

einen Aquokomplex, bei dem es sich nach ersten Untersuchungen um $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}$ (5) handelt.

Das IR-Spektrum (KBr-Preßling) von (5) zeigt zwei scharfe $\nu(\text{OH})$ -Streckschwingungen und die $\delta(\text{HOH})$ -Bande, während bei (3) und (4) lediglich eine scharfe $\nu(\text{OH})$ -Absorption beobachtet wird:

	$\nu(\text{CO}) (\text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{OH}) (\text{cm}^{-1})$	$\delta(\text{HOH}) (\text{cm}^{-1})$
(5)	2018 sst, 1930 sst (Sch)	3607 m, 3541 m	1603 m
(3)	2045 sst, 1931 sst. 1903 sst	3546 m	
(1)	2064 sst, 1946 sst (Sch)		

In allen Komplexen fungiert „ätherartig“ gebundener (sp^3 -hybridisierter) Sauerstoff als Donoratom. Bisher kennt man vom Rhenium lediglich Halogenocarbonylverbindungen mit Sauerstoff-Donorliganden, die diesen „ylidartig“ gebunden (sp -hybridisiert) enthalten^[2], wie Pyridin-*N*-oxid, Triphenylphosphinoxid und entsprechende zweizählige Derivate.

Während (zum Teil instabile) Carbonylkomplexe mit cyclischen Äthern von mehreren Metallen bekannt sind^[3], ist es bei den Verbindungen (3)–(5) erstmalig gelungen, auch Alkohole und sogar Wasser als Donorliganden in ein Carbonyl-derivat einzuführen. (In ionischen Produkten aus Reaktionen von Metallcarbonylen mit Alkoholen, z.B. $[\text{V}(\text{CH}_3\text{OH})_6][\text{V}(\text{CO})_6]_2$ ^[4], ist ja Alkohol und Kohlenoxid nicht an ein und dasselbe Metallatom gebunden.)

Ausgehend von (1) wurden inzwischen auch Chlorocarbonylkomplexe des Rheniums mit Dioxan, Diisopropyläther und Aceton (mit welchem (1) schon in der Kälte reagiert) isoliert und IR-spektroskopisch untersucht. Weiterhin wurden Reaktionen mit 2-Butanol und Isobutanol, Äthylenglykol, Benzophenon, Benzil und Acetylaceton beobachtet. Auch schwach basische stickstoffhaltige Verbindungen wie Diphenyl- und Triphenylamin(!) reagieren mit (1); jedoch wurden die hierbei entstehenden Substanzen noch nicht näher untersucht.

Arbeitsvorschriften:

Di- μ -chloro-hexacarbonyl-dirhenium(I) (1):

$[\text{Re}(\text{CO})_3\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}]_2$ wird in einer Sublimationsapparatur einen Tag im Hochvakuum auf ca. 120–130 °C erhitzt. Dabei scheidet sich Diphenylsulfid am Kühlfinger in Tröpfchen ab. Der schwach gelbliche Rückstand wird mehrmals mit heißem Benzol digeriert, um noch unzersetzte Ausgangsverbindung zu entfernen, und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Er enthält einen geringen Anteil (ca. 4%) unlöslicher undefinierter Zersetzungsprodukte.

Darstellung der Komplexe (2)–(5):

Man erhitzt (1) auf einer Fritte (G 4) mit Tetrahydrofuran^[1], Äthanol, Methanol bzw. Wasser, bis Lösung eintritt, filtriert von wenig Rückstand ab und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Die meistens zuerst als Öle anfallenden Verbindungen kristallisieren im Laufe einiger Stunden beim Trocknen im Hochvakuum und können aus Chloroform umkristallisiert werden.

Eingegangen am 27. Mai 1968 [Z 799]

[*] Prof. Dr. W. Hieber und Dipl.-Chem. W. Rohm
Anorganisch-Chemisches Institut der
Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

[1] W. Hieber, W. Opavsky u. W. Rohm, Chem. Ber. 101, 2244 (1968).

[2] U. Sartorelli, F. Canziani u. F. Zingales, Inorg. Chem. 5, 2233 (1966).

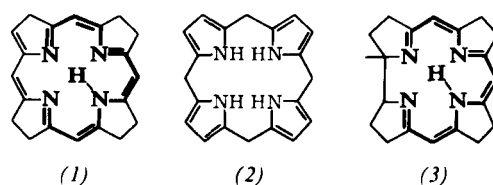
[3] Siehe z.B.: W. Strohmeier, Angew. Chem. 76, 873 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 730 (1964); W. Strohmeier, C. Barbeau u. D. v. Hobe, Chem. Ber. 96, 3254 (1963); C. Barbeau, Dissertation, Universität Würzburg, 1963; E. O. Fischer u. M. Herberhold, Experientia, Suppl. 9, 259 (1964); M. I. Bruce u. F. G. A. Stone, J. chem. Soc. (London) A 1967, 1238.

[4] W. Hieber, E. Winter u. E. Schubert, Chem. Ber. 95, 3070 (1962); s. auch die dort zitierte Lit.

