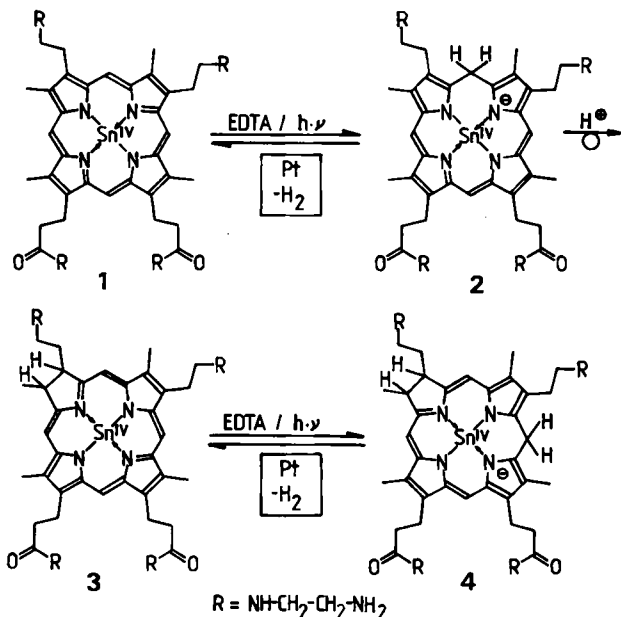


Wir führten die gleiche Photoreduktion mit  $5 \times 10^{-5}$  M Lösung von **1** in Gegenwart von kolloidalem Platin<sup>[5]</sup> ( $2 \times 10^{-5}$  mol/L) durch. Dabei wurde **1** ebenfalls zu **3**, nicht aber zum Isobacteriochlorin reduziert. Außerdem bildeten sich innerhalb einer Stunde bei pH 4 10–20 mL, bei pH 5 20–30 mL  $H_2$  pro Liter Lösung. Die Wasserstoffmenge war unabhängig von der Umwandlung **1** → **3**. Wir nehmen an, daß die Phlorine **2** und **4** gleichermaßen als hydrierzeugende Moleküle wirken. In Gegenwart von



*N,N'*-Dimethyl-4,4'-bipyridinium-dichlorid ( $10^{-3}$  mol/L) änderte sich die Wasserstoffmenge nur unwesentlich (20–40 mL). Bei höheren oder niedrigeren pH-Werten oder bei Ersatz von **1** durch das analoge Zinkporphyrinat entwickelte sich kein Wasserstoff. Nach mehreren Stunden wurde zunehmende Aggregation des Porphyrins **1** und des Chlorins **3** beobachtet. In derart gealterten Lösungen wurde kein Wasserstoff mehr erzeugt.

Das Schema skizziert die Reaktionsfolge, in der eine Reaktion der Chlorophyll-Biogenese (Porphyrinreduktion) mit einem Teilprozeß der Photosynthese (Wasserstoffbildung) verknüpft ist.

Eingegangen am 24. April 1981 [Z 980]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 193–197

- [3] W. I. White, R. A. Plane, *Bioinorg. Chem.* 4 (1974) 21; W. Krüger, Diplomarbeit, Technische Universität Braunschweig 1977.  
[4] J.-H. Fuhrhop, T. Lumbantobing, *Tetrahedron Lett.* 1970, 2815.  
[5] J. Kiwi, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 7214.

### Umpolung der Carbonylreaktivität über Acetoxyalkyl-Radikale\*\*

Von Bernd Giese\* und Ulrich Erfort

Aus Ketonen **6** lassen sich über Hydrazone **8** durch Mercurierung (**8** → **9**) und Reduktion (**9** → **7**) die nucleophilen Acetoxy-Radikale **7** erzeugen. Dadurch wird das Carbonyl-Kohlenstoffatom von einem Acceptor zu einem Donor umgepolt<sup>[5]</sup>. Bilden sich die Radikale **7** in Gegen-

[\*] Prof. Dr. B. Giese, U. Erfort  
Institut für Organische Chemie und Biochemie der  
Technischen Hochschule  
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

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

wart von Acrylonitril, dann entstehen analog zu den Reaktionen unsubstituierter Alkylquecksilbersalze<sup>[2]</sup> in einer Radikalkettenreaktion die Produkte **10** (siehe Tabelle 1).

