsmetallkomplexe interessant? Sie werden bei vielen industriellen katalytischen Verfahren als Schlüsselverbindung angesehen; erinnert sei an die Niederdruckpolymerisation von Olefinen nach *Ziegler-Natta*, die Olefinisomerisierung, die Hydroformylierung, die Ethylenoxidation nach dem Wacker-Hoechst-Verfahren oder die Kohlenwasserstoffsynthese nach *Fischer-Tropsch*. Die Natur präsentiert mit Vitamin  $\text{B}_{12}$  (Schutzfaktor gegen perniziöse Anämie), das eine Cobalt-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindung enthält, ein wichtiges Beispiel für diese Verbindungsklasse.

Obwohl die Chemie der Organo-Übergangsmetallverbindungen Ende der fünfziger Jahre einen mächtigen Aufschwung nahm, waren bis vor zehn Jahren photoinduzierte Umsetzungen an Alkyl-Übergangsmetallverbindungen praktisch unbekannt. Es lagen lediglich einige Untersuchungen über Alkyl-Cobaltverbindungen im Zusammenhang mit Coenzym  $\text{B}_{12}$  vor<sup>[12-16]</sup>, und es gab Befunde über den Titankomplex  $\text{TiCl}_3\text{Me}$ <sup>[17]</sup> sowie die Norbornylkomplexe  $\text{M}(\text{1-norbornyl})_4$  ( $\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf, V, Cr, Mn, Fe, Co}$ )<sup>[18]</sup>. Außerdem war die Umsetzung von Isopropyl-Grignard-Verbindungen mit Halogen-Übergangsmetallverbindungen untersucht worden, wobei die entstehenden Alkylkomplexe als photolabile Zwischenstufen zur Herstellung niedrigwertiger Oligoolefin-Komplexe genutzt werden konnten<sup>[19-22]</sup>. Dieses späte Interesse an Photoreaktionen ist erstaunlich, da die Lichtempfindlichkeit der Carbonyl-Übergangsmetallkomplexe bereits 1891 entdeckt worden war<sup>[23]</sup> und in den letzten 25 Jahren eine vielseitige und

breite Anwendung gefunden hat<sup>[24-29]</sup>. 1979 erschien erstmals eine kurze Zusammenfassung über die bis dato vorliegenden Ergebnisse der Photochemie an Alkyl-Übergangsmetallkomplexen<sup>[29]</sup>. Im vorliegenden Fortschrittsbericht soll nun Bilanz der zehnjährigen Geschichte dieses rasch expandierenden Gebiets gezogen werden.

## 2. Mechanismus photoinduzierter Desalkylierungen

### 2.1. Allgemeine Betrachtungen

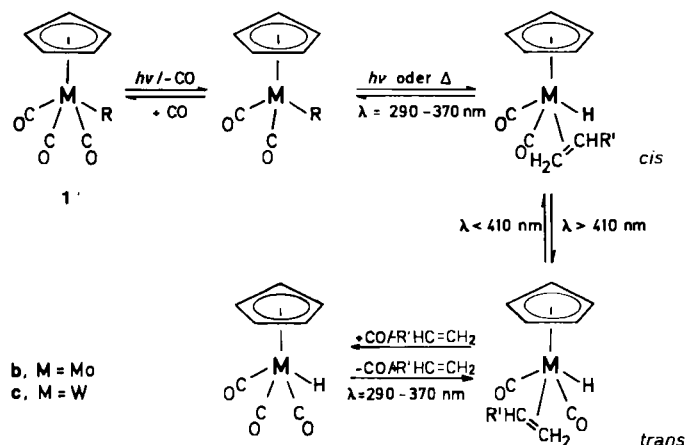
Die Energie der Bindung zwischen Übergangsmetall und Alkyl-Ligand ist mit 100–300 kJ/mol etwa so groß wie die der Bindung zwischen Übergangsmetall und Carbonyl-Ligand; sie hängt bei strukturanalogen Verbindungen von der Stellung des Zentralmetalls im Periodensystem ab und steigt innerhalb einer Periode und innerhalb einer Gruppe mit zunehmendem Atomgewicht des Metalls: z. B.  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Me}$ :  $D(\text{Mn-Me}) = 117$  kJ/mol;  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Me}$ :  $D(\text{Re-Me}) = 223$  kJ/mol<sup>[30]</sup>. Trotz dieser relativ hohen Dissoziationsenergien können sich Alkyl-Übergangsmetallkomplexe unter bestimmten Voraussetzungen bereits bei tiefen Temperaturen zersetzen. Umgekehrt läßt sich die thermische Beständigkeit beachtlich steigern, wenn gängige Zersetzungsmechanismen durch geeignete Alkyl-Liganden verhindert werden. Eine hohe thermische Beständigkeit kann zuweilen mit einer unerwünschten „gebremsten“ Reaktivität eines Alkylkomplexes verbunden sein; in solchen Fällen bietet sich zur Vermeidung allzu drastischer Reaktionsbedingungen die photochemische Aktivierung an. Ein großer Vorteil dieser Methode liegt darin, daß sie an keine bestimmte Temperatur gebunden ist und selbst nahe am absoluten Nullpunkt noch durchgeführt werden kann.

Die physikalischen Primärprozesse, die unmittelbar nach der Lichtanregung ablaufen und letztlich den Bruch der Metall-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindung bewirken, sind sehr kompliziert und nur bei sehr wenigen, einfach gebauten Komplexen bekannt. Je nach Komplex-Typ kommt oft eine Vielzahl von Anregungszuständen in Frage<sup>[29]</sup>, wie die ligand-interne Anregung (LI), Anregung von Ligandenfeldern des Metalls („d-d“-Übergänge; LF), Metall  $\rightarrow$  Ligand-Charge-Transfer-Anregungen (MLCT), Ligand  $\rightarrow$  Metall-Charge-Transfer-Anregungen (LMCT) und Metall  $\rightarrow$  Solvens-Charge-Transfer-Anregungen (MSCT). Diese Anregungszustände überlagern sich oft, sind selten voneinander separierbar und treten vor allem dann gemeinsam auf, wenn die Photoanregung nicht monochromatisch ist.

Aufgrund dieser Problematik ist die Photochemie an Alkyl-Übergangsmetallverbindungen bislang eine Domäne der präparativ arbeitenden Chemiker: Modellverbindungen ermöglichen es, durch Identifizierung der chemischen Primärprodukte Vermutungen über den Mechanismus der Photoreaktion anzustellen. Besonders zweckmäßig ist dabei die Matrixphotolyse bei 8–12 K<sup>[31]</sup>. Die drei wichtigsten Mechanismen werden im folgenden kurz erläutert: sie können – aber müssen nicht – mit denen der thermischen Zersetzung identisch sein.

## 2.2. Photoinduzierte intramolekulare $\beta$ -Wasserstoff-Abstraktion („ $\beta$ -Eliminierung“)

Die intramolekulare  $\beta$ -Wasserstoff-Abstraktion kann ablaufen, wenn der Alkyl ligand in  $\beta$ -Stellung zum Metall Wasserstoff enthält und wenn eine freie Koordinationsstelle am Metall vorhanden ist. Gut untersucht ist die photoinduzierte Desalkylierung der thermisch beständigen Komplexe **1b,c** ( $R = Et, Pr, Bu^{[32,33]}, nPe^{[34]}$ ); in diesem Fall können *alle* postulierten Zwischenstufen nachgewiesen werden<sup>[33]</sup> (Reaktionen von **1a**,  $M = Cr$ , siehe Abschnitt 2.3 und 3.3).



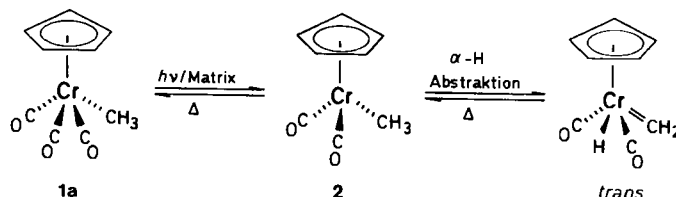
Der erste Schritt ist die reversible photoinduzierte Abspaltung eines Carbonylliganden, wodurch eine freie Koordinationsstelle am Metall entsteht. Bei der sich anschließenden Übertragung des  $\beta$ -Wasserstoffs auf das Metall wird das gebildete Olefin in diese Koordinationslücke eingebaut; dabei lagert sich das photolytisch primär erzeugte hochreaktive 16-Elektronenfragment  $CpM(CO)_2R$  in einen edelgaskonfigurierten Hydrido(olefin)komplex um. Es entsteht zunächst das *cis*-Isomer, das sich rasch in das thermodynamisch günstigere *trans*-Isomer umwandelt. Dieses Isomer läßt sich aus Pentan isolieren und charakterisieren, ist thermisch erstaunlich beständig, doch wird unter Photolysebedingungen sehr leicht der Olefinligand durch Kohlenmonoxid ersetzt. Der hierbei gebildete Hydridokomplex  $CpM(CO)_3H$  läßt sich abtrennen, wird aber in der Reaktionslösung photolytisch abgebaut<sup>[35,36]</sup> oder reagiert mit Ausgangsmaterial unter Bildung des Alkans  $RH$  zum Zweikernkomplex  $[CpM(CO)_3]_2$ . Photolysereaktionen in Matrix bei 12 K haben gezeigt, daß die Reaktionsschritte reversibel sind, und daß die Konzentration der Zwischenprodukte mit der Wellenlänge des eingestrahlt Lichts gesteuert werden kann. Auf diese Weise läßt sich die Einschlebung eines Olefins in die Metall-Wasserstoff-Bindung – eine Schlüsselreaktion der Hydroformylierung – im Modell nachvollziehen<sup>[37]</sup>.

Prototypen für eine  $\beta$ -Eliminierung sind der Neutralkomplex  $TiCl_3(Et)(Me_2PCH_2CH_2PMe_2)^{[38]}$  und das Kation  $[CpCo(Et)PR_3]^+$  ( $R = p\text{-Tolyl}$ )<sup>[39]</sup>. Aus der Molekülstruktur geht in beiden Fällen eine starke Wechselwirkung zwischen dem Metall und dem Wasserstoff an  $C_\beta$  hervor; aber auch in den  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren lassen sich derartige agostische<sup>[7]</sup> Ethylgruppen identifizieren.

[\*] Das Wort agostisch kennzeichnet eine kovalente Wechselwirkung  $C-H-M$  in Organo-Übergangsmetallverbindungen; M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* 250 (1983) 395.

## 2.3. Photoinduzierte $\alpha$ -Wasserstoff-Abstraktion

Die photoinduzierte  $\alpha$ -Wasserstoff-Abstraktion findet unter denselben Voraussetzungen wie die  $\beta$ -Eliminierung statt; allerdings steht dem Zentralmetall nur Wasserstoff in  $\alpha$ -Position zur Verfügung. Ein Beispiel für eine intramolekulare Reaktion dieser Art ist die Photolyse der Methylverbindung **1a** ( $R = Me$ ), bei der ein Hydrido(methylen)komplex entsteht<sup>[40]</sup>.

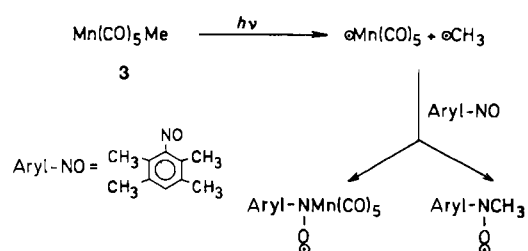


Eine  $\alpha$ -Wasserstoff-Abstraktion kann auch intermolekular ablaufen, wie am Beispiel von  $CD_3TiCl_3$ <sup>[17]</sup> gezeigt wurde. Besteht für ein Komplexfragment sowohl die Möglichkeit der  $\alpha$ - als auch der  $\beta$ -Wasserstoff-Eliminierung, dann wird fast immer die letztgenannte bevorzugt. Die bei der photoinduzierten  $\alpha$ -Wasserstoff-Abstraktion entstehenden Alkyliden(hydrido)komplexe lassen sich wegen ihrer hohen Reaktivität nur in der Matrix nachweisen. Bei der Reaktion in Lösung schließen sich an diesen Primärschritt unüberschaubare Folgereaktionen an, so daß über den vollständigen Reaktionsmechanismus der Desalkylierung vorerst nur spekuliert werden kann.

## 2.4. Photoinduzierte Spaltung der Übergangsmetall-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindung (Homolyse)

Bei der direkten Spaltung einer Übergangsmetall-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindung muß die Dissoziationsenergie vom UV-Licht aufgebracht werden. Zunächst nehmen die Moleküle – wie bei der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Eliminierung – Lichtenergie auf und gehen in einen oder mehrere angeregte Zustände über<sup>[29]</sup>. Die physikalischen Prozesse, die sich hierbei abspielen, verlaufen sehr schnell und sind wesentlich komplizierter als bei organischen Molekülen, so daß sie nur in wenigen Fällen aufgeklärt werden konnten. Meist ist mit der Lichtanregung ein Ladungstransfer verbunden, der zum Bruch der Metall-Kohlenstoff-Bindung führt. Die hierbei entstehenden Primärprodukte sind unbeständig; sie lassen sich aber durch geeignete spektroskopische Methoden (ESR und CIDNP) oder indirekt, wie bei der Photolyse von **3**, durch Abfangreaktionen nachweisen<sup>[41]</sup>.

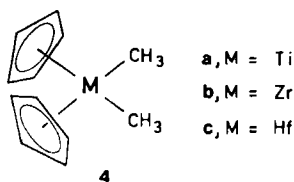
Die Alkylradikale abstrahieren vorwiegend Wasserstoff von anderen Liganden oder vom Solvens; nur in Ausnahmefällen tritt Dimerisierung ein.



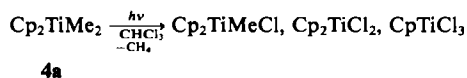
### 3. Photoreaktionen an Alkyl-Übergangsmetallkomplexen

#### 3.1. Photoreaktionen an Alkylkomplexen von Titan, Zirkonium und Hafnium

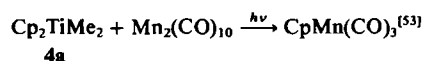
Die Organometall-Verbindungen von Titan, Zirkonium und Hafnium, die bis 1973 bekannt waren, sind in [42] zusammengestellt; eine Literaturübersicht bis 1976 über Photoreaktionen an  $\sigma$ -Organometall-Komplexen findet sich in [43]. Von folgenden Alkylkomplexen mit Metallen der vierten Nebengruppe liegen Ergebnisse über Photoreaktionen vor:  $\text{TiCl}_3\text{Me}$  [17],  $\text{M}(\text{1-norbornyl})_4$  ( $\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$ ) [18],  $\text{M}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$  ( $\text{M} = \text{Ti, Zr}$ ) [44, 45],  $\text{Cp}_2\text{MMe}_2$  ( $\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$ ) [46–54],  $(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{MMe}_2$  ( $\text{M} = \text{Ti, Zr}$ ) [55],  $\text{Ind}_2\text{MMe}_2$  ( $\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$ ) [67, 68],  $\text{Flu}_2\text{ZrMe}_2$  [56],  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$  [52],  $\text{Cp}_2\text{MMeCl}$  ( $\text{M} = \text{Ti}^{[53]}, \text{Zr}^{[57]}$ ),  $\text{Cp}_2\text{ZrRX}$  ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph, CH}_2\text{SiMe}_3$ ,  $\text{X} = \text{Halogen}$ ) [57],  $\text{Np}_4\text{Ti}^{[58]}$  und außerdem  $\text{Np}_2\text{ZrCl}_2(\text{PMe}_3)_2$  [59]. Photoreaktionen wurden zuerst systematisch an den Komplexen  $\text{Cp}_2\text{MMe}_2$  ( $\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$ ) **4** untersucht [46, 48].