Corphin, ein corrinoid-porphinoides Ligandensystem

Von A. P. Johnson, P. Wehrli, R. Fletcher und
A. Eschenmoser[*](**)

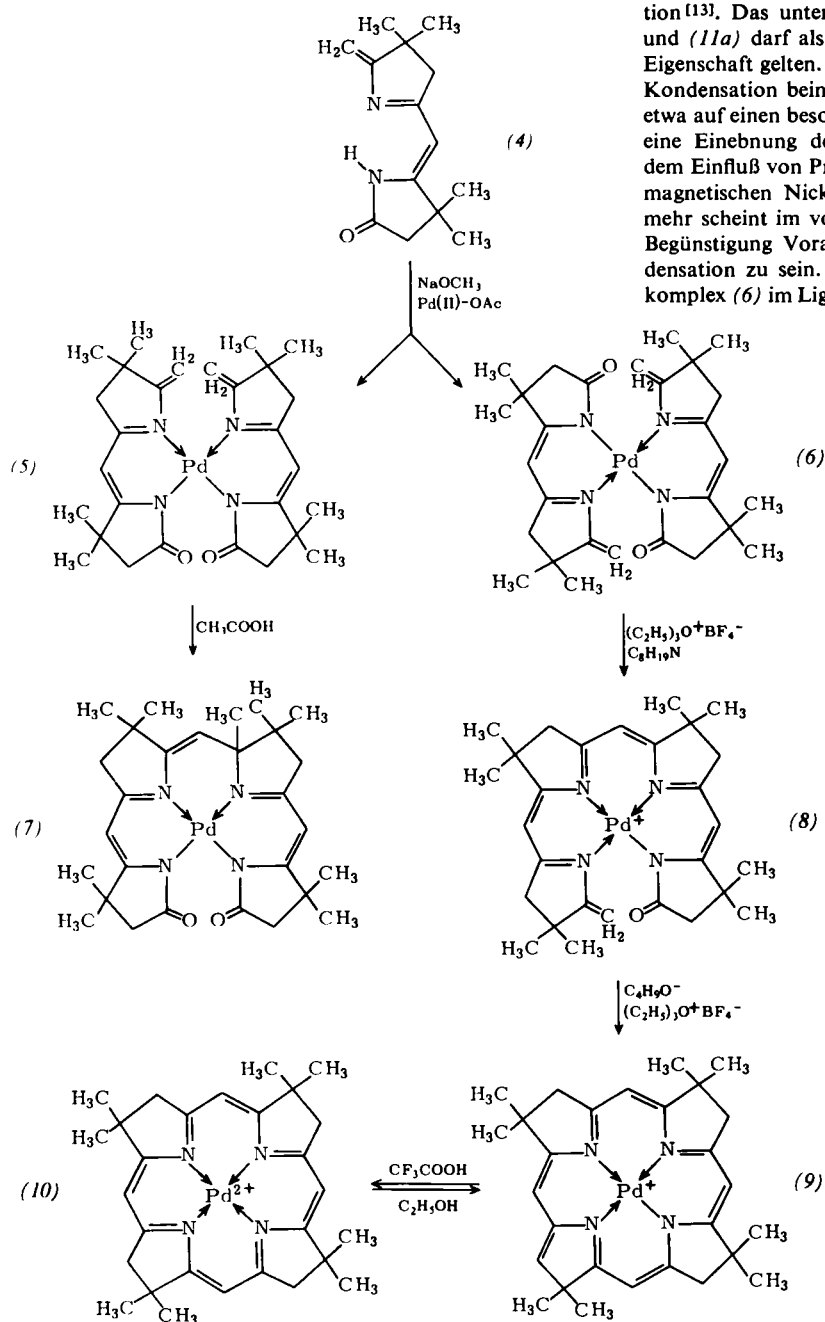
Im Zusammenhang mit dem bislang ungelösten Problem der natürlichen Entstehungsweise^[1] des Corrinkerns des Vitamins B₁₂ läßt sich von der rein chemischen Blickrichtung her die Frage nach den Eigenschaften von Verbindungen des Strukturtyps (1) aufwerfen. Dieses bisher unbekannte Ligandensystem^[2] besitzt die Oxidationsstufe eines Hexahydroporphins, ist also isomer zum bekannten Strukturtyp des Porphingens (2) und formal von der Corrin-Struktur (3) durch eine reduktive Ringkontraktion verschieden. Um die Chemie des Ligandensystems (1) kennenlernen zu können, haben wir uns um die Entwicklung von Methoden zu dessen Synthese bemüht; wir beschreiben hier die Darstellung des Palladiumkomplexes (9) und einen in diesem Zusammenhang angetroffenen, präparativ bemerkenswerten Fall unterschiedlicher topologischer Reaktionskontrolle durch Nickel(II)- und Palladium(II)-Ionen.



