

- [4] Die in [8] erwähnten Verbindungen $K_2[M(CO)_{n-1}(PC_6H_5)_3] \cdot THF$ ($M = Fe, Ni$) mit dem anionischen Dreiring-Liganden $[(PC_6H_5)_3]^2-$ erwiesen sich als komplexe Substanzgemische, in denen keine Spezies mit intaktem P_3 -Ringgerüst vorliegen (M. Baudler u. M. Bock, Z. Naturforsch., im Druck).
- [5] W. Strohmeier, Angew. Chem. 76, 873 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 730 (1964).
- [6] Im Spektrum von (3) sind außerdem noch einige schwache Signale vorhanden, die auf Nebenprodukte zurückzuführen sind; eine nähere Zuordnung bedarf weiterer Untersuchungen.
- [7] F. A. Cotton, J. Amer. Chem. Soc. 90, 6230 (1968).
- [8] Vgl. auch die bevorzugte Bildung des cyclischen Dianions $[(C_6H_4P)_3]^{2-}$: K. Issleib u. E. Fluck, Angew. Chem. 78, 597 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 587 (1966).
- [9] L. S. Meriwether u. M. L. Fiene, J. Amer. Chem. Soc. 81, 4200 (1959); M. Bigorgne, Bull. Soc. Chim. Fr. 1960, 1986.

Röntgen-Strukturanalyse des Tripeldeckersandwich-Komplexes

Tris(η -cyclopentadienyl)dinickel-tetrafluoroborat

Von Erich Dubler, Marcus Textor, Hans-Rudolf Oswald und Albrecht Salzer^[*]

Wir haben eine Röntgen-Strukturanalyse des kürzlich von Werner und Salzer^[1, 2] synthetisierten Komplexes $[Ni_2(C_5H_5)_3]BF_4$ durchgeführt, um den aus chemischen Eigenschaften und NMR-Spektren hergeleiteten Vorschlag einer „Tripeldeckersandwich“-Struktur zu sichern.

Die aus Propionsäureanhydrid erhaltenen Einkristalle sind orthorhombisch: Raumgruppe $P2_12_12_1$; $a = 17.019(2)$, $b = 11.454(2)$, $c = 8.074(1)$ Å; $d_{exp} = 1.66$, $d_{ber} = 1.69$ gcm⁻³; $Z = 4$. Auf einem Picker-FACS-1-Diffraktometer wurden mit Mo $K\alpha$ -Strahlung 1216 unabhängige Reflexe (180 nicht beobachtet, $I \leq 3\sigma_I$; $2\theta \leq 45^\circ$; $\theta/20$ -Abtastung) gemessen.

Die Lage der Ni-Atome konnte aus Patterson-Synthesen bestimmt werden. In mehreren aufeinanderfolgenden Zyklen von Kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerungen und Differenz-Fourier-Synthesen wurden die Positionen für die C-, B- sowie F-Atome gefunden. Dabei zeigte sich, daß die Lage der C-Atome in den drei kristallographisch verschiedenen Cyclopentadienyl-Liganden („cp-Ringe“) durch die Annahme einer fixierten Geometrie der Ringe – vor allem bezüglich Verdrehungen in der Ringebene – nur unvollständig beschrieben werden kann. Dies dürfte weniger eine Folge echter thermischer

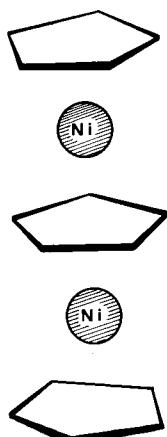


Abb. 1. Struktur des Tris(η -cyclopentadienyl)dinickel-Kations, $[Ni_2(C_5H_5)_3]^+$.

[*] Prof. Dr. H. R. Oswald, Dr. E. Dubler, Dr. M. Textor und cand. chem. A. Salzer
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
CH-8001 Zürich, Rämistrasse 76 (Schweiz)

Schwingungen sein, sondern weist vielmehr auf charakteristische Unordnungserscheinungen in den Kristallen hin. Die Verfeinerung konvergierte bei einem R-Wert von 6.3 %.

