

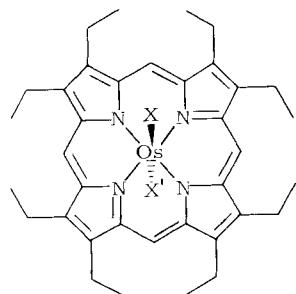
- [2] D. E. Fornwalt, U. S. At. Energy Comm., *TM-696*, 7 (1961).
 [3] P. Bailey, Thesis, Bristol 1952, zit. nach H. D. Megaw, *Acta Crystallogr.* 7, 187 (1954).
 [4] G. Blasse, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 326, 44 (1963).
 [5] F. Jellinek, *Ark. Kemi* 20, 447 (1963).
 [6] G. Meyer u. R. Hoppe, noch unveröffentlicht.
 [7] W. Rüdorff, G. Walter u. J. Stadler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 297, 1 (1958).
 [8] R. Hoppe, *Angew. Chem.* 78, 52 (1966); 82, 7 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 95 (1966); 9, 25 (1970); *Advan. Fluorine Chem.* 6, 387 (1970).

Distickstoff(octaäthylporphinato)tetrahydrofuranosmium(II): ein stickstoff-tragendes Metallporphin^{**}

Von Johann Walter Buchler und Paul David Smith[†]

Eisen(II)-Porphine sind zur Bindung verschiedener kleiner Moleküle (z. B. O₂, CO, NO, CH₃NC) befähigt^[1]. Bisher ist jedoch nur ein einziger N₂-Komplex, nämlich Distickstoff(protoporphyrin-IX-diäthylesterato)pyridineisen(II), erwähnt worden^[2]. Bildung und chemisches Verhalten dieser Verbindung sind nach unserer Kenntnis^[3] recht überraschend im Hinblick auf die allgemein anerkannten Experimentalbefunde in der Koordinationschemie der Distickstoffkomplexe. Daher erscheint die Darstellung sowie chemische Charakterisierung weiterer Porphinatometall-Distickstoff-Komplexe – nicht zuletzt unter dem Aspekt der durch Hämoglobin bewirkten Sauerstoffaufnahme aus der N₂-haltigen Atemluft – wünschenswert.

Das erst kürzlich beschriebene Carbonyl(octaäthylporphinato)tetrahydrofuranosmium(II) (1)^[4] hat eine relativ niedrige IR-Wellenzahl der Carbonyl-Streckschwingung ($\tilde{\nu} = 1897$ cm⁻¹). Somit ist nach einer Regel von *Chat*^[5] die Existenz des isosteren Distickstoff-Derivates zu erwarten.



Verb.	Os ^{II}	X	X'
(1)	Os ^{II}	CO	THF
(2)	Os ^{VII}	O	O
(3)	Os ^{II}	N ₂	THF
(4)	Os ^{IV}	OCH ₃	OCH ₃
(5)	Os ^{II}	py	py
(6)	Os ^{II}	THF	THF

Gibt man zur unter N₂ siedenden Lösung von 0.13 mmol Octaäthylporphinatodioxoosmium(vi) (2)^[6] in 20 ml Tetrahydrofuran (THF) einen Tropfen Hydrazinhydrat, so schlägt ihre Farbe innerhalb 1 min von olivgrün nach rotviolett um ($\lambda_{\max} = 525$ nm).

[*] 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 von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

498 und 391 nm). Abkühlen und Abziehen der flüchtigen Komponenten unter verminderter Druck bei 20°C ergibt einen kristallinen, tiefvioletten Rückstand. IR-Spektrum [Abb. 1; $\nu(N_2) = 2030$ cm⁻¹ (KBr)] und Elementaranalyse weisen ihn als das gesuchte Distickstoff(octaäthylporphinato)tetrahydrofuranosmium(II) (3) aus. Ebenso wie [Os(NH₃)₅N₂]Br₂ [$\nu(N_2) = 2028$ cm⁻¹^[7]] ist (3) im festen Zustand an Luft einige Zeit haltbar, aber thermolabil und in Lösung sehr lufstempfindlich.

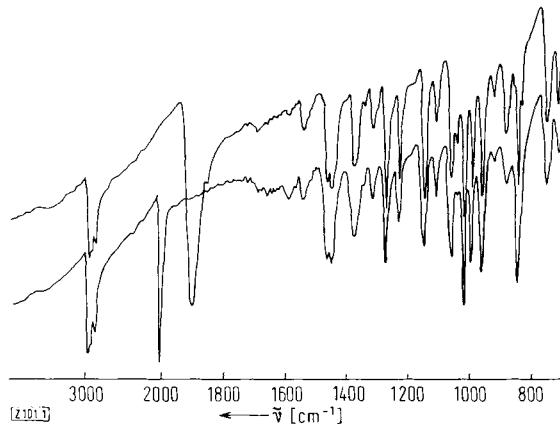


Abb. 1. Vergleich der IR-Spektren von Carbonyl- (1) und Distickstoff(octaäthylporphinato)tetrahydrofuranosmium(II) (3) (untere Spur): Perkin-Elmer 157, KBr.

(3) spaltet beim Erhitzen zwischen 50 und 180°C N₂ und THF ab. Dies zeigen die thermogravimetrische^[8] und IR-spektroskopische Untersuchung der zurückbleibenden festen Phase sowie die massenspektrometrische und gaschromatographische Analyse der so erzeugten Gasphase.

(3) zeigt bei 20°C in THF folgende Reaktionen: 1. Durch Autoxidation bildet sich größtenteils (2) zurück, in Gegenwart von CH₃OH entsteht das Methoxid (4)^[6]. – 2. Einleiten von CO liefert den Carbonylkomplex (1). – 3. Einwirkung von Pyridin gibt den Komplex (5)^[6] unter Verdrängung des THF- und des N₂-Liganden; in (1) hingegen substituiert Pyridin bei 20°C nur den THF-Liganden^[4].

Reduziert man den Dioxokomplex (2) unter Argon mit Diisobutylaluminiumhydrid in THF, so entsteht zunächst eine rote Lösung ($\lambda_{\max} \approx 510$ nm). Das darin vermutete Solvat (6) geht unter N₂ langsam in (3) über. (3) kann in dieser Lösung entsprechend den vorher genannten Reaktionen in (1), (4) oder (5) umgewandelt werden.

Eingegangen am 17. Mai.
in veränderter Form am 26. August 1974 [Z 101]

[1] E. Antonini u. M. Brunori: *Hemoglobin and myoglobin in their reaction with ligands*. North Holland, Amsterdam 1971.

[2] S. McCoy u. W. S. Caughey, *Biochemistry* 9, 2387 (1970).

[3] W. S. Caughey, persönliche Mitteilung. – Wir danken Herrn Professor Caughey für die Übermittlung unpublizierter Befunde.

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

[5] J. Chat, J. R. Dilworth u. G. J. Leigh, *Chem. Commun.* 1969, 687.

[6] J. W. Buchler u. P. D. Smith, *Angew. Chem.* 86, 378 (1974); *Angew. Chem. internat. Edit.* 13, 341 (1974).

[7] A. D. Allen u. J. R. Stevens, *Chem. Commun.* 1967, 1147.

[8] Für die thermogravimetrische Analyse danken wir der BASF (Hauptlaboratorium), Ludwigshafen.