Die Komplexierung des Natriumsalzes des früher beschriebenen bicyclischen Lactams (4)^[3] z.B. mit wasserfreiem Palladium(II)-nitrat (oder Acetat^[4]) in Acetonitril (RT/ca. 15 min) führt zu den diastereomeren und diamagnetischen, also offenbar *planoid* gebauten Komplexen (5) und (6), die sich dünnschichtchromatographisch unterscheiden und durch fraktionierende Kristallisation trennen lassen (Ausb. 26 und 24%). Die *cis*-Konfiguration des Isomers (5) äußert sich darin, daß die Verbindung selbst unter dem Einfluß von Essigsäure bei Raumtemperatur in ein Kondensationsprodukt der Struktur (7) übergeht; im Gegensatz dazu bleibt das zentrosymmetrische *trans*-Isomer (6) unter diesen Bedingungen unverändert (1,0 Äquiv. CH_3COOH in CH_2Cl_2 /RT/24 h). Aus Umsetzungen des *trans*-Isomers (6) mit Triäthylloxonium-tetrafluorborat-Diisopropyläthylamin^[5] in Methylenchlorid bei Raumtemperatur lassen sich die Komplexe (8) und (9) als kristallisierte Perchlorate in Ausbeuten von ca. 20% bzw. 40–45% gewinnen. Der einfach kondensierte Komplex (8) kann mit Triäthylloxonium-tetrafluorborat sehr leicht zu (9) cyclisiert werden; dabei zeigt es sich, daß eine vorgängige Deprotonierung des positiv geladenen Lactam-Komplex-Ions erforderlich ist^[8].

Bei den Umwandlungen (6) → (8) und (8) → (9) handelt es sich um basenkatalysierte Iminoester-Kondensationen der früher bei der Synthese von Corrin-Komplexen^[3,9] beschriebenen Art; die intramolekularen Kondensationsschritte laufen offenbar sehr rasch ab, intermediäre Iminoesterderivate konnten nicht beobachtet werden.

Alle Versuche, die zielgerechte Verknüpfung zweier Molekeln des bicyclischen Lactams (4) durch Behandlung der entsprechenden freien *O*-Alkyliminoester-Derivate^[3,9,10] mit Basen oder Säuren zu erreichen, blieben erfolglos. Desgleichen mißlingen eingehende Versuche, das schließlich mit Hilfe von Palladium(II) erreichte Ziel über entsprechende Nickel(II)- oder Cobalt(II)-Komplexe präparativ zu realisieren. Die Umsetzung des Kaliumsalzes von (4) mit je 1 Äquiv. wasserfreiem Nickel(II)- oder Cobalt(II)-perchlorat in Acetonitril führt in beiden Fällen zu dünnschichtchromatographisch einheitlichen, in CHCl_3 -Lösung paramagnetischen und vermutlich *tetraedroid* gebauten Komplexen der Struktur (11)^[11], die sich in Ausbeuten von 80–90% kristallisiert isolieren lassen. Die entsprechenden *O*-Methyliminoester-diperchlorate (12)^[12] sind hier kristallisiert isolierbare, in CDCl_3 -



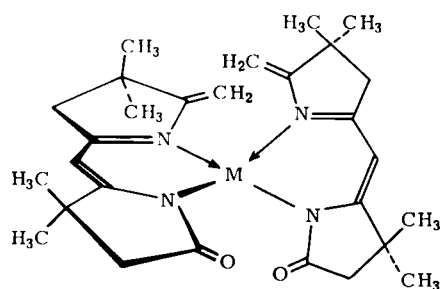
tion^[13]. Das unterschiedliche Verhalten der Komplexe (6) und (11a) darf als drastische präparative Illustration dieser Eigenschaft gelten. Dabei ist das Mißlingen einer Iminoester-Kondensation beim Nickelkomplex (11a) [und (12a)] nicht etwa auf einen besonderen Widerstand des Nickel-Ions gegen eine Einebnung des Ligandensystems zurückzuführen (unter dem Einfluß von Protonsäuren geht (11a) leicht in einen diamagnetischen Nickelkomplex des Typs (7) über^[10]); vielmehr scheint im vorliegenden Strukturtyp eine topologische Begünstigung Voraussetzung für das Gelingen dieser Kondensation zu sein. Es ist zu vermuten, daß der Palladiumkomplex (6) im Ligandbereich durch den „Planierungsdruck“

Lösung ebenfalls paramagnetische Komplexe; weder thermisch, noch durch Basen unter verschiedenen Bedingungen ließ sich bei ihnen eine UV-spektroskopisch erkennbare intramolekulare Cyclisation zu Komplexen des Typs (9) erzielen.

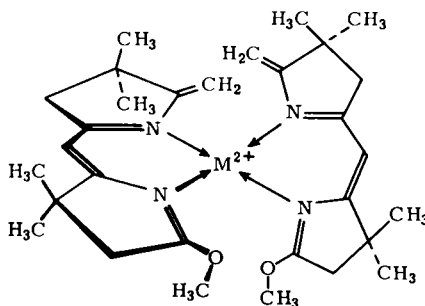
Bekanntlich hat das Palladium(II)-Ion im Vergleich zum Nickel(II)-Ion eine stärkere Tendenz zu planoider Koordina-

des Palladium-Ions gespannt ist, und dadurch die Iminoesterkondensation sterisch beschleunigt abläuft.