Abbildung 1 gibt die Struktur des Komplexbogens $[Ni_2(cp)_3]^+$ wieder. Sie stimmt im wesentlichen mit dem Strukturvorschlag eines Tripeldeckersandwiches^[1] überein. Die cp-Ringatome sind dabei ohne Berücksichtigung der beobachteten Unordnung bezüglich Verdrehung in der Ringebene idealisiert dargestellt (wahrscheinlichste Positionen aus Differenz-Fourier-Synthesen).

Die Mittelwerte der Abstände zwischen Ni und den C-Atomen der beiden endständigen cp-Ringe betragen 2.09 und 2.08 Å, während für die mittleren Ni-C-Abstände zum brückenbildenden cp-Ring 2.13 und 2.16 Å gefunden wurde; für die Abstände Ni-Ringmitte ergeben sich folgende Werte: äußere cp-Ringe 1.745 bzw. 1.711 Å, innerer cp-Ring 1.771 bzw. 1.805 Å.

Die Tatsache, daß die Metall-C-Abstände zu den beiden endständigen cp-Ringen kürzer sind als zum brückenbildenden cp-Ring, ist in guter Übereinstimmung mit dem aus Substitutionsreaktionen des $[Ni_2(cp)_3]^+$ -Ions mit Lewis-Basen^[3] gewonnenen Bild.

Eingegangen am 3. Oktober,
in veränderter Form am 12. Oktober 1973 [Z 956]

[1] H. Werner u. A. Salzer, Synth. Inorg. Metal-org. Chem. 2, 239 (1972).

[2] A. Salzer u. H. Werner, Angew. Chem. 84, 949 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 930 (1972).

[3] A. Salzer u. H. Werner, Synth. Inorg. Metal-org. Chem. 2, 249 (1972).

Oxidative Decarbonylierung von Octaäthyl- α -hydroxy-porphinatozink(II)^[**]

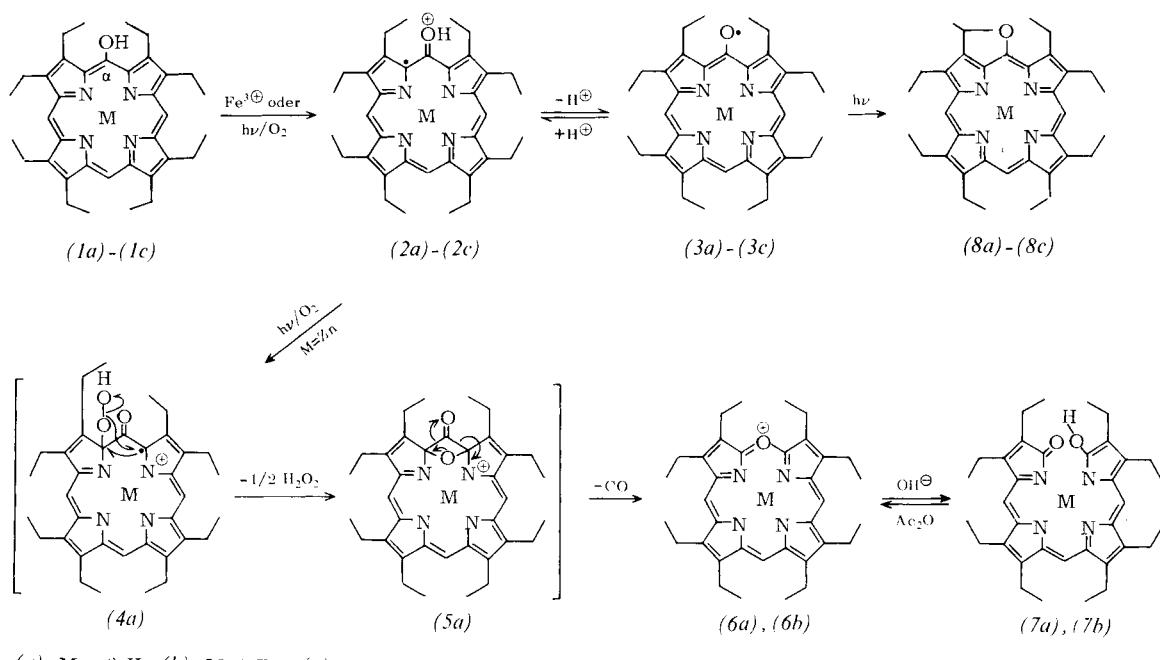
Von Siegmund Besecke und Jürgen-Hinrich Fuhrhop^[*]