Die Komplexe **4** lassen sich unter UV-Bestrahlung ( $\lambda \geq 300 \text{ nm}$ ) in Lösung vollständig desalkylieren; es entsteht neben wenig Ethylen und Ethan fast nur Methan (ca. 98%). Photolysereaktionen mit partiell deuteriertem **4a** in Pentan zeigen, daß der zur Methanbildung benötigte Wasserstoff – ähnlich wie bei der thermischen Zersetzung [60–64] der Komplexe  $\text{Cp}_2\text{MR}_2$  ( $\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$ ;  $\text{R} = \text{Alkyl}$ ) – von anderen Methylgruppen und vom Cyclopentadienylliganden, aber nicht vom Solvens stammt. Der Mechanismus der Wasserstoffabstraktion scheint sowohl vom Lösungsmittel als auch von der Wellenlänge des eingestrahlen UV-Lichts abhängig zu sein: Die Photolyse von **4a** in Chloroform [50] führt zu mehreren chlorhaltigen Produkten und Methan. Die Bildung von  $\text{CpTiCl}_3$

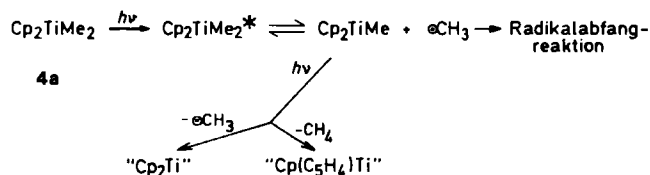


kann als Hinweis dafür gelten, daß während der Photolyse auch Cyclopentadienylradikale erzeugt werden, die sich ähnlich wie Methylradikale auf andere Substrate übertragen lassen.

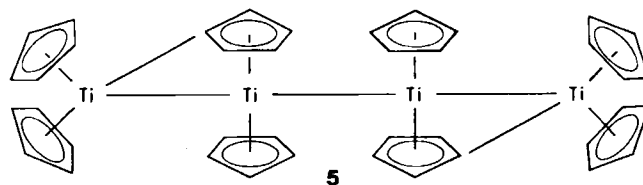


Das Lösungsmittel Chloroform ist an der Desalkylierung von **4a** beteiligt, ein Verhalten, das auch andere chlorhaltige Solventien bei Photoreaktionen zeigen [65]. Beim photoinduzierten Abbau von  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CD}_3)_2$  mit UV-Licht ( $\lambda = 435.8 \text{ nm}$ ) in deuterierten Lösungsmitteln wird hingegen der Wasserstoff nur aus den Cyclopentadienyl-, nicht aber aus den Alkylgruppen [51] bezogen. ESR-spek-

troscopische Untersuchungen [52, 53] und Radikalabfangreaktionen mit Anthracen [47] weisen auf die Bildung von Alkylradikalen bei der Photolyse von **4a** und  $\text{Cp}_2\text{ZrR}_2$  ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph, CH}_2\text{SiMe}_3$ ) [57] hin. Es kann daher angenommen werden, daß der Primärschritt der Desalkylierung die photoinduzierte, homolytische Spaltung der  $\text{M}-\text{C}-\sigma$ -Bindung ist. CIDNP-Experimente [55] stützen diese Hypothese und lassen vermuten, daß nur sehr schnelle Radikalfänger, wie Stickstoffoxide, Sauerstoff und Thiophenol, mit den Folgereaktionen konkurrieren können.

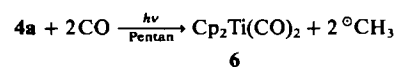


Die Desalkylierungsprodukte von **4** sind grau bis schwarz, pyrophor und schwach paramagnetisch. Am besten untersucht ist das aus **4a** photochemisch erzeugte „schwarze Titanocen“ **5**. Die thermische Umsetzung von **5**

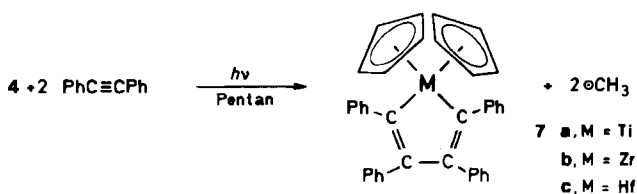


mit gasförmigem  $\text{HCl}$  bei  $-78^\circ\text{C}$  liefert als Hauptprodukt  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  neben wenig  $\text{CpTiCl}_3$  und  $(\text{C}_5\text{H}_4\text{Cl})_3\text{Ti}_2\text{Cl}$ . Mit überschüssigem Brom bildet **5** in Benzol vorwiegend  $\text{CpTiBr}_3$  und  $\text{Cp}_2\text{TiBr}$ , ferner etwas  $\text{Cp}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Br})_2\text{TiBr}$  und  $\text{Cp}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Br})\text{TiBr}_2$ . Kohlenmonoxid reagiert mit **5** im Dunkeln in Benzol zum monomeren Dicarboxylkomplex **6**, von dem eine Röntgen-Strukturanalyse vorliegt [66].

Während bei der Photodesalkylierung von **4** der Cyclopentadienylligand zur Wasserstoffabstraktion benutzt wird, bleibt er intakt, wenn die Photolyse in Anwesenheit geeigneter Liganden durchgeführt wird. So verläuft die photochemische Umsetzung von **4a** mit Kohlenmonoxid in Lösung unter Normalbedingungen innerhalb weniger Minuten zu **6**.



Diese Methode zur Herstellung von Dicarboxylbis(cyclopentadienyl)komplexen versagt allerdings bei den Zr- und Hf-Komplexen **4b, c**, weil diese bereits im Dunkeln Kohlenmonoxid addieren und die Acetylkomplexe



$\text{Cp}_2\text{MMe}(\text{COMe})$  ( $\text{M}=\text{Zr}, \text{Hf}$ )<sup>[67,68]</sup> bilden. Die Photocarbonylierung zeigt, daß Übergangsmetall-Carbonylkomplexe nicht nur photochemisch zur CO-Abspaltung angeregt<sup>[24-29]</sup>, sondern auch aus geeigneten Alkylkomplexen aufgebaut werden können.

Bei Bestrahlung mit UV-Licht setzen sich die Komplexe **4** mit Diphenylethin vorwiegend zu den Metallacyclen **7** um, deren Identität durch Röntgen-Strukturanalysen<sup>[69,70]</sup> gesichert ist (Abb. 1).

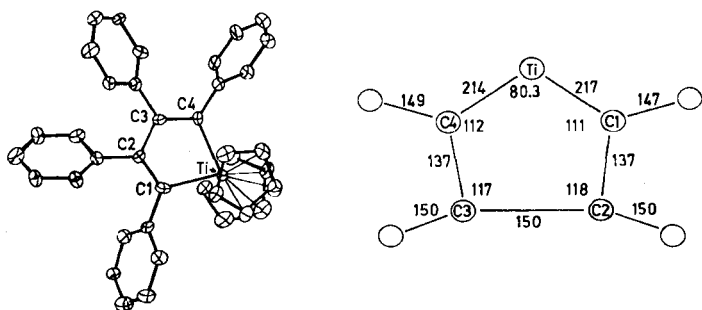
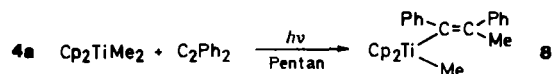


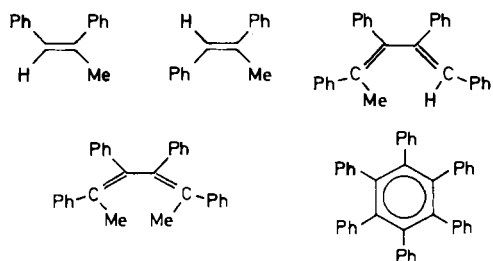
Abb. 1. Molekülstruktur von **7a** im Kristall (links); wichtige Atomabstände [pm] und Winkel [°] (rechts).

Daneben entsteht bei der Reaktion von **4a** mit  $\text{C}_2\text{Ph}_2$  ein 1:1-Addukt<sup>[47,49]</sup>, wobei die Insertion des Alkins in eine Ti-C-σ-Bindung offenbar ausschließlich das *cis*-Isomer **8** ergibt.



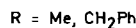
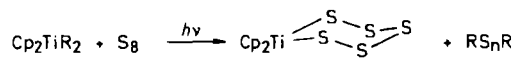
Unter gleichen Reaktionsbedingungen liefert  $\text{C}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  keinen Titanacyclus, sondern ein *cis/trans*-Gemisch eines zu **8** analogen Derivats.

Bei der photoinduzierten Umsetzung von **4a** mit Diphenylethin entwickelt sich weitaus weniger Methan, als nach der Stöchiometrie zu erwarten wäre. Bei der Aufarbeitung der Reaktionslösung können die nachstehenden organischen Nebenprodukte identifiziert werden, die zum Teil die Methylgruppen als Gruppen enthalten.

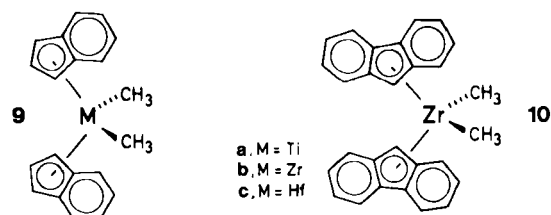


Die entstehenden Produkte lassen den Schluß zu, daß entweder das freie Alkin als Methylfänger wirkt, oder daß die Ti-C(Ph)-σ-Bindung von **8** durch UV-Licht homolytisch gespalten wird. Eine nachgeschaltete Wasserstoffaufnahme oder Dimerisierung der Radikale könnte dann zu den Alkenen führen. Für die Bildung von Hexaphenylbenzol scheint eine Alkininsertion in **7a** und eine sich anschließende Abspaltung der  $(\text{C}_2\text{Ph}_2)_3$ -Einheit maßgeblich zu sein<sup>[71]</sup>.

Ungewöhnlich ist auch die photochemische Aktivierung von elementarem Schwefel durch **4a** und dessen Phenylderivat, die zu  $\text{Cp}_2\text{TiS}_2$  und anderen Polysulfiden führt<sup>[54]</sup>. Mit **4b, c** verläuft diese Reaktion nicht.

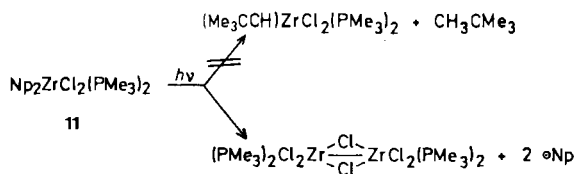


Die zu **4** analogen Indenylkomplexe **9**<sup>[72,73]</sup> und das Fluorenylderivat **10**<sup>[56]</sup> zeigen ähnliche Reaktivitäten wie die Cyclopentadienyl-Stammverbindungen<sup>[47]</sup>. So verläuft die Photodesalkylierung unter nahezu ausschließlicher Bildung von Methan, wobei der Wasserstoff jeweils vom Fünfring abgespalten wird. Die Strukturaufklärung der



metallhaltigen, pyrophoren Photolyseprodukte wird durch ihre Nichtflüchtigkeit und ungenügende Löslichkeit in nichtkoordinierenden Lösungsmitteln erschwert; diese Eigenschaften weisen auf das Vorliegen mehrkerniger Bisindenyl- bzw. Bisfluorenyl-Metallkomplexe hin. Analog wie **4a** läßt sich auch **9a** durch photoinduzierte Umsetzung mit Kohlenmonoxid in das entsprechende Dicarboxylbis(indenyl)titan,  $\text{Ind}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ , umwandeln<sup>[48]</sup>.

$\text{Np}_2\text{ZrCl}_2(\text{PMe}_3)_2$  **11** kann nicht durch photoinduzierte α-Wasserstoff-Eliminierung in den alkylärmeren Neopentylidenkomplex überführt werden<sup>[59]</sup>.

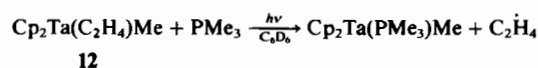


Der Reaktionsablauf wird so interpretiert, daß der Elektronenmangel am Zentralmetall nicht groß genug ist, um den Alkylgruppen für die α-Eliminierung zu aktivieren, so daß unter Homolyse beider Zr-C-σ-Bindungen ein chlorverbrückter Zweikernkomplex entsteht.

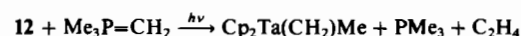
Die Alkylkomplexe  $\text{M}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$  ( $\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}$ )<sup>[44,45]</sup> und  $\text{Np}_4\text{Ti}$ <sup>[58]</sup> katalysieren die Polymerisation von Methylmethacrylat, Styrol und anderen Olefinen. Im Dunkeln verläuft die Reaktion nur sehr langsam oder gar nicht, aber bei der Bestrahlung mit UV-Licht haben die Komplexe eine beachtliche katalytische Aktivität. Als Auslöser bzw. Katalysator für das Einsetzen der Polymerisation werden  $\text{Ti}^{\text{III}}$ - und  $\text{Zr}^{\text{III}}$ -Spezies, aber auch freie Alkylradikale diskutiert.

### 3.2. Photoreaktionen an Alkylkomplexen von Vanadium, Niob und Tantal

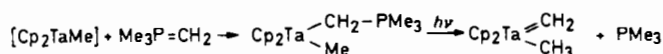
Es gibt nur wenige Berichte über Photoreaktionen an Alkylkomplexen, die Metalle der fünften Nebengruppe enthalten. Der Hauptgrund dürfte darin liegen, daß die thermische Reaktionsführung bereits eine so umfangreiche Chemie eröffnet, daß die photochemische Variante als unnötig erachtet wird. Insbesondere *Schrock* hat in den letzten zehn Jahren gezeigt, wie durch thermisch ausgelöste  $\alpha$ -Eliminierung Alkylkomplexe in Alkylden- und Alkyldinverbindungen umgewandelt werden können<sup>[10,74]</sup>. Die wenigen beschriebenen Photoreaktionen sind insofern eine Alternative zur thermischen Reaktionsführung, als sie schneller und zuweilen selektiver ablaufen. So läßt sich der Zweielektronenligand  $C_2H_4$  im Komplex **12** thermisch nicht gegen Phosphane austauschen. Die Reaktion<sup>[75]</sup>



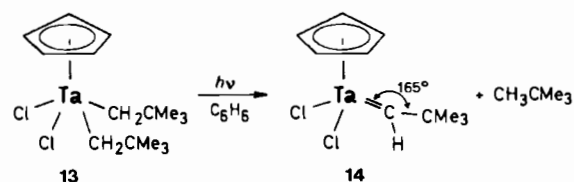
gelingt erst photochemisch, wobei der reaktionsauslösende Schritt in der photoinduzierten Abspaltung des Olefins besteht; an das 16-Elektronenfragment  $Cp_2TaMe$  lagert sich dann das Phosphan an. Ähnlich läuft die Reaktion<sup>[75]</sup>



nur unter dem Einfluß von UV-Licht ab, wobei wiederum dem Zwischenprodukt  $[Cp_2TaMe]$  eine Schlüsselrolle zukommt. Der Zerfall von  $Me_3P=CH_2$  wird somit durch **12** photochemisch induziert.



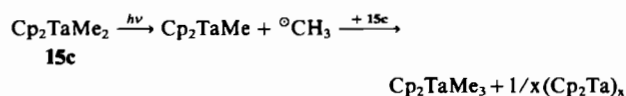
Die  $\alpha$ -Wasserstoff-Eliminierung im Dineopentylkomplex **13** wird durch UV-Licht beschleunigt<sup>[76,77]</sup>.



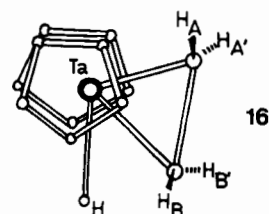
Im Unterschied zur thermischen Reaktionsführung wird viel 2,2,5,5-Tetramethylhexan gebildet, das wahrscheinlich aus photolytisch erzeugten Neopentylradikalen aufgebaut wird. Die Fähigkeit des Metalls, Wasserstoff zu abstrahieren, scheint stark mit dem Elektronenmangel am Metall (14-Elektronenkomplex, formale Oxidationszahl von Ta: +5) zusammenzuhängen.