Von den spektroskopischen Daten, welche die Struktur des makrocyclischen Palladium(II)-Komplexes (9) belegen, ist das NMR-Spektrum besonders aufschlußreich. Das aus 12 getrennten Singulets bestehende Spektrum der Substanz in Deuteriochloroform erscheint in Trifluoressigsäure als ein



(11a), M = Ni(II)
(11b), M = Co(II)



(12a), M = Ni(II)
(12b), M = Co(II)

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Palladium(II)-Komplexe (5) bis (9) [14].

(5)		in C ₂ H ₅ OH + 1 Tr. ca. 1 N äthanolisches C ₂ H ₅ ONa pro 50 ml.	
Fp	ca. 220 °C (Zers.), aus CCl ₄ -Cyclohexan.	ν _{max} (cm ⁻¹)	u.a. 1748 ^m , 1622 ^m , 1598 ^s , 1550 ^s , 1510 ^{ss} in CHCl ₃ .
λ _{max} (nm) [log ε]	257 [Schulter/4,07], 300 [3,87], 380 [4,19] in C ₂ H ₅ OH.	δ (ppm)	1,26/1,32/1,42/1,44/1,52/1,54 (6 s/8 CH ₃), 2,48/2,62 (AB-System J ≈ 17 Hz/2 H), 2,98 (s/2 H), 3,33 (s/2 H), 3,40 (s/2 H), 4,66 (d/ J ≈ 2 Hz/1 H), 4,80 (d/ J ≈ 2 Hz/1 H), 6,09 (s/1 H), 6,40 (s/1 H), 6,46 (s/1 H) in CDCl ₃ .
ν _{max} (cm ⁻¹)	u.a. 1685–1695 ^s , 1645 ^m , 1567 ^s , 1497–1505 ^s in CHCl ₃ .	(9)-ClO ₄	
δ (ppm)	1,10/1,13/1,23/1,56 (4 s/8 CH ₃), 2,16/2,49 (AB-System/ J ≈ 17 Hz/2 CH ₂), 2,54 (s/2 CH ₂), 4,20 (s, breit/2 H), 5,04 (s/4 H) in CDCl ₃ .	Fp	ca. 160 °C (Zers.), aus CH ₂ Cl ₂ /C ₂ H ₅ OAc.
m ⁺ /e	572 (39%), 571 (31%), 570 (74%), 569 (46%), 568 (92%/M ⁺ + 106Pd), 567 (91%), 566 (45%), 553 (100%/M ⁺ – CH ₃ / + entsprechende Begleitspitzen).	λ _{max} (nm) [log ε]	a) in C ₂ H ₅ OH: 258 [4,06], 267 [4,07], 298 [4,36], 336 [4,52], 362 [4,06/ schwache Schulter], 400 [3,71/ flach], 488 [4,09/breit], 552 [3,54/ Schulter]; unverändert in C ₂ H ₅ OH/CF ₃ COOH 4:1 und 3:2. b) in CF ₃ COOH: intensive Endabsorption < 270 nm, 310 [4,68/ schwache Schulter], 323 [4,77], 342 [4,95], 385 [4,21/ Schulter], 400 [4,34/flach], 426 [4,89] (= Spektrum von (10)); Gemischspektrum (11):(10) ca. 1:1 in C ₂ H ₅ OH/CF ₃ COOH ca. 2:3.
M (gef.)	in CH ₂ Cl ₂ (25 °C): 573.	ν _{max} (cm ⁻¹)	u.a. 1680 ^w , 1642 ^m (Schulter) 1622 ^s , 1587 ^m , 1550 ^s , 1526 ^m , 1508 ^s (ClO ₄ ⁻ : 1090 ^s breit) in CH ₂ Cl ₂ .
(6)		δ (ppm)	a) in CDCl ₃ : 1,40/1,46/1,48/1,52 (4 s/8 CH ₃), 3,23 (s/2 H), 3,30 (s/2 H), 3,40 (s/2 H), 6,19 (s/1 H), 6,29 (s/1 H), 6,41 (s/1 H), 6,53 (s/1 H), 6,57 (s, verbreitert/ 1 H). b) in CF ₃ COOH: 1,42 (s/24 H), 3,10 (s/8 H), 6,07 (s/4 H). c) in CF ₃ COOD: 1,42 (s/24 H), 3,05 (s, verbreitert/ 49% von 6 H nach 18 min bei RT), 6,02 (s/4 H); Intensität des (=CH ₂)-Signals: 25% nach 50 min 11% nach 78 min ca. 4% nach 115 min < 1% nach 49 h Intensität des (=CH)- Singulets: 90% nach 49 h 82% nach 72 h 53% nach 384 h
