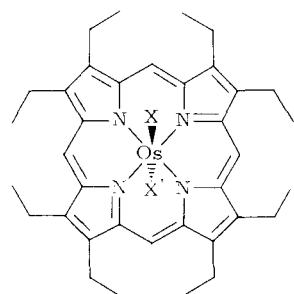


Octaäthylporphinatodioxosmium(VI): eine extreme Metall-Oxidationszahl im Porphin-System^[**]

Von Johann Walter Buchler und Paul David Smith^[*]

Porphin-Derivate der dem Eisen homologen Metalle Ruthenium^[1] und Osmium^[2] sind erst neuerdings bekanntgeworden. Wie wir nunmehr gefunden haben, läßt sich Carbonyl(octaäthylporphinato)pyridinosmium(II) (1)^[2] mit Wasserstoffperoxid zu Octaäthylporphinatodioxosmium(VI) (2) oxidieren^[3].



| Verb. | Os ⁿ | X | X' |
|-------|------------------|------------------|------------------|
| (1) | Os ^{II} | CO | py |
| (2) | Os ^{VI} | O | O |
| (3) | Os ^{IV} | OCH ₃ | OCH ₃ |
| (4) | Os ^{II} | py | py |

Das Elektronenspektrum [$\lambda_{\max}(\log \epsilon; \text{CH}_2\text{Cl}_2) = 578 (3.95), 470 (4.18), 428 (4.26) \text{ und } 378 (5.09) \text{ nm}$] und das ¹H-NMR-Spektrum [$\delta(\text{CDCl}_3) = 2.13 \text{ (t; CH}_3\text{)}, 4.25 \text{ (q; CH}_2\text{)} \text{ und } 10.75 \text{ (s; CH)} \text{ ppm}$] zeigen, daß der Porphin-Ligand erhalten geblieben ist. Im IR-Spektrum erscheint als stärkste Bande $\nu_{\text{as}}(\text{OsO}_2)$ bei 825 cm^{-1} ($\text{trans-}[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$: 837 cm^{-1} ^[4]). (2) zersetzt sich oberhalb 150 °C. Daher ist kein Massenspektrum erhältlich. Sechswertige Metalle im Porphin-System waren bisher nicht bekannt^[5,6].

Durch SnCl₂ in Methanol wird (2) zum orangefarbenen Os^{IV}-Derivat (3) reduziert^[3]. Schließlich liefert die Reduktion von (3) mit Natriumdithionit in Pyridin ebenso wie die photolytische Decarbonylierung von (1) in Pyridin das Os^{II}-Derivat (4)^[3].

Das Os^{IV}-System ist das erste Porphin-System, in dem das Metall insgesamt vier Elektronen aufnehmen oder abgeben kann. Diese Fähigkeit führen wir darauf zurück, daß das Osmiumatom in allen drei Oxidationsstufen in den Porphin-Liganden hineinpaßt^[6,7].

Octaäthylporphinatodioxosmium(VI) (2)

In einem 50-ml-Weithals-Erlenmeyerkolben wird eine Lösung von 200 mg (0.24 mmol) (1) in 15 ml CH₂Cl₂ mit 15 ml CH₃OH und dann tropfenweise mit 2.5 ml 30proz. H₂O₂ versetzt. Nach 1 h Stehen bei 20 °C wird die Mischung 3 h auf 60 °C erwärmt. Nach Entweichen des CH₂Cl₂ scheiden sich 109 mg ($\approx 60\%$) schwarze Nadeln von (2) ab, die mit

[*] Prof. Dr. J. W. Buchler und P. D. Smith, M. S. Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule 51 Aachen, Templergraben 55

[**] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft gefördert.

CH₃OH gewaschen werden. Bei der Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Aktiv.-Stufe III) wird mit CH₂Cl₂ nur eine olivgrüne Zone von (2) eluiert. (2) wird aus CH₂Cl₂/CH₃OH kristallisiert und bei 50 °C/10⁻³ Torr getrocknet.