An dem 16-Elektronenkomplex  $Cp_2VMe$  und den 17-Elektronenverbindungen  $Cp_2MMe_2$  **15** (**a**,  $M=V$ ; **b**,  $M=Nb$ ; **c**,  $M=Ta$ ) wurden ebenfalls Photolyseuntersuchungen vorgenommen<sup>[78,79]</sup>. Die Bestrahlung von **15b**, **c** in Kohlenwasserstoffen liefert als gasförmiges Hauptprodukt Methan (99%) sowie Spuren von Ethen und Ethan. Lediglich beim photoinduzierten Abbau von **15a** entsteht ein Methan/Ethan-Gemisch (2:1). Es wird angenommen,

daß bei dieser Photoreaktion ähnlich wie bei den Komplexen **4** die  $M-CH_3$ -Bindung homolytisch gespalten wird. Reaktionen mit partiell deuterierten Ausgangsverbindungen ergeben, daß die Methyl- und die Cyclopentadienylliganden sowie das Solvens den Wasserstoff liefern. Diese Resultate unterscheiden sich von denen der thermischen Zersetzung von **15a**, **b**<sup>[80,81]</sup>, bei der ausschließlich Methan gebildet wird, sowie von denen der Photolysereaktion von **4a**, bei der die Methylradikale keinen Wasserstoff vom Lösungsmittel abstrahieren. Als metallhaltige Photolyseprodukte entstehen nicht die Metallocene der Metalle der fünften Nebengruppe, sondern nicht-flüchtige, wahrscheinlich mehrkernige Komplexe, die ähnlich wie das „schwarze Titanocen“ **5** aufgebaut sein könnten. Die Photolyse von **15c** in Pentan ergibt  $Cp_2TaMe_3$ , das offenbar durch photoinduzierte Alkylübertragung entsteht.



Die Photolyse von  $Cp_2Ta(CO)Et$ <sup>[82]</sup> in Lösung führt über eine CO-Abspaltung und anschließende  $\beta$ -Wasserstoff-Umlagerung zu  $Cp_2Ta(C_2H_4)H$  **16**.



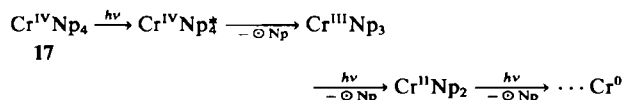
Spektroskopische Untersuchungen sprechen für einen Metallacyclopropankomplex, bei dem die C-C-Achse in der Symmetrieebene des Moleküls liegt.

### 3.3. Photoreaktionen an Alkylkomplexen von Chrom, Molybdän und Wolfram

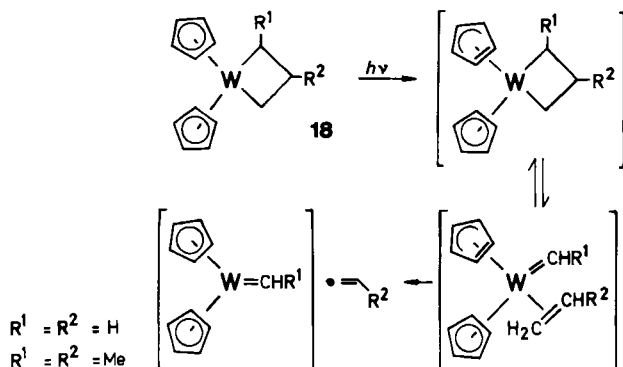
Die Photochemie an Alkylkomplexen der Metalle der sechsten Nebengruppe ist gut überschaubar: Mit Abstand am intensivsten untersucht wurden lichtinduzierte Substitutionen an den Cyclopentadienyl-Verbindungen  $CpM(CO)_3R$  **1** (**a**,  $M=Cr$ ; **b**,  $M=Mo$ ; **c**,  $M=W$ ;  $R=Alkyl$ ) und an einigen analogen Indenylkomplexen; die Carbonylliganden werden ersetzt, während der Alkyl ligand entweder seine terminale Position behält oder intramolekular umgelagert wird. Bisher existieren nur knappe Berichte über photoinduzierte Umsetzungen der homoleptischen Alkylverbindungen  $WMe_6$ <sup>[83]</sup> und  $CrNp_4$  **17**<sup>[84]</sup> sowie der Metallacyclobutanderivate  $Cp_2W(CHRCH_2RCH_2)$ <sup>[85]</sup> und des Kations in  $[Cp_2WMe_2][PF_6]$  **19**<sup>[86]</sup>.

Bei der thermischen und photochemischen „Zersetzung“ von  $WMe_6 \cdot PMe_3$  in Trimethylphosphan läßt sich kein Trimethylenkomplex „ $W(CH_2)_3$ “, sondern die Verbindung *trans*- $Me_2W(PMe_3)_4$  isolieren und durch Röntgen-Strukturanalyse charakterisieren<sup>[83]</sup>. Die vier abgespaltenen Methyl liganden bilden Methan. Angaben über den Reaktionsmechanismus liegen nicht vor.

Bei der Photolyse von  $\text{CrNp}_4$  **17** in Hexan oder Toluol entstehen Neopentan, 2,2,5,5-Tetramethylhexan, elementares Chrom und ein schwarzer, pyrophorer Rückstand<sup>[84]</sup>. Während der Bestrahlung lassen sich zugesetzte ungesättigte Verbindungen wie Styrol, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Vinylacetat und Ethen unter milden Bedingungen polymerisieren; in Gegenwart von Kohlenmonoxid wird  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  gebildet. Diese Befunde weisen darauf hin, daß die Photolyse von **17** über eine sukzessive Spaltung der Chrom-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindungen verläuft, bis Chrom schließlich in der Oxidationsstufe Null vorliegt. Die dabei gebildeten freien Alkylradikale dürften die Polymerisation starten.

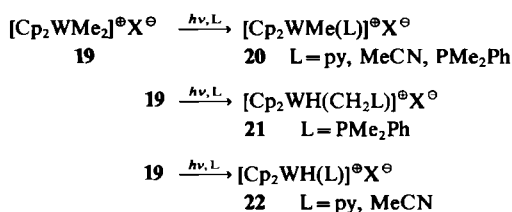


Der Metallacyclus **18** zerfällt thermisch ( $80^\circ\text{C}$ ) in ein Gemisch aus Cyclopropan und Propen ( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ ) oder in 1-Buten ( $\text{R}^1 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$ ) oder in Isobuten ( $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Me}$ ). Im Gegensatz dazu entstehen photochemisch aus **18** ( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ ) Ethen und etwas Methan<sup>[85]</sup>. Der erste Schritt der Reaktion besteht dabei in einem Wechsel von der  $\eta^5$ - zur  $\eta^3$ -Koordination eines Cyclopentadienylliganden („ring slippage“), dem – als Teilschritt einer Metathese – eine Spaltung des Metallacyclobutanrings folgt.



Keine der postulierten Zwischenverbindungen konnte allerdings isoliert werden.

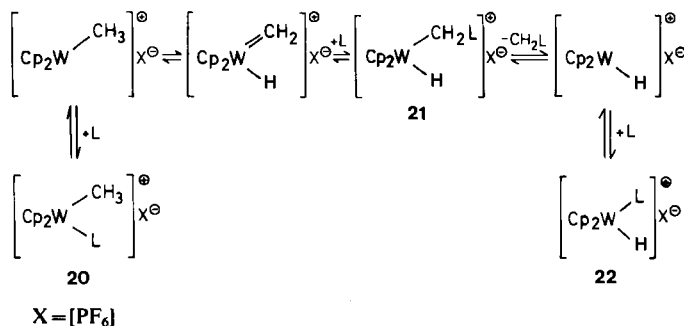
Die Photolyse von **19** in Gegenwart von L (L = Pyridin, Acetonitril, Dimethyl(phenyl)phosphan) führt zu **20–22**<sup>[86]</sup>.



$\text{X} = [\text{PF}_6]$

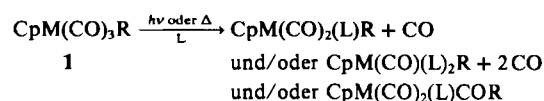
Bei thermischer Reaktionsführung entstehen andere Produkte; MeCN reagiert unter diesen Bedingungen überhaupt nicht mit **19**. Ausgelöst wird die Reaktion offenbar durch die homolytische Abspaltung eines Alkylliganden, auf die dann – analog wie bei der thermischen Zersetzung

von  $[\text{Cp}_2\text{WMe}(\text{PR}_3)][\text{PF}_6]$ <sup>[87, 88]</sup> – eine  $\alpha$ -Wasserstoff-Eliminierung folgt.



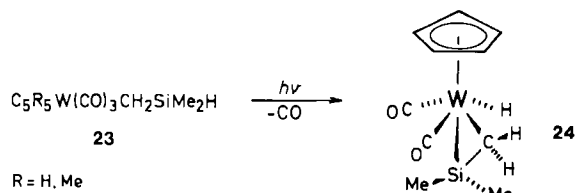
Der Primärschritt in diesem Mechanismus unterscheidet sich vom Primärschritt der Photolyse von **18**; es kann also nicht vorhergesagt werden, auf welchem Weg sich das Metall bei solchen Reaktionen die für die  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Wasserstoff-Eliminierung erforderliche freie Koordinationsstelle verschafft.

In  $\text{CpM}(\text{CO})_3\text{R}$ -Komplexen **1** ( $\text{R} = \text{Alkyl}$ ) können die CO-Liganden thermisch oder photochemisch leicht substituiert werden.

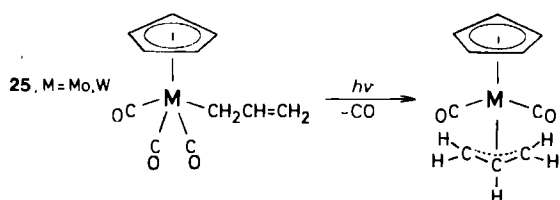


$\text{L} = \text{n-Donor}$

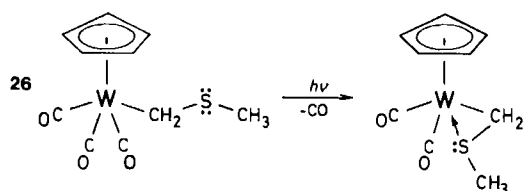
Die dabei entstehenden Mono- und Disubstitutionsprodukte eignen sich hervorragend zu IR- und NMR-spektroskopischen Studien, so daß sich besonders gut *cis/trans*-Isomerisierungen durch kinetische Untersuchungen beobachten lassen. Der Mechanismus der Substitution ist aus der Photochemie der Carbonyl-Übergangsmetallkomplexe bekannt<sup>[24–29]</sup>: Im ersten und geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird ein Carbonylligand abgespalten, und das koordinativ ungesättigte Komplexfragment  $\text{CpM}(\text{CO})_2\text{R}$  stabilisiert sich durch Addition eines neuen Liganden L. Aufgrund von Photoelektronenspektren<sup>[89]</sup> und Röntgen-Strukturanalysen<sup>[90]</sup> wird angenommen, daß sich in den Verbindungen **1** nicht nur die Metall-Carbonyl-Bindung, sondern auch die Metall-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindung durch UV-Licht spalten läßt. Eine derartige simultane Bindungsspaltung tritt z. B. bei der Photolyse von  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Me}$  **3** ein<sup>[41]</sup>. Bei der Photolyse von **1** in nichtkoordinierenden Lösungsmitteln wird Desalkylierung zu  $[\text{CpM}(\text{CO})_3]_2$  als Hauptprodukt beobachtet. Man könnte daher als Schlüsselreaktion für die Alkylabspaltung eine photoinduzierte Homolyse der Metall-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindung annehmen. Der Mechanismus scheint je nach Art des Alkyliganden unterschiedlich zu sein. Der Reaktionsablauf der Photolyse von **1b, c** läßt sich lückenlos beschreiben, wenn der Alkyligand in der  $\beta$ -Position Wasserstoff enthält<sup>[32–35]</sup> (vgl. Abschnitt 2.2). Die photoinduzierte intramolekulare  $\beta$ -Wasserstoff-Eliminierung kann präparativ zur Herstellung von Hydrido-Olefinkomplexen *trans*- $\text{CpM}(\text{CO})_2(\text{olefin})\text{H}$  oder von Hydridokomplexen  $\text{CpM}(\text{CO})_3\text{H}$  genutzt werden. Die Photolyse von **23** verläuft unter  $\beta$ -Wasserstoff-Eliminierung und Bildung des Silawolframacyclopropans **24**<sup>[91]</sup>.



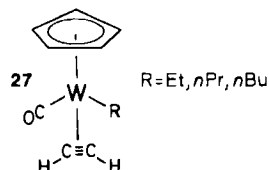
Enthält der Alkyl ligand in **1** eine potentielle Koordinationsstelle – z. B. eine Doppelbindung oder ein freies Elektronenpaar –, dann kann sich das 16-Elektronenfragment auch ohne Wasserstoffwanderung stabilisieren. Solche  $\sigma \rightarrow \pi$ -Umlagerungen sind von  $\text{CpM}(\text{CO})_3(\eta^1\text{-allyl})$ -Komplexen wie **25**<sup>[92–94]</sup> und von Benzylkomplexen  $\text{CpM}(\text{CO})_3\text{CH}_2\text{Ph}$ <sup>[33, 95–98]</sup> (M = Mo, W) seit langem bekannt.



Ähnlich stabilisiert sich **26** bei der UV-Bestrahlung über ein freies Elektronenpaar am Schwefel<sup>[99]</sup>.

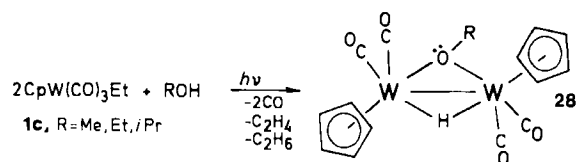


Verläuft die Photolyse von  $\text{CpM}(\text{CO})_3\text{R}$  **1b,c** (M = Mo, W; R = Et, Pr usw.) in Gegenwart potentieller Liganden L, dann konkurriert die  $\beta$ -Wasserstoff-Eliminierung mit der CO-Substitution. So können bei der photoinduzierten Umsetzung von **1b,c** (R = Et) mit  $\text{PMe}_3$  in Pentan neben dem Substitutionsprodukt  $\text{CpM}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{Et}$  auch  $\text{CpM}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{H}$ ,  $\text{CpM}(\text{CO})_3\text{H}$  und Ethen nachgewiesen werden<sup>[100]</sup>. Als Liganden eignen sich Alkine: Bei der photoinduzierten Umsetzung mit **1c** entstehen die Komplexe **27**<sup>[101]</sup>, die bei Bestrahlung nur wenig  $\beta$ -Wasserstoff eliminieren. Dieses Verhalten ist ein wichtiges Indiz für das Vorliegen eines alkinischen Vierelektronenliganden in **27**.



Eine  $\beta$ -Wasserstoff-Eliminierung ist auch die Grundlage der photoinduzierten Umsetzung von **1** (R  $\neq$  Me) mit Alkoholen, bei der die alkoxo- und hydridoverbrückten Zweikernkomplexe **28** entstehen<sup>[102]</sup>.

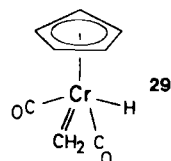
**28** ist auch durch eine photoinduzierte Umsetzung von  $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{H}$  oder  $\text{CpW}(\text{CO})_2(\text{olefin})\text{H}$  mit Alkoholen zu-



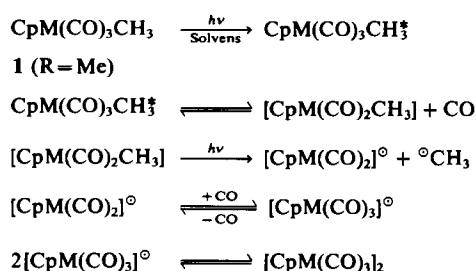
gänglich; somit sind die beiden Hydridokomplexe wohl die eigentlichen reaktiven Spezies. Die Belichtung von  $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{Me}$  führt in Gegenwart von Alkoholen nicht zu **28**.

Bei der UV-Bestrahlung der Methyl derivative von **1** findet ebenfalls Desalkylierung und Bildung der Zweikernkomplexe  $[\text{CpM}(\text{CO})_3]_2$  statt. Als Gas entsteht nur Methan.