Fp	ca. 240 °C (Zers.), aus CH ₂ Cl ₂ /(C ₂ H ₅) ₂ O.	(9)-BF ₄ [15]	
λ _{max} (nm) [log ε]	258 [4,06], 290 [3,93], 385 [4,15] in C ₂ H ₅ OH.	m ⁺ /e	536 (35%), 535 (30%), 534 (66%), 533 (31%), 532 (106Pd/M ⁺ – H/72%), 531 (65%), 530 (38%), 517 (M ⁺ – H – CH ₃ /100%/ + entspr. Begleitspitzen), 502 (M ⁺ – H – 2 CH ₃ /71%/ + entspr. Begleitspitzen), 487 (M ⁺ – H – 3 CH ₃ /35%/ + entspr. Begleitspitzen), 472 (M ⁺ – H – 4 CH ₃ /28%/ + entspr. Begleitspitzen).
ν _{max} (cm ⁻¹)	u.a. 1697 ^s , 1640 ^w , 1570 ^s , 1497–1505 ^s in CH ₂ Cl ₂ .	(7)	
δ (ppm)	1,11/1,21/1,28/1,33 (4 s/8 CH ₃), 2,17 (s/2 CH ₂), 2,47/2,67 (AB-System/ J ≈ 18 Hz/2 CH ₂), 4,18 (s, breit/2 H), 5,00 (s/4 H) in CDCl ₃ .	Fp	240–250 °C, aus C ₂ H ₅ OH.
m ⁺ /e	572 (42%), 571 (36%), 570 (77%), 569 (52%), 568 (100%/M ⁺ + 106Pd), 567 (94%), 566 (51%), 553 (87%/M ⁺ – CH ₃ / + entsprechende Begleitspitzen).	λ _{max} (nm) [log ε]	312 [3,94], 371 [4,13]; ca. 440 [Schulter/3,7] in C ₂ H ₅ OH.
M (gef.)	in CH ₂ Cl ₂ (25 °C): 564.	ν _{max} (cm ⁻¹)	u.a. 1686 ^s , 1589 ^s , 1568 ^s , 1520 ^{ss} in CHCl ₃ .
(7)		δ (ppm)	0,99/1,01/1,06/1,10/1,20/1,23/1,39/1,45 (8 s, jenes bei 1,23 ppm in doppelter Intensität/27 H), 2,0–2,9 („m“/8 H), 4,62 (s/1 H), 4,91 (s/1 H), 5,00 (s/1 H) in CDCl ₃ .
Fp	240–250 °C, aus C ₂ H ₅ OH.	m ⁺ /e	568 (M ⁺ /5%), 557 (39%), 556 (25%), 555 (82%), 554 (30%), 553 (100%/M ⁺ – CH ₃), 552 (77%), 551 (35%).
λ _{max} (nm) [log ε]	312 [3,94], 371 [4,13]; ca. 440 [Schulter/3,7] in C ₂ H ₅ OH.	(8)	
ν _{max} (cm ⁻¹)	u.a. 1686 ^s , 1589 ^s , 1568 ^s , 1520 ^{ss} in CHCl ₃ .	Fp	ca. 180 °C (Zers.), aus CH ₂ Cl ₂ /C ₂ H ₅ OAc.
δ (ppm)	0,99/1,01/1,06/1,10/1,20/1,23/1,39/1,45 (8 s, jenes bei 1,23 ppm in doppelter Intensität/27 H), 2,0–2,9 („m“/8 H), 4,62 (s/1 H), 4,91 (s/1 H), 5,00 (s/1 H) in CDCl ₃ .	λ _{max} (nm) [log ε]	265 [4,20], 337 [4,41], 398 [3,79], 428 [3,82], 483 [4,06] in C ₂ H ₅ OH; 252 [4,25], 301 [4,36], 318 [Schulter/4,30], 333 [Schulter/4,14], 400 [3,62], 492 [3,93]
m ⁺ /e	568 (M ⁺ /5%), 557 (39%), 556 (25%), 555 (82%), 554 (30%), 553 (100%/M ⁺ – CH ₃), 552 (77%), 551 (35%).	(8)	
(8)		Fp	ca. 180 °C (Zers.), aus CH ₂ Cl ₂ /C ₂ H ₅ OAc.
λ _{max} (nm) [log ε]	265 [4,20], 337 [4,41], 398 [3,79], 428 [3,82], 483 [4,06] in C ₂ H ₅ OH; 252 [4,25], 301 [4,36], 318 [Schulter/4,30], 333 [Schulter/4,14], 400 [3,62], 492 [3,93]	λ _{max} (nm) [log ε]	265 [4,20], 337 [4,41], 398 [3,79], 428 [3,82], 483 [4,06] in C ₂ H ₅ OH; 252 [4,25], 301 [4,36], 318 [Schulter/4,30], 333 [Schulter/4,14], 400 [3,62], 492 [3,93]