Eingegangen am 5. März 1974 [Z 1]

[1] E. B. Fleischer, R. Thorp u. D. Venerable, Chem. Commun. 1969, 475; G. W. Sovocool, F. R. Hopf u. D. G. Whitten, J. Amer. Chem. Soc. 94, 4350 (1972); R. G. Little u. J. A. Ibers, ibid. 95, 8583 (1973); dort weitere Zitate.

[2] J. W. Buchler u. K. Rohbock, J. Organometal. Chem. 65, 223 (1974).

[3] Von (2), (3) und (4) angefertigte C-, H-, N- und O-Analysen sowie osmometrisch in CHCl₃ durchgeführte Molmassenbestimmungen lieferten korrekte Werte. Elektronen-, IR- und Massenspektren von (3) und (4) sind mit den angegebenen Strukturformeln in Einklang.

[4] W. P. Griffith, J. Chem. Soc. A 1969, 211.

[5] E. B. Fleischer u. T. S. Srivastava, Inorg. Chim. Acta 5, 151 (1971).

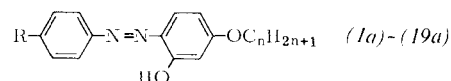
[6] J. W. Buchler, L. Puppe, K. Rohbock u. H. H. Schneehage, Chem. Ber. 106, 2710 (1973).

[7] R. D. Shannon u. C. T. Prewitt, Acta Crystallogr. B 25, 925 (1969); B 26, 1046 (1970).

Niedrigschmelzende, flüssig-kristalline o-Hydroxyazo- und o-Hydroxyazoxybenzole

Von Jan van der Veen und Theodorus C. J. M. Hegge^[*]

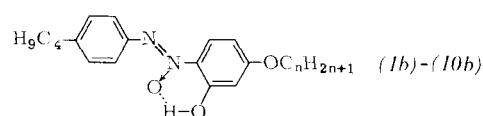
Einige flüssig-kristalline Salicylidenaniline sind bekannt^[1]. Da Schiffsche Basen weniger stabil als Azo- und Azoxybenzole sind, untersuchten wir, ob o-Hydroxyazo- und o-Hydroxyazoxybenzole sich ebenfalls flüssig-kristallin verhalten. Die Dihy-



droxyazoverbindungen wurden wie üblich durch Kuppeln der Diazonium-tetrafluorborate mit Resorcin in Aceton/Wasser zwischen 0 und 5 °C dargestellt. Durch Alkylierung der p-Hydroxygruppe in Form ihres K-Salzes mit Alkyljodiden in DMF erhielten wir die Azobenzole (1a)-(19a)^[2] (Tabelle 1).

NMR- und IR-Spektren^[4] sowie die Ergebnisse der Elementaranalyse stehen mit den angegebenen Strukturen in Einklang.

Die Verbindungen (6a) und (7a) sind bei Raumtemperatur nematisch. Der nematische Bereich bei (6a) umfaßt 74 °C. (1a)-(10a) haben im allgemeinen ähnliche oder etwas höhere Klärpunkte (T_c) als die analogen Verbindungen ohne o-Hydroxygruppe^[5]. Dies könnte auf der Bildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke beruhen, die zur Delokalisierung der π -Elektronen führt^[6]. Man darf erwarten, daß bei (1a)-(10a) die Polarisierbarkeit in Richtung der Längsachse größer ist als bei den unsubstituierten Analogen. Folglich wird die Anisotropie der Polarisierbarkeit und damit T_c ^[7] etwas höher sein. Für das Schmelzpunktminimum in der homologen Reihe (1a)-(10a) kann keine einfache Erklärung angeboten werden. Bei (1a)-(10a) tritt die bekannte trans-cis-Photoisomeri-



[*] Dr. J. van der Veen und Th. C. J. M. Hegge Philips Research Laboratories Eindhoven (Niederlande)

sierung der Azobenzole nicht auf, da das *trans*-Isomere durch die intramolekulare Wasserstoffbrücke stark stabilisiert ist. (1a)–(10a) werden zu jeweils einem Isomeren der Azoxybenzole (1b)–(10b) oxidiert, wie NMR-Messungen zeigten (s.