Porphyrin-Metallverbindungen werden in vitro von Wasserstoffperoxid^[1] oder molekularem Sauerstoff^[2] zu Hydroxyverbindungen [z. B. (1b)] oxidiert, welche auch als Primärprodukte des biologischen Abbaus von Häm zu Biliverdin nachgewiesen wurden^[3]. Über die weitere Reaktion von α -Hydroxyhäm mit molekularem Sauerstoff zu Biliverdin ist nur bekannt, daß in biologischen Systemen das α -Methinkohlenstoffatom des Porphyrins als Kohlenmonoxid abgespalten wird^[4]. Wir berichten hier über eine neuartige Photoreaktion, durch die Octaäthyl- α -hydroxyporphinatozink(II) (1b) unter Verlust eines Moleküls Kohlenmonoxid in eine Verbindung mit Biliverdin-Gerüst umgewandelt wird.

Bestrahlt man (1b) in Benzol/Methylenchlorid in Gegenwart von Luft mit sichtbarem Licht, so wird zunächst ein π -Radikal (2b), (3b) gebildet^[5], das sich in ein Produkt ohne intensive Soret-Bande [Elektronenspektrum: 662 nm (32000), 394 (27000)] mit ausgeprägtem diamagnetischem Ringstrom [NMR: Methin-H: $\delta = 9.18$ (2 H), 9.27 (1 H)] umwandelt. Diese Befunde, die Molekül-Massenlinie bei m/e = 600 und die Abwesenheit einer Carbonylabsorption im IR-Spektrum weisen auf ein Porphyrin (6b), in dem eine Methingruppe durch ein Sauerstoffatom ersetzt wurde, dessen ungepaarte Elektronen

[*] Dipl.-Chem. S. Besecke und Doz. Dr. J.-H. Fuhrhop
Gesellschaft für Molekularbiologische Forschung mbH
3301 Stöckheim,
und Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig
3300 Braunschweig, Schleinitzstraße

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.



(a), M = 2 H; (b), M = Zn; (c), M = Ni

am Konjugationssystem des Makrocyclus teilhaben. Daraus ergibt sich die Struktur des Octaäthyl- α -oxaporphinatozink(II)-Ions (6b) (Eisen-Analoga s.^[1, 6]).

Versetzte man eine Methanolösung von (6b) mit einem geringen Überschuß von Kaliumhydroxid, so bildete sich innerhalb weniger Minuten quantitativ die Verbindung (7b) mit Biliverdin-Gerüst. Diese Reaktion war mit Essigsäureanhydrid umkehrbar. Leitete man Stickstoff durch die Lösung, in der die Reaktion (2b) \rightarrow (6b) durchgeführt worden war, konnte im entweichenden Gasstrom eine der Menge des Porphyrins etwa äquivalente Menge CO (80–90 %) nachgewiesen werden, während der Test auf CO₂ negativ verlief.

Eine unter analogen Bedingungen durchgeführte Bestrahlung der Nickelverbindung (1c) in Gegenwart von Sauerstoff ergab ebenfalls zunächst das π -Radikal (2c), (3c), das jedoch keinen Sauerstoff addierte, sondern in hoher Ausbeute in den cyclischen Äther (8c) überging. Die gleiche Cyclisierungsreaktion konnte am Zinkkomplex-Radikal (2b) durchgeführt werden, wenn unter striktem Ausschluß von Sauerstoff bestrahlt wurde.