scharfes Drei-Singulett-Spektrum, dessen Vinyl-Methylenproton-Intensitätsverhältnis nicht mehr 5:6, sondern 4:8 ist. In Deuteriotrifluoressigsäure ist die Intensität des (CH₂)-Singulets bei 3,05 ppm^[16] zeitabhängig, d.h. das Signal verschwindet bei Raumtemperatur innerhalb einiger Stunden praktisch vollständig. Demnach liegt die Verbindung in Trifluoressigsäure als protonierter, zentrosymmetrischer Tetraketimin-Komplex (10) vor; in Übereinstimmung damit besitzt das UV-Spektrum wohl in Äthanol, nicht aber in Trifluoressigsäure den Charakter eines bathochrom verschobenen Corrin-Spektrums. Erwartungsgemäß ist der Tetraketimin-Komplex (10) extrem elektrophil; selbst im Trifluoressigsäure-Äthanol-Gemisch 1:1 liegt er überwiegend in der deprotonierten Form (9) vor.

Als Ausdruck der strukturellen Mittelstellung zwischen den Liganden Porphin und Corrin verwenden wir für das Ligandensystem (1) den Trivialnamen Corphin^[17].

Eingegangen am 31. Mai 1968 [Z 796]

[*] Dr. A. P. Johnson, Nato-Fellow ETH (1966/1967), P. Wehrli, Dipl.-Ing.-Chem. ETH, Dr. R. Fletcher und Prof. A. Eschenmoser
Organisch-chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule
CH-8006 Zürich, Universitätsstrasse 6 (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfond zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

[1] D. Shemin u. R. C. Bray, Ann. New York Acad. Sci. 112, 615 (1964); R. J. Porra, Biochim. biophysica Acta 102, 176 (1965). Über hypothetische Möglichkeiten der Corrin-Biosynthese: vgl. z.B. J. H. Mathewson u. A. H. Corwin, J. Amer. chem. Soc. 83, 135 (1961); A. W. Johnson, Chem. in Britain 1967, 253.

[2] Auf Verbindungen dieses Typs hin zielen die Arbeiten über „Gemini-Porphyrine“ von H. H. Inhoffen et al., vgl. z.B. H. H. Inhoffen u. W. Nolte, Tetrahedron Letters 1967, 2185; Derivate eines 5,15-Diaza-Analogons sind von R. Scheffold (ETH) dargestellt worden (persönliche Mitteilung).

[3] E. Bertele, H. Boos, J. D. Dunitz, F. Elsinger, A. Eschenmoser, I. Felner, H. P. Gribo, H. Gschwend, E. F. Meyer, M. Pesaro u. R. Scheffold, Angew. Chem. 76, 393 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 490 (1964); detaillierte Herstellungsvorschriften für (4) finden sich in den Dissertationen von R. Scheffold (1963) und P. Wehrli (1967) (ETH).

[4] Vgl. T. A. Stephenson, S. M. Monehouse, A. R. Powell, J. P. Heffer u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. (London) 1965, 3632. Von der Verwendung von wasserfreiem Pd(II)-perchlorat in Acetonitril ist abzuraten (Explosion bei einem der Darstellungsexperimente).

[5] 0,05 Äquiv. Diisopropyläthylamin [6] + 3,0 Äquiv. Triäthyl-oxonium-tetrafluorborat [7], 2,5 h, dann je 3,0 Äquiv. Base und Oxoniumsalz zugeben und weitere 45 min reagieren lassen (N₂-Atmosphäre). Aufarbeitung mit verd. HClO₄, NaClO₄, CH₂Cl₂.

[6] S. Hünig u. M. Kiesel, Chem. Ber. 91, 380 (1958).

[7] H. Meerwein, G. Hinz, P. Hofmann, E. Kroning u. E. Pfeil, J. prakt. Chem. 147, 17 (1937); Org. Syntheses 46, 113 (1966).

[8] Z.B. (8) + 1 Äquiv. Kalium-tert.-butylat in tert.-Butanol; nach Entfernung des Lösungsmittels + ca. 8 Äquiv. (C₂H₅)₃O⁺BF₄ in CH₂Cl₂, RT, 25 min; Ausb. ca. 70%. Vgl. UV-Spektrum von (8) in C₂H₅OH/C₂H₅ONa.

[9] A. Eschenmoser, Pure appl. Chem. 7, 297 (1963); A. Eschenmoser, R. Scheffold, E. Bertele, M. Pesaro u. H. Gschwend, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 288, 306 (1965).

[10] P. Wehrli, Dissertation, ETH Zürich, 1967.

[11] Vgl. die chemische, analytische und spektroskopische Charakterisierung dieser Komplexe und einige ihrer Derivate in [10].

[12] Durch direkte Komplexbildung des *O*-Methyliminoesters von (4) dargestellt [10].

[13] Vgl. z.B. D. P. Graddon: An Introduction to Coordination Chemistry. Pergamon Press, London 1961, S. 29 ff.

[14] IR: Relative Intensitäten s = stark, m = mittel, w = schwach; NMR: δ -Werte, bezogen auf $\delta_{\text{TMS}} = 0$. Die Komplexe (5)–(9) gaben korrekte Analysenwerte.