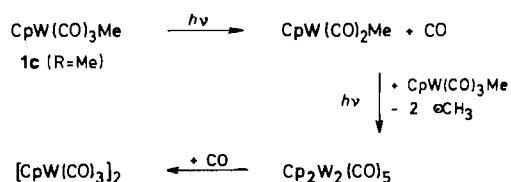
Experimente mit deuterierten Edukten zeigen, daß der zur Methanbildung benötigte Wasserstoff hauptsächlich vom Cyclopentadienylliganden abstrahiert wird<sup>[105]</sup>. Der Desalkylierungsmechanismus scheint recht verwickelt und vom Lösungsmittel abhängig zu sein. Der erste Schritt besteht in allen Fällen in einer photoinduzierten Abspaltung eines Carbonylliganden, wie Photolysen in Gasmatrices<sup>[106]</sup>, in Polymerfilmen<sup>[107, 108]</sup> und in Lösung<sup>[98, 104]</sup> beweisen. Das so erzeugte 16-Elektronenfragment kann nun eine reversible  $\alpha$ -Eliminierung eingehen (vgl. Abschnitt 2.3), wie es für die Fragmente  $\text{CpCr}(\text{CO})_2\text{Me}$ <sup>[40]</sup> und  $\text{CpMo}(\text{CO})_2\text{CF}_3$ <sup>[109]</sup> gezeigt worden ist. Dabei „zerfällt“ das hochreaktive **29** nach einem unbekannten Mechanismus weiter, in dem zweikernige methylenverbrückte Hydridokomplexe eine Rolle spielen könnten.



Im  $\text{CpM}(\text{CO})_2\text{Me}$ -Fragment kann aber auch eine Metall-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindung photolytisch gespalten werden<sup>[107, 108, 110]</sup>.



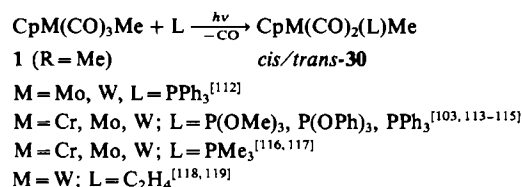
Als Alternative wird für den photoinduzierten Abbau von **1c** (R = Me) ein Reaktionsablauf diskutiert, in dem Methylradikale Wasserstoff vom Solvens abstrahieren. Die bei einem solchen Mechanismus zu erwartende Kupplung von Methylradikalen (Bildung von Ethan) wird nicht beobachtet<sup>[110]</sup>.



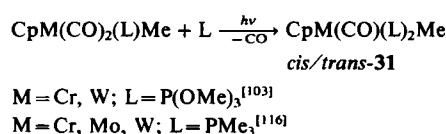


Der Lösungsmiteleinfluß ist bei der Photolyse von **1** in Chloroform besonders groß<sup>[98, 105, 111]</sup>; Unabhängig vom Alkyliganden entstehen aus **1b,c**  $\text{CpM}(\text{CO})_3\text{Cl}$ , aus **1a** ( $\text{R}=\text{Me}$ ) aber unter vollständiger Decarbonylierung  $[\text{CpCrCl}_2]_2$ . Das bis heute unbekannte  $\text{CpCr}(\text{CO})_3\text{Cl}$  hat sich nicht nachweisen lassen.

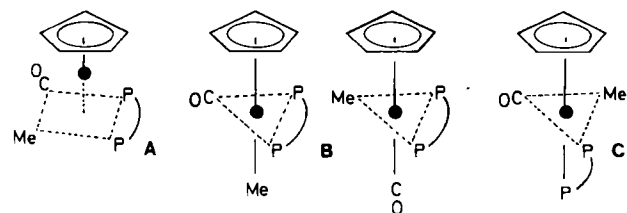
Außer koordinierenden Lösungsmitteln können auch Liganden das bei der Photolyse von **1** ( $\text{R}=\text{Me}$ ) entstehende Fragment  $\text{CpM}(\text{CO})_2\text{R}$  abfangen, wobei die Monosubstitutionsprodukte  $\text{CpM}(\text{CO})_2(\text{L})\text{R}$  ( $\text{L}=\text{Phosphan, Phosphit, Olefin}$ ) entstehen. Bei thermischer Reaktionsführung findet zwar ebenfalls Substitution statt, aber gleichzeitig wird durch CO-Insertion oder Alkylwanderung ein Acylligand gebildet<sup>[100, 112]</sup>.



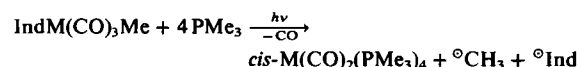
An einigen Monosubstitutionsprodukten **30** kann weiter CO substituiert werden, wobei die Komplexe **31** entstehen.



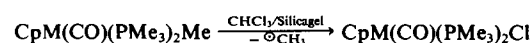
Es können auch zweizählige Phosphane in dieser Reaktion eingesetzt werden, die dann die Isomere **A, B** und **C** bilden<sup>[120]</sup>.



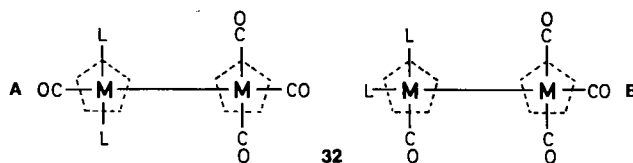
Die analogen Indenyl(methyl)komplexe verhalten sich ähnlich wie **1**<sup>[116]</sup>. Bei den Indenylkomplexen verläuft die photoinduzierte Umsetzung mit Trimethylphosphan auch unter Abspaltung des Indenyl- und des Methyliganden; bei den Cyclopentadienylkomplexen bleibt der Cyclopentadienylligand dagegen immer fest gebunden. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt in der Reihe  $\text{Cr} > \text{Mo} > \text{W}$  ab.



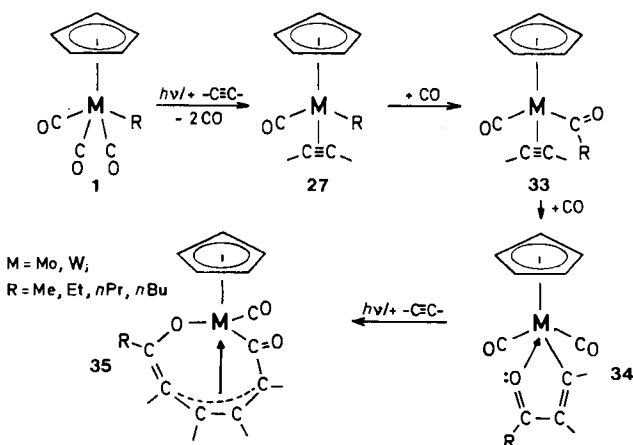
Die  $\text{PMe}_3$ -Disubstitutionsprodukte **31** und die entsprechenden Indenylderivate sind Lewis-Basen, weil neben dem Alkyliganden auch die beiden  $\text{PMe}_3$ -Liganden die Elektronendichte am Metall stark erhöhen. Der Alkyligand läßt sich in diesen Komplexen glatt gegen einen Chloroliganden austauschen.



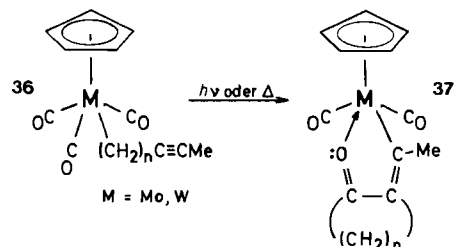
Der Lewis-Basecharakter scheint auch der Grund dafür zu sein, daß bei der photoinduzierten Umsetzung von **1** mit  $\text{PMe}_3$  die Zweikernkomplexe **32** gebildet werden<sup>[116]</sup> (Isomere **A** und/oder **B**).



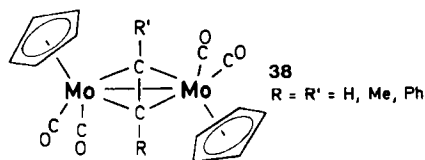
Die photoinduzierten Umsetzungen von **1b,c** ( $\text{R}=\text{Me}$ ) mit Alkinen können am besten am Wolframkomplex untersucht werden, weil hier die auftretenden Produkte thermodynamisch und kinetisch stabiler sind als bei den Molybdänkomplexen.



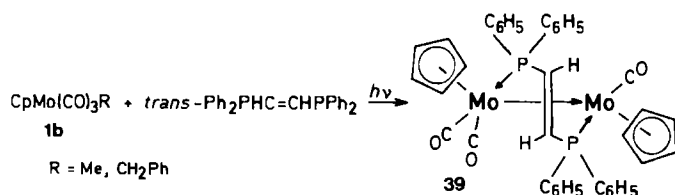
In dieser Reaktionsfolge, für deren ersten und letzten Schritt UV-Licht benötigt wird, lassen sich für  $\text{M}=\text{W}$  alle Zwischenprodukte isolieren, charakterisieren<sup>[121-124]</sup> und für eine Vielfalt von Folgereaktionen nutzbar machen. Für  $\text{M}=\text{Mo}$  können nur die Komplexe **34**<sup>[122-126]</sup> und **35**<sup>[124, 126]</sup> nachgewiesen werden. Analoge Derivate werden bei Verwendung des Indenylkomplexes  $\text{IndM}(\text{CO})_3\text{Me}$  ( $\text{M}=\text{Mo, W}$ )<sup>[127]</sup>, der Trifluormethylmolybdänverbindung  $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CF}_3$ <sup>[128]</sup> und des  $\eta^1$ -Allylkomplexes  $\text{CpMo}(\text{CO})_3(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)$  **25** ( $\text{M}=\text{Mo}$ )<sup>[129]</sup> erhalten. Ähnlich führt die thermische oder photoinduzierte Umlagerung von **36** zu **37**<sup>[130]</sup>.



Abweichend von diesem Reaktionsschema erhält man bei den Molybdänkomplexen **1b** in geringen Ausbeuten Zweikernkomplexe **38**<sup>[104]</sup>, die auch im Dunkeln aus  $[\text{CpM}(\text{CO})_2]_2$  ( $\text{M}=\text{Cr, Mo, W}$ ) und Alkinen entstehen können<sup>[131-140]</sup>. Offenbar wird **1b** ( $\text{R}=\text{Me}$ ) bei der photoinduzierten Umsetzung mit Alkinen in einer Konkurrenzreak-

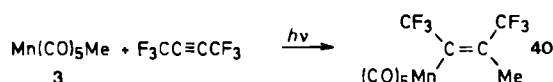


tion desalkyliert und teilweise decarbonyliert, was über  $[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_2$  zu **38** führt. Eine ähnliche Erklärung erscheint auch für die Bildung von **39** plausibel<sup>[141]</sup>.

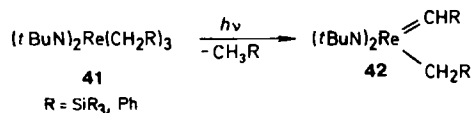


### 3.4. Photoreaktionen an Alkylkomplexen von Mangan und Rhenium

Es sind nur sehr wenige Beispiele für Photoreaktionen an Alkylverbindungen von Mangan und Rhenium bekannt. Im Komplex  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Me}$  **3** können sowohl die Mangan-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindung als auch die Mangan-Carbonyl-Bindung homolytisch gespalten werden<sup>[41]</sup> (vgl. Abschnitt 2.4). Die Insertion von Alkinen in die  $\text{Mn}-\text{C}-\sigma$ -Bindung von **3**<sup>[142]</sup> unter Bildung von Komplexen **40** verläuft oft nur mit Hilfe von UV-Licht<sup>[129]</sup>.



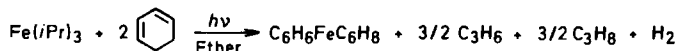
Die  $\alpha$ -Wasserstoff-Eliminierung gelingt bei einigen Alkyl(imido)komplexen nur photochemisch (**41**→**42**)<sup>[143, 144]</sup>; **41** (R=H) kann nach dieser Methode allerdings nicht in den Methyl(methylen)komplex  $(t\text{BuN})_2\text{Re}(\text{CH}_2)\text{Me}$  überführt werden.



Erstaunlich beständig gegen UV-Licht sind die  $\text{Cp}_2\text{Re}(\text{alkyl})$ -Verbindungen<sup>[145]</sup>:  $\text{Cp}_2\text{ReEt}$  zeigt zwar im Massenspektrum das Fragment  $\text{Cp}_2\text{ReH}^+$ , das auf eine  $\beta$ -Wasserstoff-Eliminierung schließen läßt; es gelang jedoch nicht,  $\text{Cp}_2\text{Re}(\text{alkyl})$ -Komplexe in Lösung thermisch oder photochemisch zu desalkylieren.

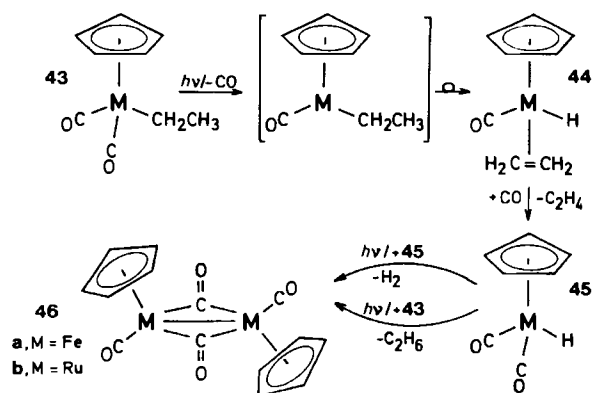
### 3.5. Photoreaktionen an Alkylkomplexen von Eisen, Ruthenium und Osmium

Bei den ersten photoinduzierten Umsetzungen an Alkylkomplexen von Eisen, Ruthenium und Osmium im Jahr 1962 wurde die Lichtempfindlichkeit der nicht isolierten Isopropylkomplexe  $\text{M}(\text{iPr})_3$  (M=Fe, Ru, Os) präparativ zur Herstellung von  $\text{M}^0$ -Olefinkomplexen genutzt<sup>[19-21]</sup>.



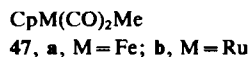
Obwohl die einzelnen Reaktionsschritte damals nicht genau aufgeklärt worden sind, weist die Bildung von Propen auf eine  $\beta$ -Wasserstoff-Eliminierung und eine intermediäre Bildung von  $\text{Fe}(\text{iPr})_2(\text{C}_3\text{H}_6)\text{H}$  hin. Der nur locker gebundene Propenligand könnte vom freien Cyclohexadien verdrängt werden, das dann Wasserstoff für die beiden abzusplittenden Propylliganden zur Verfügung stellt. Die Komplexierung eines weiteren  $\text{C}_6\text{H}_8$  führt schließlich zum Endprodukt  $\text{C}_6\text{H}_6\text{FeC}_6\text{H}_8$ .

Am intensivsten wurde bisher die Photochemie von  $\text{CpM}(\text{CO})_2\text{R}$  (M=Fe, Ru; R=Me, Et)<sup>[146-148]</sup> untersucht. Der Mechanismus der Photodesalkylierung gleicht dem der Komplexe **1**: So verläuft die Photolyse von **43a, b** sicherlich über eine  $\beta$ -Wasserstoff-Eliminierung.

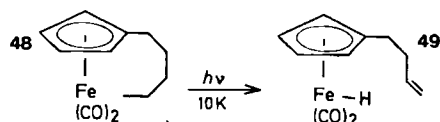


Nur **44b** ist so beständig, daß es in der Matrix stabilisiert und identifiziert werden kann<sup>[147, 148]</sup>. Demgegenüber zeichnen sich die thermisch aus  $\text{CpRu}(\text{PPh}_3)_2\text{R}$ -Komplexen zugänglichen Hydrido(olefin)verbindungen  $\text{CpRu}(\text{PPh}_3)(\text{olefin})\text{H}$  durch eine wesentlich höhere kinetische und thermische Stabilität aus<sup>[149, 150]</sup>. Bei der Photolyse von **43b** in Lösung kann auch der hydrido-verbrückte Zweikernkomplex  $[\text{CpRu}(\text{CO})\text{H}]_2$  nachgewiesen werden<sup>[148]</sup>, der als Folgeprodukt der Photolyse von **45b** aufgefaßt werden kann.

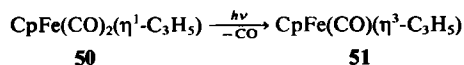
Die Methylverbindungen **47** werden in Lösung ebenfalls leicht desalkyliert; dabei entsteht an gasförmigen Verbindungen neben sehr wenig Kohlenmonoxid fast nur Methan.