Tabelle 1. Schmelzpunkte (Fp) und Klärpunkte (T_c) der Azobenzole (1a)–(19a).

| Verb. | n | Fp [°C] | T _c [°C] |
|-------------------------------------|----|-----------|-----------------------|
| R = n-C ₄ H ₉ | | | |
| (1a) | 1 | 68 | 60 |
| (2a) | 2 | 57 | 85 |
| (3a) | 3 | 54 | 62.5 |
| (4a) | 4 | 40 | 83 |
| (5a) | 5 | 36 | 74 |
| (6a) | 6 | 8 [a] | 82 |
| (7a) | 7 | 23 | 79 |
| (8a) | 8 | 27 | 81.5 |
| (9a) | 9 | 36 | 80 |
| (10a) | 10 | 42 | 81 |

R = –CN [3]

| | | | |
|-------|---|-----|-------------------|
| (11a) | 1 | 188 | 167 |
| (12a) | 2 | 173 | 168 |
| (13a) | 3 | 160 | 144 |
| (14a) | 4 | 136 | 149 |
| (15a) | 5 | 104 | 140 |
| (16a) | 6 | 92 | 139 |
| (17a) | 7 | 89 | 133 |
| (18a) | 8 | 93 | 133 S → N 94 [b] |
| (19a) | 9 | 85 | 128 S → N 116 [b] |

[a] Die zweite Kristallmodifikation schmilzt bei 17 °C.

[b] S = smekktisch, N = nematisch.

allgemeine Arbeitsvorschrift und Tabelle 2). Die Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen.

Tabelle 2. Schmelzpunkte (Fp) und Klärpunkte (T_c) der Azoxybenzole (1b)–(10b).

| Verb. | n | Fp [°C] | T _c [°C] |
|-------|----|-----------|-----------------------|
| (1b) | 1 | 82–84 | 80 |
| (2b) | 2 | 79 | 101.5 |
| (3b) | 3 | 68 | 82 |
| (4b) | 4 | 66 | 92.5 |
| (5b) | 5 | 59–61 | 88 |
| (6b) | 6 | 57 | 93 |
| (7b) | 7 | 53 | 91 |
| (8b) | 8 | 54 | 93 |
| (9b) | 9 | 63–65 | 91 |
| (10b) | 10 | 63 | 92 |

Die Klärpunkte von (1b)–(10b) sind denen der unsubstituierten Analogen sehr ähnlich^[8].

Die statischen Dielektrizitätskonstanten einiger typischer Verbindungen^[9] wurden bei 1592 Hz gemessen. Bei 50 °C hat (6a) eine dielektrische Anisotropie von 0.14 ($\epsilon_{||} = 3.50$, $\epsilon_{\perp} = 3.36$). Beim entsprechenden Azoxybenzol (6b) (60 °C) wird ein Wert von –0.17 gefunden ($\epsilon_{||} = 3.52$, $\epsilon_{\perp} = 3.69$). Der Ersatz der Butylgruppe in (6a) durch eine Cyangruppe führt zur erwarteten starken Erhöhung der dielektrischen Anisotropie; bei (16a) (105 °C) beträgt sie 10.8 ($\epsilon_{||} = 16.9$, $\epsilon_{\perp} = 6.1$).

5-Äthoxy-2-(4-butylphenyl-NNO-azoxy)phenol (2b) aus (2a)

2.0 g (0.007 mol) (2a) werden in 90 ml Acetonitril und 20 ml Äthanol gelöst und mit 5 g NaHCO₃ und danach mit 20 ml 30proz. H₂O₂ versetzt. Die Mischung wird auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt, auf Raumtemperatur abgekühlt und nach 30 min filtriert, um NaHCO₃ zu entfernen. Das Filtrat wird

auf –20 °C gekühlt und wiederum filtriert; der Rückstand [(2b)] wird aus Acetonitril umkristallisiert. Ausbeute 1.2 g (57%) (2b).

Eingegangen am 25. Februar 1974 [Z 14]

[1] I. Teucher, C. M. Paleos u. M. M. Labes, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 11, 187 (1970).

[2] E. O. Woolfolk, E. Donaldson u. M. Payne, J. Org. Chem. 27, 2653 (1962).