[15] $F_p > 250^\circ\text{C}$; die UV-, IR- und NMR-spektroskopischen Daten entsprechen denen des Perchlorats.

[16] Bemerkenswerterweise sind die Signale nicht nach tieferem Feld verschoben.

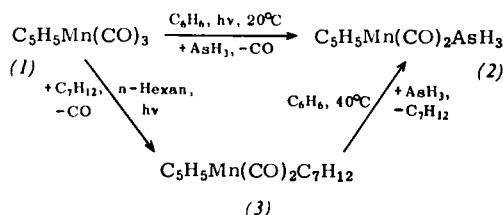
[17] In einer Arbeit von J. A. Hill, J. M. Pratt u. R. J. P. Williams, J. theoret. Biol. 3, 423 (1962), ist die Bezeichnung „Corphyrine“ für Vitamin B₁₂ und seine Derivate verwendet worden; für diese Verbindungen hat sich jedoch die Auffassung als Derivate des Corrins fest eingebürgert.

Arsindicarbonylcyclopentadienylmangan(I)

Von E. O. Fischer, W. Bathelt, M. Herberhold und J. Müller[*]

Nachdem wir vor kurzem über erste stabile Übergangsmetallkomplexe mit PH_3 [1, 2] berichtet hatten, gelang uns nun auch die Darstellung eines ersten solchen mit AsH_3 .

Arsindicarbonylcyclopentadienylmangan(I) (2) entsteht bei UV-Bestrahlung einer benzolischen Lösung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ (1) in AsH_3 -Atmosphäre, jedoch macht die Abtrennung des flüchtigen, labilen (2) vom wesentlich stabileren Ausgangsmaterial Schwierigkeiten. Frei von (1) läßt sich (2) durch Ligandenaustausch erhalten, wenn eine Lösung des π -Cycloheptenkomplexes $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_7\text{H}_{12}$ (3) [3, 4] in Benzol bei 40°C in AsH_3 -Atmosphäre gerührt wird.



Der gelbe, luft- und lichtempfindliche, sublimierbare Arsinkomplex (2) ist aufgrund der Darstellungsweise, der analytischen Daten wie der spektroskopischen Befunde als Substitutionsprodukt von (1) des bekannten Typs $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}$ aufzufassen.

Im IR-Spektrum von (2) (KBr-Preßling) erscheint ν_{AsH} des AsH_3 -Liganden bei $2150 (\text{m}) \text{ cm}^{-1}$. Eine der beiden zu erwartenden δ_{AsH} -Banden liegt bei $911 (\text{st}) \text{ cm}^{-1}$, die zweite dürfte mit Sicherheit zufolge den Intensitätsverhältnissen in der bei $1003 (\text{st}) \text{ cm}^{-1}$ liegenden Absorption mit enthalten sein. Alle drei Banden sind gegenüber den entsprechenden des gasförmigen AsH_3 [5] bei 2122 , 1005 und 906 cm^{-1} fast unverändert, was die nur schwache Komplexbildung des Arsins beweist. Bei dieser selbst kommt nach unserer Auffassung der ($\text{Mn} \rightarrow \text{As}$)- d_{π} - d_{π} -Rückbindung entscheidende Bedeutung zu. Charakteristische Banden des symmetrisierten, π -gebundenen C_5H_5 -Ringes liegen bei $2919 (\text{s})$, $1422 (\text{s})$, $1112 (\text{s})$, $1003 (\text{st})$ sowie bei $839/823 (\text{m}) \text{ cm}^{-1}$. Entsprechend der lokalen Symmetrie C_{2v} treten in Benzol zwei gleich intensive ν_{CO} -Schwingungen bei $1937 (\text{sst})$ und $1874 (\text{sst}) \text{ cm}^{-1}$ auf. Vergleichsweise liegen sie bei $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in Benzol bei 1940 und 1869 cm^{-1} [6]. Dies spricht dafür, daß die aus σ -Donor- und π -Acceptoranteil resultierende effektive Ladungsübertragung von AsH_3 - und $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ -Ligand etwa gleich groß sein dürfte.

Das ^1H -NMR-Spektrum von (2) in CDCl_3 zeigt zwei Singulets der relativen Intensität 5:3 bei $\tau_{\text{C}_5\text{H}_5} = 5,46$ und $\tau_{\text{AsH}_3} = 6,87$. Beide Signale sind gegenüber den Ausgangsverbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ ($\tau_{\text{C}_5\text{H}_5} = 5,16$; CDCl_3) und AsH_3 ($\tau_{\text{AsH}_3} = 8,45$; CDCl_3) deutlich verschoben.