Die nahezu quantitative Bildung von **46** ist möglich, weil neben dem Cyclopentadienylliganden und den Methylgruppen anderer Moleküle auch das Solvens Wasserstoff liefert. Freie Radikale scheinen nur zu ca. 2% aufzutreten<sup>[146]</sup>. Bei der Photolyse von **47a** in einer Kohlenmonoxidmatrix bei 12 K kann  $(\eta^3\text{-Cp})\text{Fe}(\text{CO})_3\text{Me}^{[151]}$  identifiziert werden. Nach einem derartigen „ring slippage“-Mechanismus, der zu einer freien Koordinationsstelle am Metall führt, verläuft auch die Matrixphotolyse von **48**, die **49** ergibt<sup>[152]</sup>.

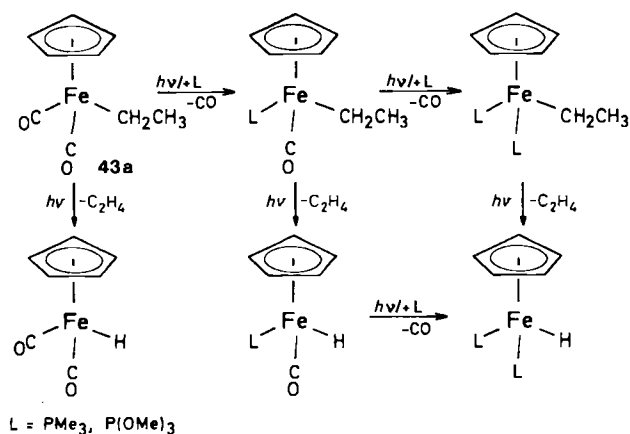


Demgegenüber entstehen bei der Photolyse von  $\text{CpFe(CO)}_2(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)$  **50**<sup>[93]</sup> und dessen  $\eta^1$ -1-(2,2-Difluor-1-trifluormethylvinyl)-3,3,3-trifluor-2-trifluormethyl-1-propenyl-Derivat<sup>[153]</sup> unter CO-Abspaltung die entsprechenden  $\eta^3$ -Allylkomplexe.



Über die photoinduzierte Umsetzung der Komplexe **47a** und  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{R}'\text{R}'')\text{Fe(CO)}_2\text{Me}$  ( $\text{R}'=\text{R}''=\text{Alkyl}$ ) mit Phosphanen und Phosphiten liegen umfangreiche Untersuchungen vor<sup>[154–166]</sup>. In Analogie zu den Umsetzungen mit **1** entstehen Mono- und Disubstitutionsprodukte; im Gegensatz zur thermischen Reaktion behält aber der Alkylgand seine terminale Position. Zu erwähnen sind in diesem Zusammenhang die Ethenkomplexe  $\text{CpM(CO)(C}_2\text{H}_4\text{)Me}$  ( $\text{M}=\text{Fe, Ru}$ )<sup>[148]</sup>, weil sie die einzigen bekannten Alkylkomplexe dieses Typs sind.

Bei Verwendung von Alkylganden mit  $\beta$ -Wasserstoff kann im Anschluß an die CO-Substitution auch  $\beta$ -Wasserstoff-Eliminierung am Alkylganden beobachtet werden, die unter Abspaltung des Olefinliganden zu den entsprechenden Hydridderivaten führt.

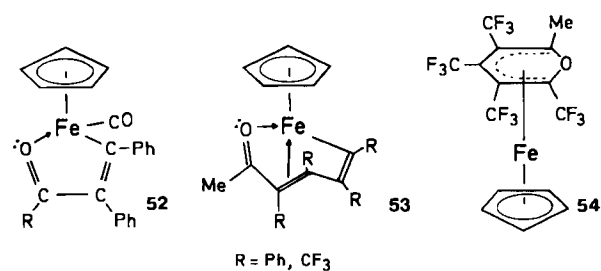


Diese Folgereaktion läßt sich unterdrücken, wenn während der Substitution ein hoher Ligandüberschuß eingesetzt wird.

Ungewöhnlich ist die photoinduzierte Umsetzung von **43a** mit Ethen in Pentan<sup>[148]</sup>. Unter Abspaltung des Alkyl- und eines Carbonylliganden entsteht der Zweikernkomplex  $[\text{CpFe(CO)(C}_2\text{H}_4)]_2$ , der ein ähnliches dynamisches Verhalten zeigt<sup>[167]</sup> wie das dimere **46a**. Bei der analogen Rutheniumverbindung **43b** läuft diese Reaktion nicht ab.

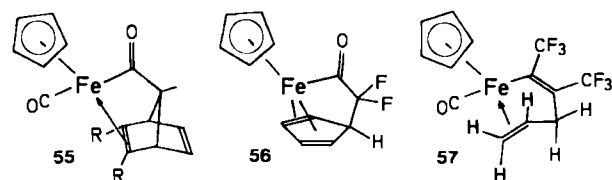
Die  $\text{CpFe(CO)}_2\text{R}$ -Komplexe reagieren auch mit Alkinen: **47a** und Diphenylethin ergeben bei UV-Bestrahlung in Lösung ein 1:1-Addukt **52** ( $\text{R}=\text{Me}$ ), das durch photoinduzierte Alkininsertion in den siebengliedrigen Metallacyclus **53** ( $\text{R}=\text{Ph}$ ) übergeht<sup>[146]</sup>. Dieser Komplex (typ  $\text{R}=\text{CF}_3$ ) wird neben **54** auch bei Verwendung von Hexa-

fluor-2-butin erhalten<sup>[129]</sup>. Ähnliche Metallacyklen entstehen auch bei der thermischen Umsetzung von  $\text{CpRu(PPh}_3)_2\text{H}$  mit Alkinen<sup>[168]</sup>.

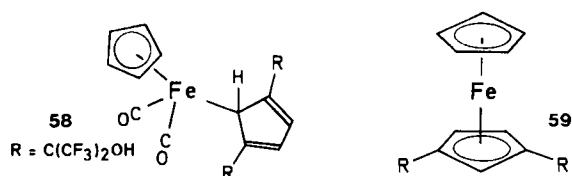


Bei thermischer Reaktionsführung hingegen wird nur 1,2,3,4-Tetraphenylferrocen als Produkt nachgewiesen<sup>[169]</sup>.  $\text{CpRu(PPh}_3)_2(\text{PhC}=\text{CMe-COMe})$ , ein zu **52** analoger Ru-Komplex, ist auch thermisch aus  $\text{CpRu(PPh}_3)_2\text{Me}$  und  $\text{PhC}=\text{CCOMe}$  zugänglich<sup>[170]</sup>.

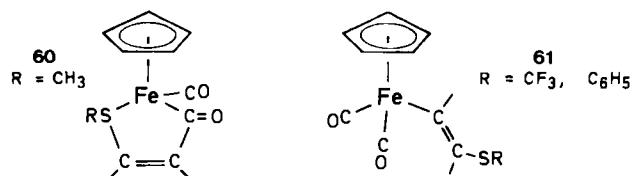
Komplizierter aufgebaute metallacyclische Komplexe des Typs **55** ( $\text{R}=\text{CF}_3$ ) und **56** werden bei der photoinduzierten Umsetzung von  $\text{CpFe(CO)}_2(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)$  mit



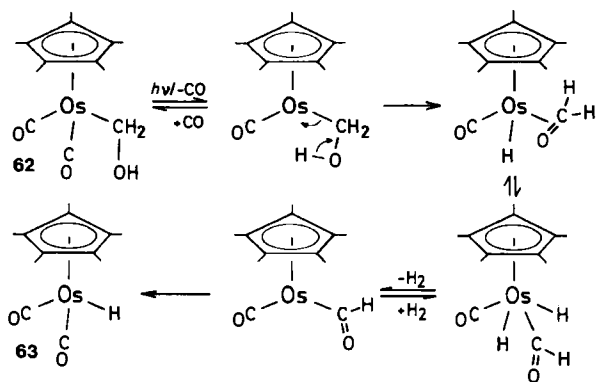
$\text{F}_3\text{CC}\equiv\text{CCF}_3$  bzw.  $\text{C}_2\text{F}_4$  erhalten<sup>[129]</sup>; die Umsetzung von  $\text{CpFe(CO)}_2(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)$  **50** und  $\text{F}_3\text{CC}\equiv\text{CCF}_3$  führt zu **57**. Die photoinduzierte Umlagerung der Alkylverbindung **58** ergibt das Ferrocenderivat **59**<sup>[129]</sup>, das auch thermisch aus Ferrocen und Hexafluoraceton herstellbar ist<sup>[171]</sup>.



Ganz andere Resultate werden bei der Umsetzung von Alkinen mit Alkylthiokomplexen des Typs  $\text{CpFe(CO)}_2\text{SR}$  erhalten: Wenn R elektronenschiebend bzw. elektronenziehend wirkt, entstehen die metallacyclischen Komplexe **60**<sup>[172, 173]</sup> bzw. die Insertionsprodukte **61**<sup>[174]</sup>.



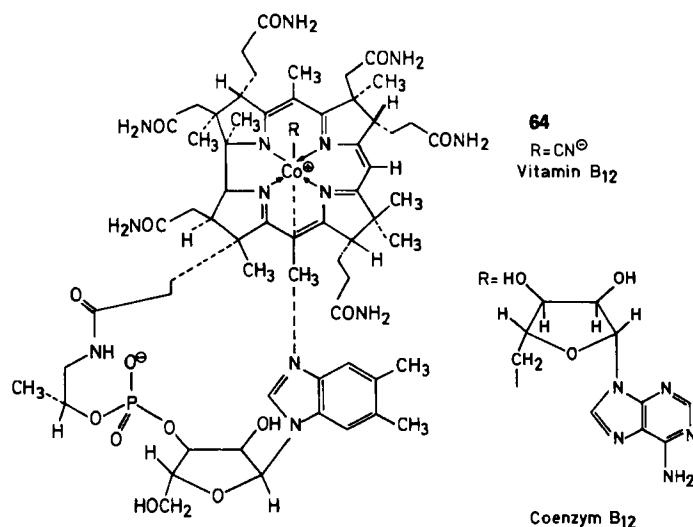
Bemerkenswert ist ein Retro-Fischer-Tropsch-Schritt, der bei der Photolyse von **62** unter Bildung von **63**, CO und  $\text{H}_2$  abläuft<sup>[175]</sup>. Nach Untersuchungen mit partiell deuterierten Ausgangsverbindungen wird ein Mechanismus vorgeschlagen, bei dem von der  $\beta$ -Position Wasserstoff abstrahiert wird.



Als photochemisch sehr stabil erweisen sich die Metall-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindungen von Methylenebrücken in mehrkernigen Komplexverbindungen: So verläuft die UV-Bestrahlung von  $\text{Cp}_2\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CH}_2)$ <sup>[176]</sup> lediglich unter Abspaltung von CO zu  $\text{Cp}_2\text{Ru}_2(\text{CO})_3(\mu\text{-CH}_2)$ ; die  $\text{CH}_2$ -Brücke bleibt somit intakt.

### 3.6. Photoreaktionen an Alkylkomplexen von Cobalt

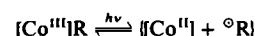
Alle bisher bekannten Cobalt(III)-Alkylkomplexe sind lichtempfindlich, und es liegen umfangreiche photochemische Untersuchungen über diese Stoffklasse vor. Am gründlichsten sind Vitamin B<sub>12</sub> **64** sowie eine Reihe einfacherer Derivate studiert worden.



Vitamin B<sub>12</sub> und „Coenzym B<sub>12</sub>“ enthalten ein Corrin-Ringsystem, dessen Zentrum Cobalt einnimmt. Das Zentralmetall liegt formal in der Oxidationsstufe +3 vor und wird axial von einer Base (5,6-Dimethylbenzimidazol) und einem Cyano- oder 5'-Desoxyadenosylliganden koordiniert. Um dieses kompliziert aufgebaute Molekül spektroskopisch besser „in den Griff“ zu bekommen, ist eine Vielzahl einfacherer Modellverbindungen synthetisiert worden, die alle die charakteristischen Merkmale des Stammmoleküls aufweisen: So kann der Cyanoligand durch die Methylgruppe ersetzt werden (Cobalamine), die Rolle des Corrin-Ringsystems können andere makrocyclische Chelatliganden oder das einfache Bis(biacetyldioxim) spielen, und die komplizierte Base 5,6-Dimethylbenzimi-

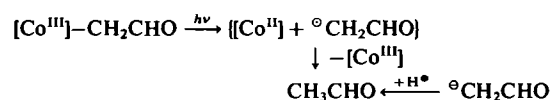
dazol kann gegen eine einfache Stickstoffbase wie Pyridin ausgetauscht werden. Im folgenden werden all diese Spezies mit  $[\text{Co}]R$  abgekürzt.

Photoreaktionen an  $[\text{Co}]R$ -Verbindungen sind ausführlich beschrieben worden<sup>[28, 177–180]</sup>, so daß hier nur kurz rekapituliert werden soll: Die Alkylcobalamine zeigen Absorptionsbanden zwischen 350 und 470 nm mit  $\epsilon = 1000\text{--}3000$ , die Übergängen im Bereich axialer Orbitale zugeordnet werden. Bei der Bestrahlung mit sichtbarem Licht werden antibindende Axial-MOs besetzt<sup>[181]</sup>, so daß dieser photoinduzierte Charge-Transfer zum Bindungsbruch der relativ schwachen Cobalt-Kohlenstoff-Bindung ( $D = 85\text{--}125 \text{ kJ/mol}$ <sup>[182]</sup>) führt. Die photochemisch erzwungene Dissoziation wird bei der Photolyse nahezu aller Cobalt-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindungen als geschwindigkeitsbestimmender Schritt angesehen.



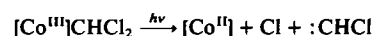
Die Cobalt(II)-Spezies und das Alkylradikal existieren zunächst nebeneinander als eine Art Käfigradikal und lassen sich ESR-spektroskopisch<sup>[183–185]</sup> und durch Blitzlichtphotolyse<sup>[186]</sup> nachweisen. Bei ausreichender Lebensdauer können die Alkylradikale dimerisieren<sup>[187]</sup>, disproportionieren oder von anderen Liganden oder vom Lösungsmittel Wasserstoff abstrahieren. Alkylverbindungen mit  $\beta$ -Wasserstoff werden bevorzugt nach diesem radikalischen Mechanismus desalkyliert, können aber auch  $\beta$ -Wasserstoff eliminieren<sup>[188]</sup>. Die hierbei stets auftretende reduzierte Form des Cobalamins ist als B<sub>12r</sub> bekannt.

Alkylcobaloxime und -cobalamine mit elektronenziehenden Gruppen am Alkyliganden weichen von diesem Reaktionsschema ab: Die Photolyse von Formylmethylcobaloxim oder -cobalamin verläuft unter Bildung von Acetaldehyd und Cobalt(III)-Komplexen<sup>[189]</sup>.

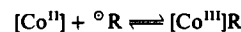


$\text{Co}^{\text{II}}$ -Zwischenstufen lassen sich in dieser Reaktion nicht nachweisen. Ein derartiger Elektronentransfer, der das ursprünglich gebildete  $\text{Co}^{\text{II}}$ - zu  $\text{Co}^{\text{III}}$  oxidiert und das Alkylradikal zum Carbanion  $\text{R}^-$  reduziert, kann auch bei der Photolyse von 1,19-Dimethyl-AD-bis(dehydrocorrinato)-cobalt(III)-Komplexen beobachtet werden<sup>[190]</sup>.

Halogenmethylcobalamine bevorzugen eine dritte Art der Photodesalkylierung: Das primär gebildete Alkylradikal stabilisiert sich durch Zerfall in ein Halogencarben, das durch Abfangreaktionen nachgewiesen werden kann<sup>[178, 191]</sup>.