[3] Wir danken Herrn P. W. Janssen für die Darstellung dieser Verbindungen.

[4] Wir danken Herrn H. M. van den Bogaert und Herrn C. H. van Hastenberg für die Aufnahme und die Interpretation der IR- und NMR-Spektren.

[5] R. Steinsträßer u. L. Pohl, Z. Naturforsch. 26b, 577 (1971).

[6] V. I. Minkin, O. A. Osipov u. Yu. A. Zhdanov: Dipole Moments in Organic Chemistry. Plenum Press, New York 1970, S. 258.

[7] W. H. de Jeu u. J. van der Veen, Philips Res. Rep. 27, 172 (1972).

[8] R. Steinsträßer u. L. Pohl, Tetrahedron Lett. 1971, 1921.

[9] W. H. de Jeu u. Th. W. Lathouwers, unveröffentlichte Ergebnisse.

Rb₄P₆, ein Phosphid mit planaren Phosphor-Sechsringen^[1]

Von Walter Schmettow, Annegret Lipka und Hans Georg von Schnering^[*]

Bei der Umsetzung von Rubidium mit rotem Phosphor (Solidex-Ampulle; Rb:P = 1:2.5; 450 °C; 48 h; Zusatz weniger Milligramm Schwefel^[2]) erhielten wir Rb₄P₆ als kompakte, schwarze Substanz neben etwa der gleichen Menge eines anderen roten Phosphids, welches noch näher untersucht wird. Tetrarubidiumhexaphosphid wird an der Luft augenblicklich hydrolysiert, wobei neben Monophosphan zunächst ein hellgelbes, höheres Phosphan entsteht, das sich während einiger Stunden dunkelbraun bis schwarz verfärbt.

Im Zusammenhang mit der Struktur ist die Feststellung wichtig, daß die Verbindung keinen Schwefel enthält. Rb₄P₆ kristallisiert orthorhombisch in Fmmm mit a = 9.641 (1), b = 14.629 (3) und c = 9.009 (1) Å (Guinier-Simon-Aufnahmen^[3]); Z = 4. Die Atome besetzen folgende Positionen [x; y; z]: Rb(1) in 8g [0.2818; 0; 0], Rb(2) in 8f [1/4; 1/4; 1/4], P(1) in 8h [0; 0.1483; 0] und P(2) in 16m [0; 0.0734; 0.2053]. Für 497 Reflexe ist R = 0.065 und R' = 0.097 (Zweikreisdiffraktometerdaten; Ag-Kα; Lösung mit direkten Methoden^[4]).

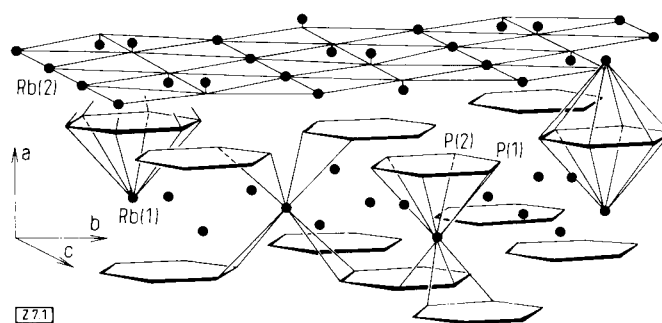


Abb. 1. Rb₄P₆-Struktur (Rb = schwarze Punkte; P an den Eckpunkten der Sechsecke). Das Herausrücken von Rb(1) aus der Rubidiumschiebt (oben) sowie dessen Zugehörigkeit zu hexagonal-bipyramidalen Rb₂P₆-Einheiten ist angedeutet.

Die Struktur läßt sich vom AlB₂-Typ herleiten, indem aus den Bor-Netzen jedes vierte Atom geordnet entfernt wird. Es resultiert eine Überstruktur, in der längs [011] und [01̄1]

[*] Prof. Dr. H. G. von Schnering, Dipl.-Chem. W. Schmettow und Dipl.-Chem. A. Lipka
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
44 Münster, Gievenbecker Weg 9