Das unabhängig die Zusammensetzung von (2) sichernde Massenspektrum (50 eV) zeigt das Molekülion bei $m/e = 254$ (relative Intensität (%) $I_{\text{rel.}} = 26$). Die Fragmentierung des Molekülions wird entweder durch die teils stufenweise, teils simultane Abspaltung der beiden CO -Liganden, begleitet vom Verlust von H-Atomen, eingeleitet (Ion, $I_{\text{rel.}}$: $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})\text{AsH}_3^+$, 0,2; $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnAsH}_3^+$, 20; $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnAsH}_2^+$, 7,9; $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnAsH}^+$, 1,7; $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnAs}^+$, 2,6), oder sie besteht primär in der Eliminierung des Arsins ($\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2^+$, 2,1; $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnCO}^+$, 6,8). Beide Liganden dürften somit im Molekülion vergleichbar fest gebunden sein. Die Basis Spitze wird, wie allgemein in den Massenspektren von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}$ -Komplexen beobachtet [7], durch das Ion $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}^+$ ($I_{\text{rel.}} = 100$) gebildet. Weiterhin treten folgende Bruchstückionen ($I_{\text{rel.}}$) auf: MnAsH_2^+ (5,8), MnAsM^+ (7,7); MnAs^+ (5,9), MnC_3H_2^+ (2,6), MnC_2H^+ (2,4), MnH^+ (2,6); Mn^+ (60).

Das massenspektroskopisch ermittelte Ionisierungspotential von (2) beträgt $7.16 \pm 0.1 \text{ eV}$; es fällt damit in den Bereich der Ionisierungsenergien von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}$ -Komplexen mit $\text{L} = \text{cyclisches Olefin}$, $\text{CNC}_6\text{H}_{11}$ oder $\text{SO}(\text{CH}_3)_2$ (ca. $7,00$ bis $7,30 \text{ eV}$) [7].

Darstellung von (2):

Alle Operationen müssen unter Schutzgas und im Abzug ausgeführt werden. AsH_3 ist extrem giftig, und auch (2) ruft schon bei geringer Konzentration seiner Dämpfe in der Luft Kopfschmerzen und Übelkeit hervor.

$1,2 \text{ g}$ ($4,4 \text{ mmol}$) (3) werden in einem 500-ml -Kolben, der mit 3 Hahnansätzen versehen ist, in 50 ml Benzol gelöst. Der eine Hahnansatz ist über einen Dreieckshahn mit einem Unterdruck- und einem Überdruckmanometer, der zweite mit einer Kühlfalle verbunden, die mit flüssigem N_2 einkondensiertes AsH_3 enthält. Unter guter Kühlung des Reaktionskolbens (-40°C) und der Kühlfalle (-196°C , fl. N_2) wird das System mit einer Wasserstrahlpumpe evakuiert und dann abgeschlossen. Anschließend entfernt man die Kühlung von Kolben und Falle. Wenn die benzolische Lösung mit AsH_3 gesättigt ist, läßt man den Druck auf $10\text{--}30$ Torr ansteigen. Die Reaktionsmischung wird unter kräftigem magnetischem Rühren 3 Std. auf 40°C erwärmt, dabei verfärbt sich die ursprünglich gelbbraune Lösung nach braunrot. Man verdrängt dann das gesamte Gas im Kolben durch N_2 und zieht das Lösungsmittel im Hochvakuum restlos ab. Der Rückstand wird bei $30\text{--}40^\circ\text{C}$ im Hochvakuum an einen Kühlfinger (Methanol/Trockeneis) sublimiert. Nach einer weiteren Sublimation bei 15°C erhält man in der ersten Fraktion gelbe Kristalle, die sich bei 39°C unter Dunkelfärbung zu verändern beginnen und bei 41°C schmelzen (Ausbeute ca. $1,5\%$). (2) ist in Benzol mit gelbroter Farbe, in Hexan mit gelber Farbe gut löslich; in Hexan zersetzt sich der Komplex innerhalb weniger Minuten vollständig, während Benzol offenbar stabilisierend wirkt. (2) ist lichtempfindlich und bei Raumtemperatur nur wenige Stunden haltbar, es läßt sich jedoch bei -40°C einige Tage aufbewahren.

Eingegangen am 24. Juni 1968 [Z 809]

[*] Prof. Dr. E. O. Fischer, Dipl.-Chem. W. Bathelt, Dr. M. Herberhold und Dr. J. Müller
Anorganisch-Chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

[1] E. O. Fischer, E. Louis u. R. J. J. Schneider, Angew. Chem. 80, 122 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 136 (1968).

[2] Nach einer persönlichen Mitteilung von E. L. Muetterties (27. Mai 1968) wurden unabhängig bei E. I. du Pont de Nemours ebenfalls Übergangsmetall-Phosphin-Komplexe synthetisiert; J. Amer. chem. Soc., im Druck.

[3] E. O. Fischer u. M. Herberhold, Experientia, Suppl. 9, 259 (1964).

[4] R. J. Angelici u. W. Loewen, Inorg. Chem. 6, 682 (1962).

[5] E. Lee u. C. K. Wu, Trans. Faraday Soc. 35, 1366 (1939).

[6] W. Ströhmeyer, J. F. Guttenberger u. H. Hellmann, Z. Naturforsch. 19b, 353 (1964).

[7] J. Müller u. M. Herberhold, J. organometallic Chem., im Druck.