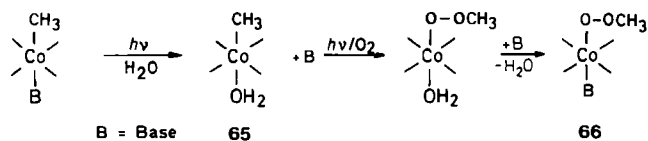
Einen völlig anderen Verlauf nehmen die Photolysereaktionen von  $[\text{Co}]R$  in Gegenwart von Sauerstoff<sup>[192]</sup>: Das Diradikal  $\text{O}_2$  unterdrückt die reversible Reaktion



dadurch, daß es mit einem oder beiden Produkten Folgereaktionen eingeht. So bildet Methylcobalamin bei der Pho-

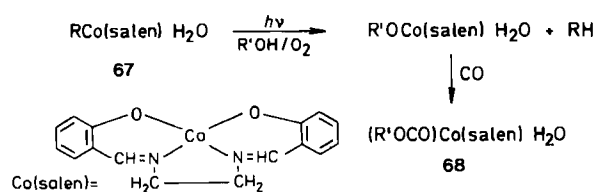
tolyse in wäßriger Lösung unter aeroben Bedingungen Formaldehyd und Aqua-Cobalt(III)-Komplexe.

Cobaloxime schieben ein Molekül O<sub>2</sub> in die Cobalt-Kohlenstoff-Bindung ein, wobei Peroxokomplexe **66** erhalten werden<sup>[193, 194]</sup>.



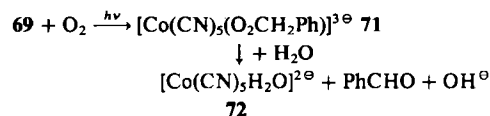
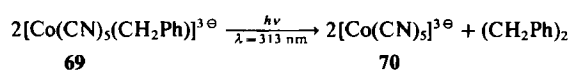
Abweichend von den bisher vorgestellten Reaktionsschemata wird bei dieser Reaktion ein Mechanismus diskutiert, dessen erster Schritt nicht in der photoinduzierten Dissoziation der Cobalt-Kohlenstoff-Bindung, sondern in der Abspaltung der Base B vom Metall besteht. Erst der dann durch Wasseranlagerung entstandene Aquakomplex **65** wird photochemisch zerlegt<sup>[195]</sup>. Das hierbei gebildete Methylradikal nimmt Disauerstoff auf, und das Radikal <sup>•</sup>OOCH<sub>3</sub> rekombiniert mit dem [Co<sup>II</sup>]-Fragment zum Peroxokomplex **66**, der sich bei tiefen Temperaturen isolieren läßt. Warum der homolytischen Bindungsspaltung eine photoinduzierte Umwandlung in den Aquakomplex vorausgeht, ist noch nicht endgültig geklärt; vermutlich konkurrieren bei der Bestrahlung mehrere Anregungszustände miteinander, bis aus dem favorisierten Zustand heraus bevorzugt **65** gebildet wird<sup>[178]</sup>.

Ähnlich verläuft die photoinduzierte Umsetzung von RCo(salen)H<sub>2</sub>O **67** (R = Me, Et, Pr, Bu) mit Kohlenmonoxid in Gegenwart von Sauerstoff in Alkoholen unter Homolyse der Co-C-Bindung<sup>[196]</sup>. Das Radikal <sup>•</sup>R stabilisiert sich durch Wasserstoffabstraktion vom Alkohol; das

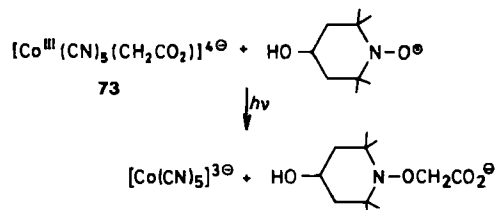


dabei gebildete <sup>•</sup>OR'-Radikal lagert sich an Co(salen)H<sub>2</sub>O an. Erst jetzt wird CO in die entstandene Cobalt-Sauerstoff-Bindung eingeschoben; es entsteht **68**. Offenbar fungiert Sauerstoff einerseits als Acceptor für Radikale und oxidiert andererseits Co(salen)H<sub>2</sub>O. Unter Ausschluß von O<sub>2</sub> wird keine Insertion von CO beobachtet.

Interessant ist auch die Photolyse von **69**<sup>[197]</sup>. Der homolytischen Spaltung der Cobalt-Kohlenstoff-Bindung geht eine photoinduzierte Charge-Transfer-Anregung Benzyl → Cobalt (LMCT) voraus. Die Benzylradikale stabilisieren sich durch Dimerisierung, oder sie werden in Gegenwart von Sauerstoff abgefangen und bilden das Additionsprodukt <sup>•</sup>OOCH<sub>2</sub>Ph, das sich an **70** anlagert, wobei der Peroxokomplex **71** entsteht, der in wäßriger Lösung in **72** und Benzaldehyd zerfällt.

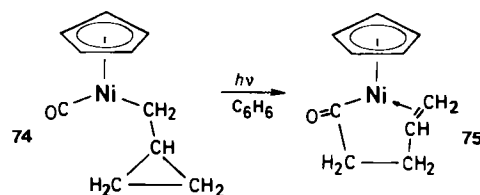


Ähnliche Photoreaktionen können auch mit dem Komplex **73** durchgeführt werden, der sich besonders gut eignet, Nitroxid-Radikale in biochemischen Reaktionen abzufangen<sup>[198]</sup>.



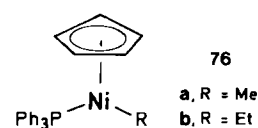
### 3.7. Photoreaktionen an Alkylkomplexen von Nickel, Palladium und Platin

Photolysereaktionen an Alkylkomplexen von Nickel sind wenig untersucht. Vom Cyclopropylmethyl-Nickelkomplex **74** ist bekannt, daß er sich bei UV-Bestrahlung in den lichtstabilen Metallacyclus **75** umlagert<sup>[199]</sup>.



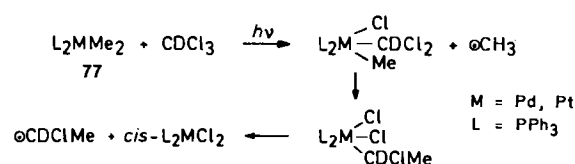
Als Reaktionsmechanismus wird eine Carbonylinserterion in die Nickel-Kohlenstoff-σ-Bindung unter synchroner Öffnung des Dreirings und Koordination der dabei entstandenen olefinischen Doppelbindung an das Metall vorgeschlagen.

Die Photolyse des Methylkomplexes **76a** in Benzol verläuft unter Bildung von Methan (96%) und Ethan (4%)<sup>[200]</sup>. Der zur Methanbildung benötigte Wasserstoff stammt vom Cyclopentadienylliganden, von anderen Methyliganden und vom Solvens. Ethan scheint durch Dimerisierung von Methylradikalen zu entstehen. Die thermische Zersetzung<sup>[201]</sup> von **76a** liefert zwar die gleichen Produkte wie die Photolyse, allerdings in einem anderen Mengenverhältnis. **76b** wird unter Bildung von Ethen und Ethan photodesalkyliert, wobei die β-Wasserstoff-Eliminierung durch die photoinduzierte Dissoziation des Phosphanliganden eingeleitet wird. Über die metallhaltigen Produkte dieser beiden Photolysereaktionen liegen keine Angaben vor.

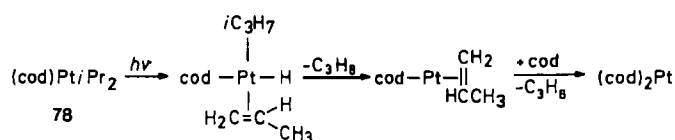


Alkylverbindungen von Palladium und Platin sind sehr lichtbeständig, solange sie in Kohlenwasserstoffen gelöst sind. In chlorhaltigen Solventien hingegen läßt sich Alkyl

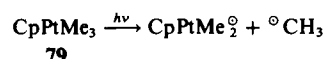
gegen Halogen austauschen. Für die Photolyse des Komplexes **77** wird aufgrund von CIDNP-Experimenten ein radikalischer Mechanismus vorgeschlagen<sup>[202]</sup>.



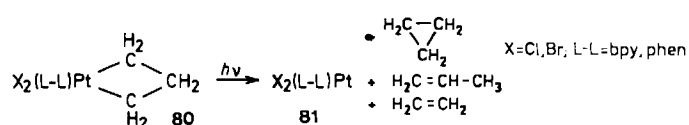
Erstaunlicherweise verläuft die Photolyse von *cis*-L<sub>2</sub>Pt*n*Bu<sub>2</sub> ebenfalls radikalisch und nicht über eine β-Wasserstoff-Eliminierung wie bei thermischer Reaktionsführung<sup>[203]</sup>. UV-Bestrahlung von (cod)Pt*i*Pr<sub>2</sub> **78** in 1,5-Cyclooctadien (cod) führt zu (cod)<sub>2</sub>Pt<sup>[22]</sup>. Obwohl der Mechanismus dieser Reaktion nicht näher untersucht wurde, erscheint als Primärschritt eine photoinduzierte β-Wasserstoff-Eliminierung plausibel.



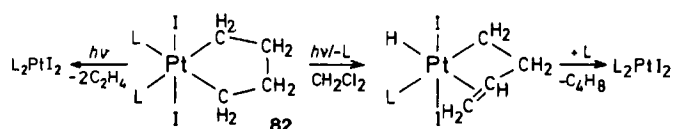
Der Trimethylkomplex **79** wird unter homolytischer Spaltung der Pt–CH<sub>3</sub>-Bindungen und Bildung von Methan photodesalkyliert; die Zusammensetzung des metallhaltigen Produkts ist noch nicht geklärt<sup>[204]</sup>.



Methylradikale lassen sich während der Reaktion ESR-spektroskopisch und durch Abfangreaktionen nachweisen; α-Wasserstoffabstraktion und Radikaldimerisierung sind zu vernachlässigen. Bei der Methanbildung liefern Cyclopentadienylligand, Methylgruppen und Solvens den Wasserstoff. Interessant ist auch die Photolyse des Metallacyclus **80**<sup>[205, 206]</sup>, weil derartige viergliedrige Ringsysteme als Zwischenstufen bei der Olefin-Metathese angesehen werden. Für den Reaktionsablauf wird eine simultane Spaltung der Platin-Kohlenstoff- und Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen diskutiert, bei der Cyclopropan und Ethen entstehen können. Die Bildung von Propen scheint auf einer Wasserstoff-Übertragung zwischen benachbarten Methylengruppen zu beruhen, könnte aber auch auf eine β-Wasserstoff-Eliminierung zurückzuführen sein, bei der intermediär ein η<sup>3</sup>-Allyl(hydrido)komplex entsteht, der unter Abspaltung von Propen in **81** übergeht. Bei der Stabilisierung der Zwischenstufen kommt dem Lösungsmittel große Bedeutung zu.

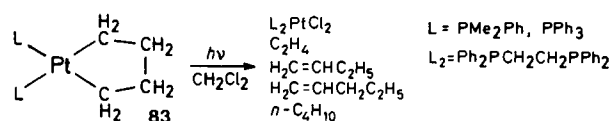


Bei der Photolyse des fünfgliedrigen Metallacyclus **82** in Dichlormethan entstehen ausschließlich 1-Buten und Ethen<sup>[206]</sup>.

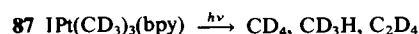
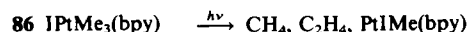
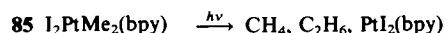
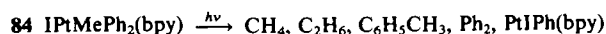


Während die Bildung von Ethen auf eine photoinduzierte Ringfragmentierung zurückgeführt wird, entsteht 1-Buten durch photoinduzierte β-Wasserstoff-Eliminierung, wie dies auch bei der Thermolyse der verwandten Nickelkomplexe L<sub>3</sub>NiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (L = PR<sub>3</sub>, PAryl<sub>3</sub>) beobachtet wird<sup>[207]</sup>.

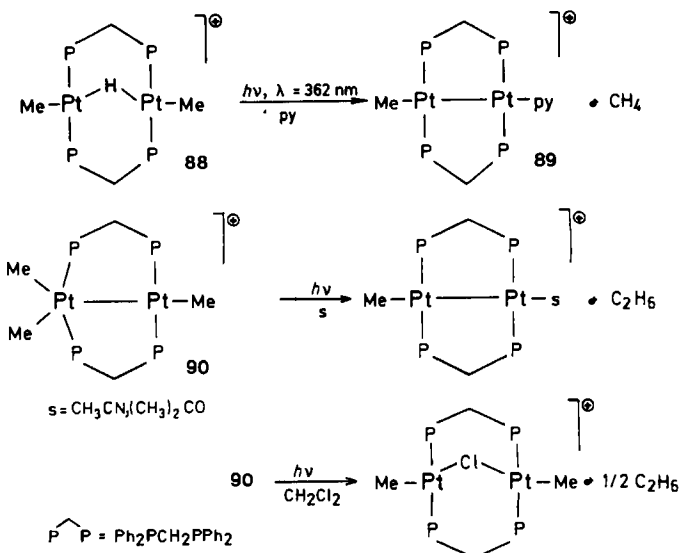
Der photoinduzierte Abbau der Platin(II)-Komplexe **83** führt unter gleichzeitiger Homolyse und β-Wasserstoff-Eliminierung zu Olefinen und *n*-Butan.



Die Bildung von 1-Pentan soll durch das Solvens bewirkt werden, das für die Desalkylierungsreaktion einen Methylenliganden bereitstellt, der die Ringvergrößerung herbeiführt.



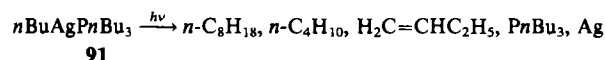
Die Komplexe **84–87** lassen sich mit Hilfe von UV-Licht in Dichlormethan photodesalkylieren<sup>[208]</sup>. Unabhängig von der Anzahl der Alkylgruppen werden die Platin-Kohlenstoff-Bindungen gespalten. Die Methylradikale stabilisieren sich durch Wasserstoffabstraktion von Methylgruppen, anderen Liganden und dem Solvens.



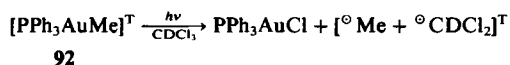
Die Photolyse von **88** in Pyridin führt zu Alkan-Eliminierung und Bildung von **89**, während **90** in Acetonitril, Aceton oder Dichlormethan bevorzugt unter Reduktion von Pt Ethan abspalte<sup>[209]</sup>.

### 3.8. Photoreaktionen an Alkylkomplexen von Silber und Gold

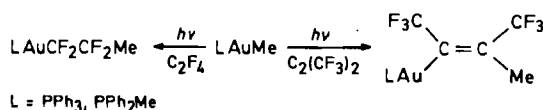
Die Photochemie von Alkylkomplexen mit Metallen der ersten Nebengruppe ist kaum entwickelt. **91** ist ein gutes Beispiel dafür, daß bei manchen Komplexen trotz verfügbarem  $\beta$ -Wasserstoff bei der UV-Bestrahlung der homolytische Metall-Kohlenstoff-Bindungsbruch stattfindet<sup>[210]</sup>.



Auch die Photolyse der analogen Gold(I)-Verbindung **92** verläuft radikalisch<sup>[211]</sup>. Nach CIDNP-Untersuchungen geht das Molekül bei der UV-Bestrahlung zunächst in einen angeregten Singulettzustand über, erreicht dann durch „intersystem crossing“ einen angeregten Triplettzustand und reagiert aus diesem heraus mit dem Solvens  $\text{CDCl}_3$ . Die Methylradikale können Folgereaktionen eingehen, wobei  $\text{CH}_3\text{D}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_3\text{CDCl}_2$  und  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  entstehen.

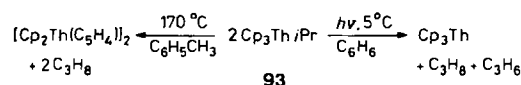


Potentielle Liganden wie die Fluoralkene  $\text{C}_2\text{F}_4$ ,  $\text{C}_3\text{F}_6$  und  $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$  sowie Hexafluorbutin lassen sich photochemisch in die Au-C-Bindung einschieben<sup>[212]</sup>.

