

- [4] Die in [8] erwähnten Verbindungen  $K_2[M(CO)_n(PC_6H_5)_3] \cdot THF$  ( $M = Fe, Ni$ ) 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  $[(C_6H_5P)_3]^{2-}$ : *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( $\eta$ -cyclopentadienyl)dinickel-tetrafluoroborat

Von *Erich Dubler, Marcus Textor, Hans-Rudolf Oswald* und *Albrecht Salzer*<sup>[\*]</sup>

Wir haben eine Röntgen-Strukturanalyse des kürzlich von *Werner* und *Salzer*<sup>[1, 2]</sup> 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;  $d_{exp} = 1.66$ ,  $d_{ber} = 1.69$   $g\,cm^{-3}$ ;  $Z = 4$ . Auf einem Picker-FACS-1-Diffraktometer wurden mit  $MoK\alpha$ -Strahlung 1216 unabhängige Reflexe (180 nicht beobachtet,  $1 \leq 3 \sigma_1$ ;  $2\theta \leq 45^\circ$ ;  $\theta/2\theta$ -Abtastung) gemessen.

Die Lage der Ni-Atome konnte aus Patterson-Synthesen bestimmt werden. In mehreren aufeinanderfolgenden Zyklen von Kleinst-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

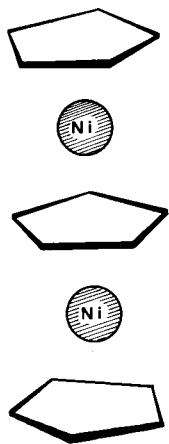


Abb. 1. Struktur des Tris( $\eta$ -cyclopentadienyl)dinickel-Kations,  $[Ni_2(C_5H_5)_3]^+$ .

[\*] 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<sup>[1]</sup> 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<sup>[3]</sup> 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- $\alpha$ -hydroxyporphinatozink(II)<sup>[\*]</sup>

Von *Siegfried Besecke* und *Jürgen-Hinrich Fuhrhop*<sup>[\*]</sup>

Porphyrin-Metallverbindungen werden in vitro von Wasserstoffperoxid<sup>[1]</sup> oder molekularem Sauerstoff<sup>[2]</sup> zu Hydroxyverbindungen [z. B. (1b)] oxidiert, welche auch als Primärprodukte des biologischen Abbaus von Häm zu Biliverdin nachgewiesen wurden<sup>[3]</sup>. Über die weitere Reaktion von  $\alpha$ -Hydroxyhäm mit molekularem Sauerstoff zu Biliverdin ist nur bekannt, daß in biologischen Systemen das  $\alpha$ -Methinkohlenstoffatom des Porphyrins als Kohlenmonoxid abgespalten wird<sup>[4]</sup>. Wir berichten hier über eine neuartige Photoreaktion, durch die Octaäthyl- $\alpha$ -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  $\pi$ -Radikal (2b), (3b) gebildet<sup>[5]</sup>, 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.