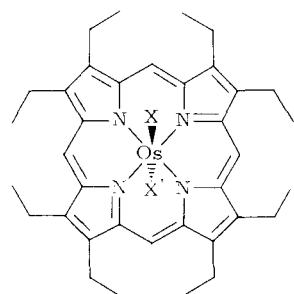


# Octaäthylporphinatodioxosmium(VI): eine extreme Metall-Oxidationszahl im Porphin-System<sup>[\*\*]</sup>

Von Johann Walter Buchler und Paul David Smith<sup>[\*]</sup>

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



Verb.	Os <sup>n</sup>	X	X'
(1)	Os <sup>II</sup>	CO	py
(2)	Os <sup>VI</sup>	O	O
(3)	Os <sup>IV</sup>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>
(4)	Os <sup>II</sup>	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 <sup>1</sup>H-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  $825 \text{ cm}^{-1}$  (*trans*-[OsO<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>:  $837 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[4]</sup>). (2) zersetzt sich oberhalb 150 °C. Daher ist kein Massenspektrum erhältlich. Sechswertige Metalle im Porphin-System waren bisher nicht bekannt<sup>[5,6]</sup>.

Durch SnCl<sub>2</sub> in Methanol wird (2) zum orangefarbenen Os<sup>IV</sup>-Derivat (3) reduziert<sup>[3]</sup>. Schließlich liefert die Reduktion von (3) mit Natriumdithionit in Pyridin ebenso wie die photolytische Decarbonylierung von (1) in Pyridin das Os<sup>II</sup>-Derivat (4)<sup>[3]</sup>.

Das Os<sup>II</sup>IV<sup>VI</sup>-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<sup>[6,7]</sup>.

## Octaäthylporphinatodioxosmium(VI) (2)

In einem 50-ml-Weithals-Erlenmeyerkolben wird eine Lösung von 200 mg (0.24 mmol) (1) in 15 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit 15 ml CH<sub>3</sub>OH und dann tropfenweise mit 2.5 ml 30proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> versetzt. Nach 1 h Stehen bei 20 °C wird die Mischung 3 h auf 60 °C erwärmt. Nach Entweichen des CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 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.

CH<sub>3</sub>OH gewaschen werden. Bei der Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Aktiv.-Stufe III) wird mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nur eine olivgrüne Zone von (2) eluiert. (2) wird aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH kristallisiert und bei 50 °C/10<sup>-3</sup> 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 CHCl<sub>3</sub> 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).

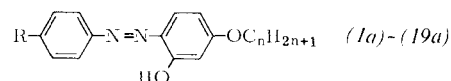
[6] J. W. Buchler, L. Puppe, K. Rohbock u. H. H. Schneehage, Chem. Ber. 106, 2710 (1973).

[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

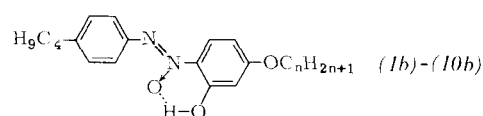
Von Jan van der Veen und Theodorus C. J. M. Hegge<sup>[\*]</sup>

Einige flüssig-kristalline Salicylidaniline sind bekannt<sup>[1]</sup>. 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)<sup>[2]</sup> (Tabelle 1).

NMR- und IR-Spektren<sup>[4]</sup> 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<sup>[5]</sup>. Dies könnte auf der Bildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke beruhen, die zur Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen führt<sup>[6]</sup>. 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  $T_c$ <sup>[7]</sup> 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)