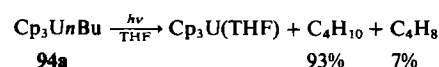


### 3.9. Photoreaktionen an Alkylkomplexen von Thorium und Uran

Der Unterschied zwischen thermischer und photochemischer Reaktionsführung wird bei der Desalkylierung von **93** deutlich<sup>[213]</sup>. Während die thermische Zersetzung radikalisch abläuft<sup>[214]</sup>, wird bei der photochemischen Desalkylierung  $\beta$ -Wasserstoff eliminiert. Die hierzu am Metall erforderliche freie Koordinationsstelle wird vermutlich durch lichtinduziertes „ring slippage“ ( $\eta^5 \rightarrow \eta^3$ ) eines Cyclopentadienylliganden bereitgestellt.



Im Unterschied zur Photolyse von **93** verläuft die der sehr ähnlichen Uranverbindungen  $\text{Cp}_3\text{UR}$  ( $\text{R} = i\text{Pr}$ ,  $n\text{Bu}$ ) **94** in Tetrahydrofuran (THF) nicht über eine  $\beta$ -Wasserstoff-Eliminierung des Alkyliganden, sondern fast ausschließlich radikalisch<sup>[215, 216]</sup>.



Der zur Alkanbildung benötigte Wasserstoff stammt von den Cyclopentadienylliganden, aber auch vom Solvens. Der unerwartete Reaktionsverlauf wird auf das unterschiedliche Redoxpotential



zurückgeführt; Uran(IV) läßt sich wesentlich leichter reduzieren als Thorium(IV). Ein anderer Grund könnte aber auch sein, daß der für eine freie Koordinationsstelle am Metall sorgende „ring slippage“-Mechanismus im Uran-komplex nicht abläuft.

## 4. Zusammenfassung und Ausblick

Der nun beendete Streifzug durch die Photochemie von Alkyl-Übergangsmetallkomplexen macht deutlich, daß dieser noch junge Zweig der Organometall-Chemie vielseitige Möglichkeiten für die präparative Chemie eröffnet. Der Hauptvorteil der photochemischen gegenüber der thermischen Reaktionsführung besteht darin, daß sich Reaktionen bei beliebigen Temperaturen auslösen und spektroskopisch verfolgen lassen. Eine ganze Reihe hochreaktiver Verbindungen und Fragmente wie Alken(hydrido)- und Alkyliden(hydrido)komplexe, freie Carbene und Alkylradikale können in situ kontinuierlich erzeugt und für präparative oder katalytische Reaktionen genutzt werden.

Ein Hauch von „Alchemie“ haftet der photochemischen Methode allerdings insofern an, als bei vielen Alkylkomplexen noch zu wenig darüber bekannt ist, was sich nach der Absorption eines Lichtquants im betroffenen Molekül abspielt und welche physikalischen Prozesse auf dem Weg zum chemischen Primärprodukt durchlaufen werden. Da schon geringfügige elektronische Veränderungen im Komplex, Variation des Lösungsmittels oder der Wellenlängen des eingestrahnten Lichts völlig unterschiedliche Reaktionsabläufe bewirken können, müssen sehr sensible und leicht beeinflussbare Prozesse vorliegen. Die kombinierte Anwendung physikalischer Methoden, z. B. Blitzlicht-Photolyse, ESR-, NMR- (CIDNP) und IR-Spektroskopie, sind geeignete Maßnahmen, um „mehr Licht in die Primär- und Sekundärprozesse“ zu bringen. In Zukunft wird auch der selektiven Anregung der Moleküle durch monochromatische Strahlung (Laser) noch mehr Bedeutung geschenkt werden müssen. Auch die Theoretiker sind gefordert! Berechnungen an geeigneten Modellverbindungen werden vielleicht eines Tages Vorhersagen über den zu erwartenden Reaktionsablauf einer Photodesalkylierung ermöglichen.

Was dürfen die präparativ arbeitenden Chemiker erwarten? Eine ganze Reihe attraktiver Alkyl-Übergangsmetallkomplexe hält derzeit noch einen Dornröschen-Schlaf und wartet nur darauf, vom UV-Licht geweckt zu werden. Die an den Alkylkomplexen gewonnenen Erkenntnisse sollten auch auf andere  $\sigma$ -Organokomplexe wie Acyl- oder Aryl-Koordinationsverbindungen anwendbar sein, die bisher noch wenig untersucht wurden. In diesem Zusammenhang hervorzuheben ist die Photolyse des Arylkomplexes  $\text{Cp}_2\text{ZrPh}_2$ <sup>[217]</sup>, bei der die erzeugten  $\text{Cp}_2\text{Zr}$ -Fragmente für eine Vielzahl präparativer Umsetzungen genutzt werden können<sup>[218]</sup>.

Meinen Mitarbeitern sei für den tatkräftigen Einsatz, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung gedankt.

Eingegangen am 7. Mai 1984 [A 508]

- [1] E. Frankland, *J. Chem. Soc.* 2 (1849) 263; *Justus Liebigs Ann. Chem.* 71 (1849) 171, 213; 85 (1853) 329; 95 (1855) 28.
- [2] H. H. Jaffé, G. O. Doak, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 196.
- [3] T. S. Piper, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 3 (1956) 104.
- [4] K. Clauss, C. Beerman, *Angew. Chem.* 71 (1959) 627.
- [5] P. S. Bratermann, R. J. Cross, *Chem. Soc. Rev.* 2 (1973) 271.
- [6] M. C. Baird, *J. Organomet. Chem.* 64 (1974) 289.
- [7] G. Wilkinson, *Pure Appl. Chem.* 30 (1972) 627; *Chimia* 27 (1973) 165.
- [8] C. S. Cundy, M. F. Lappert, R. Pearce, *J. Organomet. Chem.* 59 (1973) 161.
- [9] P. J. Davidson, M. F. Lappert, R. Pearce, *Acc. Chem. Res.* 7 (1974) 209; *Chem. Rev.* 76 (1976) 219.
- [10] R. R. Schrock, G. W. Parshall, *Chem. Rev.* 76 (1976) 243.
- [11] J. Holton, M. F. Lappert, R. Pearce, P. I. W. Yarrow, *Chem. Rev.* 83 (1983) 135.
- [12] O. Müller, G. Müller, *Biochem. Z.* 336 (1962) 299.
- [13] D. Dolphin, A. W. Johnson, R. Rodrigo, N. Shaw, *Pure Appl. Chem.* 7 (1963) 539.
- [14] J. M. Pratt, *J. Chem. Soc.* 1964, 5154.
- [15] J. M. Pratt, B. R. D. Whitear, *J. Chem. Soc. A* 1971, 253.
- [16] C. Fontaine, K. N. V. Duong, C. Merienne, A. Gaudemer, C. Giannotti, *J. Organomet. Chem.* 38 (1972) 167.
- [17] H. deVries, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 80 (1961) 866.
- [18] B. K. Bower, H. G. Tennent, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 2512.
- [19] E. O. Fischer, J. Müller, *Z. Naturforsch.* B 17 (1962) 776; B 18 (1963) 413, 1137.
- [20] E. O. Fischer, J. Müller, *Chem. Ber.* 96 (1963) 3217.
- [21] E. O. Fischer, J. Müller, *J. Organomet. Chem.* 1 (1963/64) 89, 464; 5 (1966) 275.
- [22] J. Müller, P. Göser, *Angew. Chem.* 79 (1967) 380; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 364.
- [23] L. Mond, C. Langer, *J. Chem. Soc.* 59 (1891) 1090.
- [24] W. Strohmeier, *Angew. Chem.* 76 (1964) 873; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 730.
- [25] E. A. Koerner von Gustorf, F. W. Grevels, *Fortschr. Chem. Forsch.* 13 (1969) 366.
- [26] E. W. Abel, F. G. A. Stone, *Q. Rev. Chem. Soc.* 24 (1970) 498.
- [27] M. Wrighton, *Chem. Rev.* 74 (1974) 401.
- [28] E. A. Koerner von Gustorf, L. H. G. Leenders, I. Fischler, R. N. Perutz, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 19 (1976) 65.
- [29] G. L. Geoffroy, M. S. Wrighton: *Organometallic Photochemistry*, Academic Press, New York 1979.
- [30] D. L. S. Brown, J. A. Connor, H. A. Skinner, *J. Organomet. Chem.* 81 (1974) 403.
- [31] R. B. Hitam, K. A. Mahmoud, A. J. Rest, *Coord. Chem. Rev.* 55 (1984) 1.
- [32] H. G. Alt, M. E. Eichner, *Angew. Chem.* 94 (1982) 77; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 78; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 121.
- [33] K. A. Mahmoud, A. J. Rest, H. G. Alt, M. E. Eichner, B. M. Jansen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 175.
- [34] R. J. Kazlauskas, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1727; 104 (1982) 6005.
- [35] H. G. Alt, K. A. Mahmoud, A. J. Rest, *Angew. Chem.* 95 (1983) 569; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 544; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 803.
- [36] K. A. Mahmoud, A. J. Rest, H. G. Alt, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 187.
- [37] H. G. Alt, K. A. Mahmoud, A. J. Rest, *J. Organomet. Chem.* 243 (1983) C5.
- [38] Z. Dawoodi, M. L. H. Green, V. S. B. Mtetwa, K. Prout, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 802.
- [39] R. B. Cracknell, A. G. Orpen, J. L. Spencer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 326.
- [40] K. A. Mahmoud, A. J. Rest, H. G. Alt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1011.
- [41] A. Hudson, M. F. Lappert, P. W. Lednor, B. K. Nicholson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 966.
- [42] P. C. Wailes, R. S. P. Coutts, H. Weigold: *Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium, and Hafnium*, Academic Press, New York 1974.
- [43] M. D. Rausch, W. H. Boon, H. G. Alt, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 295 (1977) 103.
- [44] U. Zucchini, E. Albizzati, U. Giannini, *J. Organomet. Chem.* 26 (1971) 357.
- [45] D. G. H. Ballard, P. W. van Lienden, *Makromol. Chem.* 154 (1972) 177.
- [46] H. Alt, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 5936.
- [47] M. D. Rausch, W. H. Boon, H. G. Alt, *J. Organomet. Chem.* 141 (1977) 299.
- [48] H. G. Alt, M. D. Rausch, *Z. Naturforsch.* B 30 (1975) 813.
- [49] W. H. Boon, M. D. Rausch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 397.
- [50] R. W. Harrigan, G. S. Hammond, H. B. Gray, *J. Organomet. Chem.* 81 (1974) 79.
- [51] C. H. Bamford, R. J. Puddephatt, D. M. Slater, *J. Organomet. Chem.* 159 (1978) C31.
- [52] E. Samuel, P. Millard, C. Giannotti, *J. Organomet. Chem.* 142 (1977) 289.
- [53] M. Pankowski, E. Samuel, *J. Organomet. Chem.* 221 (1981) C21.
- [54] E. Samuel, C. Giannotti, *J. Organomet. Chem.* 113 (1976) C17.
- [55] P. W. N. M. van Leeuwen, H. van der Heijden, C. F. Roobeek, J. H. G. Frijns, *J. Organomet. Chem.* 209 (1981) 169.
- [56] E. Samuel, H. G. Alt, D. C. Hrnčir, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* 113 (1976) 331.
- [57] A. Hudson, M. F. Lappert, R. Pichon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 374.
- [58] J. C. W. Chien, J.-C. Wu, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1180.
- [59] J. H. Wengrovius, R. R. Schrock, *J. Organomet. Chem.* 205 (1981) 319.
- [60] H. G. Alt, F. P. di Sanzo, M. D. Rausch, P. Uden, *J. Organomet. Chem.* 107 (1976) 257.
- [61] G. J. Erskine, D. A. Wilson, J. D. McCowan, *J. Organomet. Chem.* 114 (1976) 119.
- [62] G. J. Erskine, J. Hartgerink, E. L. Weinberg, J. D. McCowan, *J. Organomet. Chem.* 170 (1979) 51.
- [63] B.-H. Chang, H.-S. Tung, C. H. Brubaker, Jr., *Inorg. Chim. Acta* 51 (1981) 143.
- [64] G. A. Razuvaev, V. P. Mar'in, O. N. Drushkov, L. I. Vyshinskaya, *J. Organomet. Chem.* 231 (1982) 125.
- [65] M. Herberhold, R. Klein, H. G. Alt, *Isr. J. Chem.* 15 (1976/77) 206.
- [66] J. L. Atwood, K. E. Stone, H. G. Alt, D. C. Hrnčir, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* 96 (1975) C4; 132 (1977) 367.
- [67] G. Fachinetti, C. Floriani, F. Marchetti, S. Merlino, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 522.
- [68] G. Fachinetti, G. Fochi, C. Floriani, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 1946.
- [69] J. L. Atwood, W. E. Hunter, H. Alt, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 2454.
- [70] J. L. Atwood, W. E. Hunter, G. Fachinetti, C. Floriani, *J. Organomet. Chem.* 204 (1981) 67.
- [71] A. Famili, M. F. Farona, S. Thanedar, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 435.
- [72] E. Samuel, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 6263.
- [73] J. L. Atwood, W. E. Hunter, D. C. Hrnčir, E. Samuel, H. Alt, M. D. Rausch, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 1757.
- [74] G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel: *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 3, Pergamon Press, Oxford 1982, S. 719.
- [75] P. R. Sharp, R. R. Schrock, *J. Organomet. Chem.* 171 (1979) 43.
- [76] C. D. Wood, S. J. McLain, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3210.
- [77] L. W. Messerle, P. Jennische, R. R. Schrock, G. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6744.
- [78] D. F. Foust, M. D. Rausch, E. Samuel, *J. Organomet. Chem.* 193 (1980) 209.
- [79] D. F. Foust, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* 226 (1982) 47.
- [80] G. A. Razuvaev, V. P. Mar'in, S. P. Korneva, L. I. Vyshinskaya, V. K. Cherkasov, D. N. Druzhkov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 231 (1976) 626.
- [81] G. A. Razuvaev, V. P. Mar'in, Yu. A. Andrianov, *J. Organomet. Chem.* 174 (1979) 67.
- [82] M. E. Eichner, H. G. Alt, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* 264 (1984) 309.
- [83] R. A. Jones, G. Wilkinson, A. M. R. Galas, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 926.
- [84] E. A. Mintz, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* 171 (1979) 345.
- [85] M. Ephritikhine, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 926.
- [86] S. M. B. Costa, A. R. Dias, F. J. S. Pina, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1981, 314.
- [87] N. J. Cooper, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 761; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1979, 1121.
- [88] M. Canestrari, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 913.
- [89] J. C. Green, S. E. Jackson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 1698.
- [90] M. J. Bennett, R. Mason, *Proc. Chem. Soc. London* 1963, 273.
- [91] C. Lewis, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7768.
- [92] M. Cousins, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc.* 1963, 889.
- [93] M. L. H. Green, P. L. I. Nagy, *J. Chem. Soc.* 1963, 189.
- [94] M. L. H. Green, A. N. Stear, *J. Organomet. Chem.* 1 (1964) 230.
- [95] R. B. King, A. Fronzaglia, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 709.



