

- [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 $MoK\alpha$ -Strahlung 1216 unabhängige Reflexe (180 nicht beobachtet, $I \leq 3\sigma_I$; $2\theta \leq 45^\circ$; $\theta/2\theta$ -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

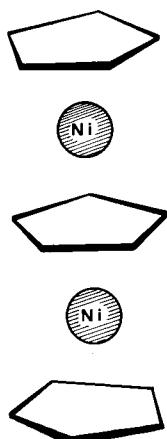


Abb. 1. Struktur des Tris(η -cyclopentadienyl)dinickel-Kations, $[Ni_2(C_5H_5)_3]^+$.

[*] 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 Komplexkations $[Ni_2(cp)_3]^+$ 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-organ. 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-organ. 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^[11] oder molekularem Sauerstoff^[12] zu Hydroxyverbindungen [z. B. (1b)] oxidiert, welche auch als Primärprodukte des biologischen Abbaus von Häm zu Biliverdin nachgewiesen wurden^[13]. 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^[14]. 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.

Bestrahlte man (1b) in Benzol/Methylenchlorid in Gegenwart von Luft mit sichtbarem Licht, so wird zunächst ein π -Radikal (2b), (3b) gebildet^[15], 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.