Porphyrin-Metallverbindungen ohne Substituenten an den Methinbrücken reagieren mit Sauerstoff und Licht zu Formylbiliverdinen, d. h. das Methinkohlenstoffatom bleibt bei der Spaltung des Makrocyclus als Formylgruppe erhalten^[7]. Dieses unterschiedliche Verhalten führen wir darauf zurück, daß das vermutlich in beiden Fällen primär entstehende Hydroperoxid vom Typ (4) im Falle der Hydroxyporphyrine keinen Dioxetanring mit dem Methinkohlenstoffatom schließen kann, sondern stattdessen ein Hydroxylradikal abspaltet.

Wir nehmen an, daß die Folge (2b) \rightarrow (6) \rightarrow (7b) die wesentlichen Abbaureaktionen des natürlichen Hydroxyhäms wiedergibt und wegen der gut überschaubaren Reaktionsbedingungen, des einheitlichen Reaktionsverlaufs und der Verwendung molekularen Sauerstoffs als Oxygenierungsmittel als Modellsystem wesentlich besser geeignet ist als das bisher verwendete Warburgsche System^[1, 6], das wahrscheinlich Wasserstoffperoxid enthält.

Ein eingegangen am 28. November 1973 [Z 962]

[1] R. Bonnett u. M. J. Dimsdale, J. C. S. Perkin I 1972, 2540.
[2] K. M. Smith, G. H. Barnett, M. F. Hudson u. S. W. McCombie, J. C. S. Perkin I 1973, 691.

[3] T. Kondo, D. C. Nicholson, A. H. Jackson u. G. W. Kenner, Biochem. J. 121, 601 (1971).

[4] T. Sjostrand, Scand. J. Clin. Lab. Invest. I, 201 (1949); R. Troxler, Biochemistry 11, 4235 (1972).

[5] J.-H. Fuhrhop, S. Besecke u. J. Subramanian, J. C. S. Chem. Comm. 1973, 1.

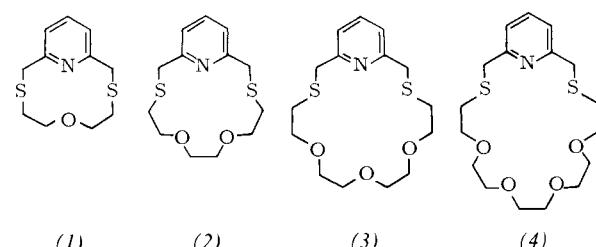
[6] A. H. Jackson, G. W. Kenner u. K. M. Smith, J. Chem. Soc. C 1968, 302; O. Warburg u. E. Negelein, Ber. Deut. Chem. Ges. 63, 1816 (1930).

[7] J.-H. Fuhrhop u. D. Mauzerall, Photochem. Photobiol. 13, 453 (1971); P. K. W. Wasser u. J.-H. Fuhrhop, Ann. N. Y. Acad. Sci. 206, 533 (1973).

Neue Komplexligand-Systeme für Alkalimetall-Ionen^[**]

Von Fritz Vögtle und Edwin Weber^[*]

Zwei grundlegende Typen von alkalimetall- und erdalkalimetall-spezifischen, neutralen Komplexliganden sind in den letzten Jahren bekannt geworden: Kronenäther^[1, 2] und Kryptatbildner^[3, 2]. Wir haben, unsere Arbeiten über medio- und makrocyclische Polyäther^[4] erweiternd, eine Reihe neuer Ligand-Systeme (1)–(4) entdeckt, die spezifisch Alkalimetall-Ionen komplexieren. Die neuen Ligand-Systeme sind ohne Ausnutzung des „Template-Effekts“^[2], aber unter Verdünnungsprinzip-Bedingungen leicht zugänglich.



Während Natriumpermanganat durch (2) (Fp=90–91 °C; δ=3.96) und (3) (Fp=58–59 °C; δ=3.87)^[5, 6] in Chloroform

[*] Prof. Dr. F. Vögtle und Dipl.-Chem. E. Weber
Institut für Organische Chemie der Universität
87 Würzburg, Am Hubland

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