- [96] F. A. Cotton, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 1339.
- [97] B. Klein, R. J. Kazlauskas, M. S. Wrighton, *Organometallics* 1 (1982) 1338.
- [98] R. S. Severson, A. Wojcicki, *J. Organomet. Chem.* 157 (1978) 173.
- [99] R. B. King, M. B. Bisnette, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 1267; *Inorg. Chem.* 4 (1965) 486.
- [100] H. G. Alt, M. E. Eichner, *J. Organomet. Chem.* 212 (1981) 397.
- [101] H. G. Alt, M. E. Eichner, B. M. Jansen, *Angew. Chem.* 94 (1982) 868; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 861; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1826.
- [102] H. G. Alt, M. E. Eichner, *Angew. Chem.* 94 (1982) 216; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 205.
- [103] H. G. Alt, *J. Organomet. Chem.* 124 (1977) 167.
- [104] H. G. Alt, Habilitationsschrift, Universität Bayreuth 1979.
- [105] M. D. Rausch, T. E. Gismondi, H. G. Alt, J. A. Schwärzle, *Z. Naturforsch. B32* (1977) 998.
- [106] K. A. Mahmoud, R. Narayanaswamy, A. J. Rest, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1981, 2199.
- [107] R. B. Hitam, R. H. Hooker, K. A. Mahmoud, R. Narayanaswamy, A. J. Rest, *J. Organomet. Chem.* 222 (1981) C9.
- [108] R. H. Hooker, A. J. Rest, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 761.
- [109] K. A. Mahmoud, A. J. Rest, I. Whitwell, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [110] E. Samuel, M. D. Rausch, T. E. Gismondi, E. A. Mintz, C. Giannotti, *J. Organomet. Chem.* 172 (1979) 309.
- [111] D. R. Tyler, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 2257.
- [112] K. W. Barnett, P. M. Treichel, *Inorg. Chem.* 6 (1967) 294.
- [113] A. J. Hart-Davis, R. J. Mawby, *J. Chem. Soc. A* 1969, 2403.
- [114] K. W. Barnett, D. L. Beach, T. G. Pollmann, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 9 (1973) 131.
- [115] M. J. Mays, S. M. Pearson, *J. Chem. Soc. A* 1968, 2291.
- [116] H. G. Alt, J. A. Schwärzle, *J. Organomet. Chem.* 162 (1978) 45.
- [117] T. A. George, C. D. Sterner, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 165.
- [118] H. G. Alt, J. A. Schwärzle, C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* 153 (1978) C7.
- [119] C. G. Kreiter, K. Nist, H. G. Alt, *Chem. Ber.* 114 (1981) 1845.
- [120] R. Talay, D. Rehder, *Z. Naturforsch. B36* (1981) 451.
- [121] H. G. Alt, *J. Organomet. Chem.* 127 (1977) 349.
- [122] H. G. Alt, *Angew. Chem.* 88 (1976) 800; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 759.
- [123] H. G. Alt, *Chem. Ber.* 110 (1977) 2862.
- [124] H. G. Alt, W. Stadler, *Z. Naturforsch. B32* (1977) 144.
- [125] M. Green, J. Z. Nyathi, C. Scott, F. G. A. Stone, A. J. Welch, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 1067.
- [126] J. L. Davidson, M. Green, J. Z. Nyathi, C. Scott, F. G. A. Stone, A. J. Welch, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 714.
- [127] H. G. Alt, *Z. Naturforsch. B32* (1977) 1139.
- [128] J. L. Davidson, M. Green, F. G. A. Stone, A. J. Welch, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 738.
- [129] J. L. Davidson, M. Green, F. G. A. Stone, A. J. Welch, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 2044.
- [130] P. L. Watson, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2055.
- [131] W. I. Bailey, Jr., F. A. Cotton, J. D. Jamerson, J. R. Kolb, *J. Organomet. Chem.* 121 (1976) C23.
- [132] D. S. Ginley, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 3533.
- [133] D. S. Ginley, C. R. Bock, M. S. Wrighton, *Inorg. Chim. Acta* 23 (1977) 85.
- [134] R. J. Klingler, W. M. Butler, M. D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5034.
- [135] W. I. Bailey, Jr., D. M. Collins, F. A. Cotton, *J. Organomet. Chem.* 135 (1977) C53.
- [136] W. I. Bailey, Jr., M. H. Chisholm, F. A. Cotton, L. A. Rankel, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5764.
- [137] S. A. R. Knox, R. F. D. Stansfield, F. G. A. Stone, M. J. Winter, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 221.
- [138] J. S. Bradley, *J. Organomet. Chem.* 150 (1978) C1.
- [139] D. S. Ginley, C. R. Bock, M. S. Wrighton, B. Fischer, D. L. Tipton, R. Bau, *J. Organomet. Chem.* 157 (1978) 41.
- [140] R. F. Gerlach, D. N. Duffy, M. D. Curtis, *Organometallics* 2 (1983) 1172.
- [141] R. B. King, P. N. Kapoor, *J. Organomet. Chem.* 18 (1969) 357.
- [142] B. L. Booth, R. G. Hargreaves, *J. Chem. Soc. A* 1970, 308.
- [143] D. S. Edwards, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6806.
- [144] D. S. Edwards, L. V. Biondi, J. W. Ziller, M. R. Churchill, R. R. Schrock, *Organometallics* 2 (1983) 1505.
- [145] R. I. Mink, J. J. Welter, P. R. Young, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6928.
- [146] H. G. Alt, M. Herberhold, M. D. Rausch, B. H. Edwards, *Z. Naturforsch. B34* (1979) 1070.
- [147] R. J. Kazlauskas, M. S. Wrighton, *Organometallics* 1 (1982) 602.
- [148] K. A. Mahmoud, A. J. Rest, H. G. Alt, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, im Druck.
- [149] H. Lehmkuhl, J. Grundke, R. Benn, G. Schroth, R. Mynott, *J. Organomet. Chem.* 217 (1981) C5.
- [150] H. Lehmkuhl, J. Grundke, R. Mynott, *Chem. Ber.* 116 (1983) 159.
- [151] D. J. Fettes, R. Narayanaswamy, A. J. Rest, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1981, 2311.
- [152] W. Gerhartz, G. Ellerhorst, P. Dahler, P. Eilbracht, *Liebigs Ann. Chem.* 1980, 1296.
- [153] A. N. Nesmeyanov, G. G. Aleksandrov, N. G. Bokii, I. B. Zlotina, Yu. T. Struchkov, N. E. Kolobova, *J. Organomet. Chem.* 111 (1976) C9.
- [154] P. M. Treichel, R. L. Shubkin, K. W. Barnett, D. Reichard, *Inorg. Chem.* 5 (1966) 1177.
- [155] S. R. Su, A. Wojcicki, *J. Organomet. Chem.* 27 (1971) 231.
- [156] M. Green, D. J. Westlake, *J. Chem. Soc. A* 1971, 367.
- [157] A. Wojcicki, *J. Organomet. Chem.* 27 (1971) 95.
- [158] P. Reich-Rohrwig, A. Wojcicki, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 2457.
- [159] A. Davison, N. Martinez, *J. Organomet. Chem.* 74 (1974) C17.
- [160] H. Brunner, J. Strutz, *Z. Naturforsch. B29* (1974) 446.
- [161] T. C. Flood, F. J. di Santi, D. L. Miles, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 1910.
- [162] A. C. Gingell, A. J. Rest, *J. Organomet. Chem.* 99 (1975) C27.
- [163] C. R. Folkes, A. J. Rest, *J. Organomet. Chem.* 136 (1977) 355.
- [164] T. G. Attig, R. G. Teller, S.-M. Wu, R. Bau, A. Wojcicki, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 619.
- [165] H. G. Alt, M. E. Eichner, B. M. Jansen, U. Thewalt, *Z. Naturforsch. B37* (1982) 1109.
- [166] T. C. Flood, K. D. Campbell, H. H. Downs, S. Nakanishi, *Organometallics* 2 (1983) 1590.
- [167] O. A. Gansow, A. R. Burke, W. D. Vernon, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 5817.
- [168] T. Blackmore, M. I. Bruce, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974, 106.
- [169] A. Nakamura, N. Hagihara, *Nippon Kagaku Zasshi* 84 (1963) 344.
- [170] M. I. Bruce, R. C. F. Gardner, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1979, 906.
- [171] M. I. Bruce, F. G. A. Stone, B. J. Thomson, *J. Organomet. Chem.* 77 (1974) 77.
- [172] J. L. Davidson, M. Shiralian, L. Manojlović-Muir, K. W. Muir, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 30.
- [173] J. E. Guerschais, F. le Floch-Perennou, Y. F. Petillon, A. N. Keith, L. Manojlović-Muir, K. W. Muir, D. W. A. Sharp, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 410.
- [174] J. L. Davidson, D. W. A. Sharp, *J. Chem. Soc.* 1975, 2283.
- [175] C. J. May, W. A. G. Graham, *J. Organomet. Chem.* 234 (1982) C49.
- [176] Y. C. Lin, J. C. Calabrese, S. S. Wreford, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1679.
- [177] J. M. Pratt: *The Inorganic Chemistry of Vitamin B<sub>12</sub>*, Academic Press, New York 1972.
- [178] D. G. Brown, *Prog. Inorg. Chem.* 18 (1973) 177.
- [179] G. N. Schrauzer, *Angew. Chem.* 88 (1976) 465; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 417.
- [180] G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel: *Comprehensive Organometallic Chemistry Bd. 5*, Pergamon Press, Oxford 1982, S. 113.
- [181] G. N. Schrauzer, L. P. Lee, J. W. Sibert, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 2997.
- [182] J. Halpern, F. T. T. Ng, G. L. Rempel, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 7124.
- [183] K. N. Joblin, A. W. Johnson, M. F. Lappert, B. K. Nickolson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 441.
- [184] P. Maillard, J. C. Massot, C. Giannotti, *J. Organomet. Chem.* 159 (1978) 219.
- [185] P. Maillard, C. Giannotti, *J. Organomet. Chem.* 182 (1979) 225.
- [186] J. F. Endicott, G. J. Farraudi, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 243.
- [187] G. N. Schrauzer, J. W. Sibert, R. J. Windgassen, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 6681.
- [188] G. N. Schrauzer, J. H. Grate, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 541.
- [189] G. N. Schrauzer, W. J. Michaely, R. J. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 2024.
- [190] Y. Murakami, Y. Aoyama, K. Tokunaga, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 15 (1979) 7.
- [191] F. S. Kennedy, T. Buckman, J. M. Wood, *Biochim. Biophys. Acta* 177 (1969) 661.
- [192] R. T. Taylor, L. Smucker, M. L. Hanna, J. Gill, *Arch. Biochem. Biophys.* 156 (1973) 521.
- [193] C. Giannotti, C. Fontaine, B. Septe, *J. Organomet. Chem.* 71 (1974) 107.
- [194] C. Giannotti, C. Fontaine, A. Chiaroni, C. Riche, *J. Organomet. Chem.* 113 (1976) 57.
- [195] C. Y. Mok, J. F. Endicott, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 1276; 100 (1978) 123.
- [196] G. Costa, G. Mestroni, G. Pellizer, *J. Organomet. Chem.* 15 (1968) 187.
- [197] A. Vogler, R. Hirschmann, *Z. Naturforsch. B31* (1976) 1082.
- [198] J. R. Sheats, H. M. McConnell, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 7091.
- [199] J. M. Brown, J. A. Conneely, K. Mertis, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 1974, 905.
- [200] A. Emad, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* 191 (1980) 313.

- [201] J. Thompson, M. C. Baird, *Can. J. Chem.* 48 (1970) 3443; *Inorg. Chim. Acta* 12 (1975) 105.
- [202] P. W. N. M. van Leeuwen, C. F. Roobeek, R. Huis, *J. Organomet. Chem.* 142 (1977) 233.
- [203] G. M. Whitesides, J. F. Gausch, E. R. Stedronsky, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 5258.
- [204] O. Hackelberg, A. Wojcicki, *Inorg. Chim. Acta* 44 (1980) L63.
- [205] G. Phillips, R. J. Puddephatt, C. F. H. Tipper, *J. Organomet. Chem.* 131 (1977) 467.
- [206] D. C. L. Perkins, R. J. Puddephatt, C. F. H. Tipper, *J. Organomet. Chem.* 154 (1978) C 16; 191 (1980) 481.
- [207] M. P. Brown, A. Hollings, K. J. Houston, R. J. Puddephatt, M. Rashidi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 786.
- [208] D. C. L. Perkins, R. J. Puddephatt, C. F. H. Tipper, *J. Organomet. Chem.* 166 (1979) 261.
- [209] R. H. Hill, R. J. Puddephatt, *Organometallics* 2 (1983) 1472.
- [210] G. M. Whitesides, D. E. Bergbreiter, P. E. Kendall, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 2806.
- [211] P. W. N. M. van Leeuwen, R. Kaptein, R. Huis, C. F. Roobeek, *J. Organomet. Chem.* 104 (1976) C44.
- [212] C. M. Mitchel, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1972, 102.
- [213] D. G. Kalina, T. J. Marks, W. A. Wachter, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 3877.
- [214] T. J. Marks, W. A. Wachter, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 703.
- [215] E. Klahne, C. Giannotti, H. Marquet-Ellis, G. Folcher, R. D. Fischer, *J. Organomet. Chem.* 201 (1980) 399.
- [216] M. Burton, H. Marquet-Ellis, G. Folcher, C. Giannotti, *J. Organomet. Chem.* 229 (1982) 21.
- [217] G. Erker, *J. Organomet. Chem.* 134 (1977) 189.
- [218] G. Erker, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 103.

## Chirale Makrocyclen als Reagentien und Katalysatoren\*\*

Von Richard M. Kellogg\*

Natürliche und synthetische Ionophore komplexieren Gast-Ionen über nicht-kovalente Bindungen. Diese Komplexbildung erinnert – zumindest oberflächlich – an die Wechselwirkung von Enzymen bzw. ihren aktiven Zentren mit Substraten. Ionophore als Enzym-Analoga zu betrachten ist noch mehr gerechtfertigt, wenn sie funktionelle Gruppen tragen, die mit dem Gastmolekül reagieren können. Es gelang uns, in einen chiralen Makrocyclen, der ein schwacher Ionophor ist, ein 1,4-Dihydropyridin mit Eigenschaften des Coenzym NADH einzubauen. Die künstlichen Hydrogenasen unterscheiden in voraussagbarer Weise zwischen den prochiralen Seiten von Carbonylverbindungen. Bei der Entwicklung dieser Enzymmodelle fanden wir eine allgemein anwendbare Methode zur Synthese von Makrocyclen, die sich außergewöhnliche chemische Eigenschaften des Cäsium-Ions zunutze macht. Die beschriebenen Makrocyclen dienen auch der Untersuchung zur Reaktionsweise von 3-Phosphoglycerinaldehyd-Dehydrogenase. Ferner erörtern wir eine neue Variante der Aldol-Kondensation unter Verwendung chiraler Templat-Verbindungen und eine neue Methode zur Übergangsmetallkatalysierten CC-Verknüpfung, bei der chirale Makrocyclen als Liganden für die Übergangsmetalle dienen.

### 1. Einleitung

Das heute zur Verfügung stehende Arsenal an Synthesemethoden und die Kenntnis von Reaktionsmechanismen, die zuverlässige Voraussagen über den Ausgang einer Umsetzung gestattet, haben den Chemiker zu einem Molekülbaumeister werden lassen. Er kann molekulare Katalysatoren maßschneidern, die ein Substrat einschließlich seiner Chiralität erkennen, die komplementär zur Struktur des Übergangszustandes der katalysierten Reaktion sind<sup>[1]</sup> und die schließlich die Reaktionsprodukte freisetzen und ihre aktive Form selbst regenerieren. Enzyme, Wunder der Natur, leisten all dies und noch einiges mehr, doch haben sie beängstigend komplizierte Strukturen. Es ist nicht besonders erstaunlich, daß Chemiker, die molekulare Katalysatoren synthetisieren möchten, zweierlei miteinander ver-

binden: Sie lassen sich vom Bau der Enzyme, besonders dem der aktiven Zentren, inspirieren, und sie bedienen sich der gewaltigen Menge chemischen Wissens, das anderen Quellen entstammt. Es ist unwahrscheinlich, daß die Produkte des Chemikers in irgendeiner Weise an die Komplexität der meisten Enzyme heranreichen, doch ist dies auch gar nicht notwendig. Welche auch immer die Quellen der Inspiration sein mögen, in jedem Falle muß eines beherrscht werden: die *nicht-kovalente Bindung*. Diese Forderung leitet sich aus der Überlegung ab, daß ein Katalysator („Enzymmodell“) wenigstens einige der Eigenschaften haben sollte, die nach der klassischen Michaelis-Menten-Theorie ein Enzym auszeichnen [Gl. (a)]<sup>[2]</sup>. Ähnlich einem Enzym soll der Katalysator einen Komplex mit dem Substrat bilden und es in einer definierten Orientierung fixieren. Dazu ist es notwendig, das Spiel mit den nicht-kovalenten Bindungen zu beherrschen.

[\*] Prof. Dr. R. M. Kellogg  
Department of Organic Chemistry, University of Groningen  
Zernikelaan, NL-9747 AG Groningen (Niederlande)

[\*\*] Erweiterter Vortrag anlässlich der „Middle Rhine Lecture Tour“ im November 1983.