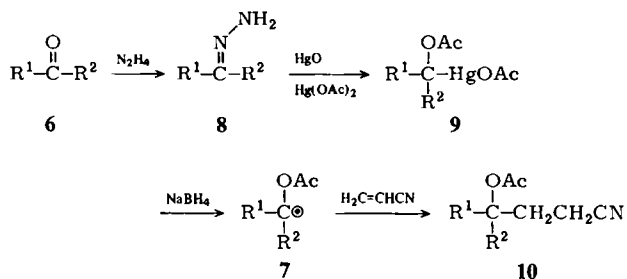


Tabelle 1. Synthese von **10** durch Mercurierung der Hydrazone (**8** → **9**) und Reduktion in Gegenwart von Acrylonitril (**9** → **10**).

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ausb. 8 → 9 [%]	Ausb. 9 → 10 [%]
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	71	70
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	61	65
CH <sub>3</sub>	<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	35	62
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	45	71
<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	14	33
	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —	54	72
	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> —	52	72

Bei der Mercurierung (**8** → **9**) und der radikalischen Kettenreaktion (**9** → **10**) betragen die Ausbeuten bis zu 72%. Erst zwei sperrige Isopropylgruppen senken die Ausbeuten auf 14 bzw. 33% (Tabelle 1). Diese CC-Verknüpfungen sind nicht auf Acrylonitril beschränkt, sondern lassen sich auch mit Alkenen durchführen, die Ester-, Keton-, Anhydrid-, Phenyl- oder Chlorsubstituenten tragen. Die Ausbeuten sind dabei um so größer, je rascher die Alkene mit nucleophilen Radikalen<sup>[7]</sup> reagieren.

Eingegangen am 2. April 1981 [Z 979]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 250–256

- [2] B. Giese, J. Meister, *Chem. Ber.* 110 (1977) 2588.  
[5] Zum Begriff „Umpolung“ vgl. D. Seebach, *Angew. Chem.* 91 (1979) 259; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 239.  
[7] B. Giese, J. Meixner, *Angew. Chem.* 92 (1980) 215; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 206; *Polym. Bull.* 2 (1980) 805.

### Stereoselektivität und relative Reaktivität bei der Reaktion von Organotitan- und -zirconium-Agentien mit Carbonylverbindungen\*\*

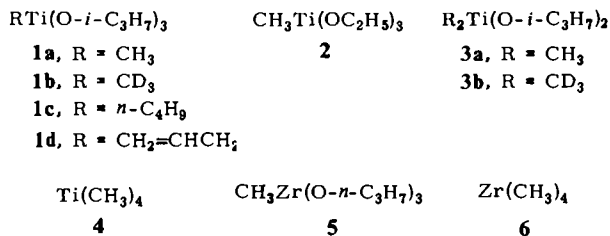
Von Manfred T. Reetz\*, Rainer Steinbach,  
Jürgen Westermann, Ralf Urz, Bernd Wenderoth  
und Roland Peter

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

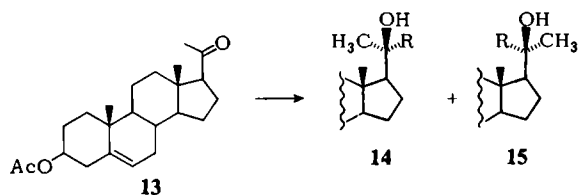
Die Addition von **1a**, **1c**, **2**, **4** und **5** an 2-Phenylpropanal führt bevorzugt zu den „Cram-Produkten“ (*erythro*:*threo* bis zu 93:7). Andere Zirconium-Agentien reagieren ähnlich, während die analogen Lithium- und Magnesium-Agentien weit geringere Diastereodifferenzierung zeigen ( $\approx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

[\*] Prof. Dr. M. T. Reetz, R. Steinbach, J. Westermann, R. Urz,  
B. Wenderoth, R. Peter  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

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

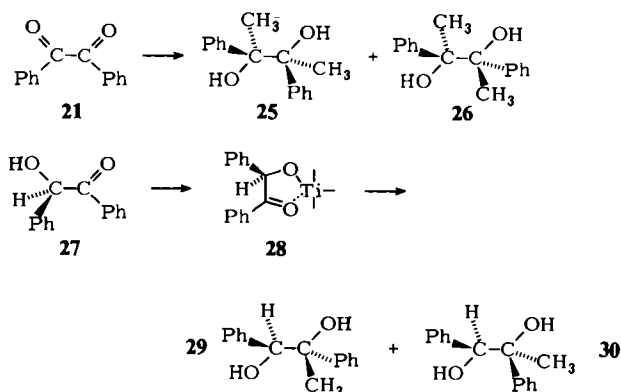


Asymmetrische Induktion beim Aufbau von Steroid-Seitenketten lässt sich besonders gut mit Titan-, nicht aber mit Zirconium-Agentien realisieren. **13** bildet mit **1d** oder **1b** die Diastereomere **14a** und **15a** bzw. **14b** und **15b** im Verhältnis >90:10 bzw. 96:4. Ferner geht ein von *O*-Methylöstron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



**a**, **R** = CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>; **b**, **R** = CD<sub>3</sub>

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



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

Die Geschwindigkeit der Addition an Ketone nimmt wie folgt ab: **4** ≈ **6** > **3** > **1a** ≈ **5**. Innerhalb der Titan-Serie gilt: Allyl > Methyl > *n*-Butyl. An sterisch stark gehinderte Verbindungen, bei denen Methylolithium, **1a** oder **5** versagen, addiert sich das *hochreaktive, aber wenig basische* Tetramethylzirconium **6**. Titan- oder Zirconium-Agentien reagie-

ren selektiv mit Carbonyl- in Gegenwart von Estergruppen, doch kann Lactonisierung eintreten.

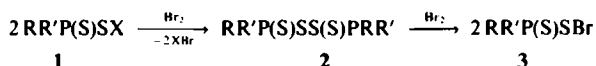
Eingegangen am 2. November 1981 [Z 994]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 257-268

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

## *O,O*-Dialkyl-thiophosphonosulfonylbromide – neue Klasse reaktiver Organophosphorverbindungen

Von Jan Michalski\*, Marek Potrzebowski und Andrzej Łopusiński

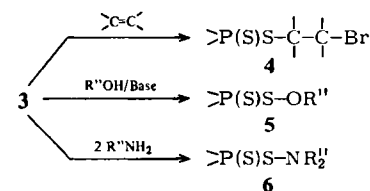
Wir berichten über die Umsetzung von Dithiophosphorsäure-Derivaten **1** (X = H) mit Brom, bei der quantitativ die Sulfonylbromide **3** entstehen. Die Reaktion verläuft über die Disulfide **2**, die vorteilhaft als Edukte verwendet werden können. Die Bromide **3** werden auch gebildet, wenn die Trimethylsilylester **1** (X = SiMe<sub>3</sub>) mit Br<sub>2</sub> umgesetzt werden.



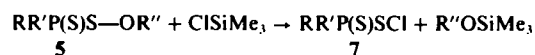
**a**, **R** = **R'** = *t*BuCH<sub>2</sub>O; **b**, **R** = **R'** = *i*PrO; **c**, **R** = **R'** = MeO;  
**d**, **R** = **R'** = PhO; **e**, **R** = *t*Bu, **R'** = MeO

Analog reagiert *tert*-Butyldithiophosphorsäure-*O*-methyl-ester **1e** (X = H) zu **3e**. Die Sulfonylbromide **3** lassen sich zwar rein isolieren<sup>[1]</sup>, doch zerfallen sie schon bei Raumtemperatur innerhalb einiger Tage zu den Bromiden RR'P(S)Br und Schwefel.

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



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



### Arbeitsvorschrift<sup>[1]</sup>

**3c**: Zu einer Lösung von 3.14 g (10 mmol) **2c** in 10 mL CCl<sub>4</sub> wurden unter Rühren bei -25°C 1.6 g (10 mmol) Br<sub>2</sub> in 5 mL CCl<sub>4</sub> gegeben. Das Lösungsmittel wurde bei 0-5°C und 5 Torr abgezogen; es wurden 4.7 g **3c** als gelbes Öl erhalten. **3c** konnte bei 0°C in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> an Cyclohexen addiert werden; in 88% Ausbeute wurde dabei die 2-Brom-

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